

氯丁橡胶防焦剂 CR-X 的应用试验

牟延亭 张大山

(沈阳第三橡胶厂 110025)

摘要 以不同用量的防焦剂 CR-X 在航空刹车轮胎胶料中进行试验。结果表明,随着 CR-X 用量的增大,胶料的焦烧时间相应延长,对硫化胶的物理性能无不良影响。综合混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能,防焦剂 CR-X 用量以 0.6 份为宜。

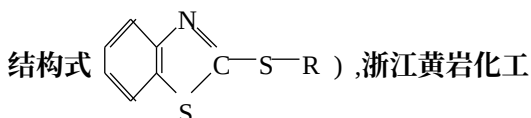
关键词 CR, 防焦剂, 航空刹车轮胎, 焦烧

为了提高航空刹车轮胎的耐热、耐油和耐臭氧老化性能,胎面胶采用 NBR 和 CR 并用,采用金属氧化物硫化的有效硫化体系,使其在硫化过程中生成离解能较大的醚式键、碳—碳键和单硫键,以提高胶料的耐热性。使用 CR 的胶料在加工过程中易焦烧,特别是在夏天,挤出过程中更易焦烧。硫黄调节型 CR 因分子链中含少量的多硫键,在存放和运输过程中受光和热等能量激发易断裂生成自由基,如果受潮或湿度太大,会使焦烧时间变短,胶料易焦烧;而采用非硫黄硫化体系时,使用防焦剂 CTP 不起作用。因此为了改善含 CR 胶料的焦烧性能,除了严格控制 CR 的存放时间、防止受潮、控制混炼温度外,还应选择适宜的防焦剂。本文介绍防焦剂 CR-X 的应用试验情况。

1 实验

1.1 主要原材料

防焦剂 CR-X(噻唑类促进剂的衍生物,



作者简介 牟延亭,男,55岁。高级工程师。1966年毕业于山东化工学院(现青岛化工学院)橡胶工艺专业。现任厂副总工程师、研究所所长。曾获化工部科技进步三等奖、沈阳市科技进步一等奖等多项奖励。在《特种橡胶制品》等刊物上发表论文 27 篇。

厂产品;CR,四川长寿化工厂产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

NBR 50;CR 50;氧化锌 5.0;硬脂酸 3.0;氧化镁 4.0;防老剂 2.0;炭黑和白炭黑 65.0;软化剂 23.0;促进剂 1.0;防焦剂 变量。

1.3 胶料制备

胶料在 $\Phi 150$ 开炼机上进行混炼,前辊温度为 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$,后辊温度为 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

混炼工艺为: NBR 塑炼胶 $\xrightarrow[\text{走刀 } 3 \sim 4 \text{ 次}]{2 \text{ min}}$
CR $\xrightarrow[\text{走刀 } 3 \sim 4 \text{ 次}]{3 \text{ min}}$ 小料、白炭黑 $\xrightarrow[\text{走刀 } 3 \sim 4 \text{ 次}]{5 \text{ min}}$ 炭
黑、软化剂 $\xrightarrow[\text{走刀 } 6 \text{ 次}]{10 \text{ min}}$ 促进剂、硫化剂、防焦
剂 $\xrightarrow[\text{走刀 } 6 \text{ 次以上}]{3 \text{ min}}$ 下片。

1.4 性能测试

混炼胶的硫化特性用孟山都 R-100S 硫化仪进行测定,硫化胶的物理性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 防焦剂 CR-X 应用试验

防焦剂 CR-X 和 XU 的理化分析试验结果见表 1。

将 CR-X 防焦剂使用不同用量进行试验,试验结果见表 2。从表 2 可以看出,随着

表 1 防焦剂 CR-X 和 XU 的理化分析试验结果

项 目	CR-X	XU	CR-X 企标
外观	淡黄色粉末	乳白色粉末	淡黄色粉末
熔点/ °C	116.9	115	100~125
灰分质量			
分数/ %	0.27	1.68	≤0.3
60 目筛余物质			
量分数/ %	0	0.006 9	0

CR-X 用量的增大,胶料的焦烧时间相应延长,变形减小,300 %定伸应力有增大的趋势,而 t_{90} 、拉伸强度、扯断伸长率和老化性能等相差不大。综合物理性能和混炼胶的硫化性能,防焦剂 CR-X 用量以 0.6 份为宜。

2.2 防焦剂 CR-X 与 XU 对比试验

在上述配方中,使用防焦剂 CR-X 和 XU

表 2 不同用量防焦剂 CR-X 的性能对比

性 能	配 方 号									
	C ₀		C ₁		C ₂		C ₃		C ₄	
CR-X 用量/ 份	0		0.5		0.6		0.8		1.0	
混炼胶性能(120 °Q)										
t_5 / min	43.0		45.0		46.5		48.0		48.0	
硫化仪数据(143 °Q)										
M_L / (N·m)	6.0		6.0		7.0		7.0		6.5	
M_H / (N·m)	29.0		32.5		35.0		34.0		35.0	
t_{51} / min	8.5		8.5		11.0		11.0		11.0	
t_{90} / min	33.5		32.5		33.5		31.5		31.0	
硫化时间(143 °Q)/ min	40	50	40	50	40	50	40	50	40	50
拉伸强度/ MPa	15.0	15.1	15.9	16.0	15.5	16.0	14.5	14.7	15.1	15.3
扯断伸长率/ %	620	600	600	610	580	590	580	570	570	565
邵尔 A 型硬度/ 度	63	64	64	65	65	65	64	64	64	65
扯断永久变形/ %	22	20	20	20	16	16	14	13	14	12
300 %定伸应力/ MPa	6.2	6.6	7.5	7.6	7.8	8.0	7.9	7.7	8.0	8.2
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	70	66	69	67	65	63	58	59	62	58
回弹值/ %	40	41	41	40	42	41	42	40	41	42
100 °C×48 h 老化后										
扯断伸长率变化率/ %	- 21	- 16	- 23	- 21	- 15	- 15	- 20	- 19	- 22	- 23
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	66	64	64	62	59	61	55	54	60	56

各 0.6 份与不加防焦剂的原配方 C₀ 进行对比试验,试验结果见表 3。从表 3 可以看出,使用防焦剂 CR-X 的胶料,焦烧时间较长,物理性能和老化性能也明显优于其它配方。究其原因,防焦剂 CR-X 是由有机金属离子和含  N—S— 的有机化合物化合而成的,呈酸性,可推迟交联反应的发生,延迟硫化;在温度较低时,防焦剂 CR-X 与促进剂反应,可生成中间络合物,降低促进剂的浓度,起到防

止焦烧的作用,在硫化温度下中间络合物分解,分解物对胶料的物理性能无不良影响。

3 结语

使用硫黄调节型 CR 的混炼胶,工艺性能较差,挤出过程中易焦烧,配用 CR 防焦剂 CR-X 后,对胶料的物理性能无不良影响,焦烧时间明显延长,防止了胶料加工过程中的焦烧现象,并可提高经济效益。防焦剂 CR-X 是可以推广使用的新型橡胶助剂。

表 3 不同防焦剂的试验结果对比

性 能	配 方 号					
	C ₀		C ₅		C ₆	
CR-X 用量/ 份	0		0		0.6	
XU 用量/ 份	0		0.6		0	
混炼胶性能(120 °Q						
t ₅ / min	16.5		17.5		21.0	
硫化仪数据(143 °Q						
M _L / (N ·m)	5.5		5.0		5.0	
M _H / (N ·m)	31.0		30.0		30.0	
t _{sl} / min	5.0		6.0		7.0	
t ₉₀ / min	25.0		25.0		24.5	
硫化时间(143 °Q/ min	40	50	40	50	40	50
拉伸强度/ MPa	10.0	10.2	10.8	10.3	11.8	11.0
扯断伸长率/ %	415	420	435	415	480	460
邵尔 A 型硬度/ 度	58	59	59	59	59	59
300 %定伸应力/ MPa	7.0	7.5	7.2	7.9	7.1	7.8
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	40	39	41	39	46	45
回弹值/ %	43.8	42.8	42.8	43.3	44.5	44.0
100 °C×48 h 老化后						
扯断伸长率变化率/ %	- 17	- 14	- 14	- 15	- 15	- 14
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	40	38	38	36	45	44

注:所用 CR 与表 2 用 CR 为不同批次。

收稿日期 1997-03-09

我国硫化机首次出口欧美

6 月 18 日,福建三明双轮化工机械有限公司为世界著名轮胎制造商——美国固特异轮胎制造有限公司生产的 9 台硫化机已顺利运抵固特异在澳大利亚、德国、新西兰的子公司。据悉,这是我国制造的硫化机首次出口欧美国家。

硫化机是制造轮胎的主要设备。三明双轮化工机械有限公司的前身三明化机厂曾制造出了我国第 1 台硫化机和首批双模外胎硫化机,结束了我国多年硫化机依赖进口的历史。多年来,国产硫化机在立足国内市场的同时,努力争取出口,但一直未能跻身发达国家市场。1995 年,美国固特异轮胎制造有限公司派专家到中国求购设备。专家们先后实地考察了包括三明双轮公司在内的中国 4 家

硫化机生产企业,几经分析,最终选定三明公司,并于 1996 年元月签定了订购 9 台硫化机的合同。三明公司接到订单后,积极组织力量,全力攻关,于今年 5 月生产出外商订购的 Φ1 170 mm B 型外胎定型硫化机。经固特异公司代表验货,完全符合要求。

据了解,此次在国内同行中率先将产品出口到发达国家的三明双轮公司,目前产品占有国内 30 %以上的市场,并出口到印度尼西亚、马来西亚、泰国等地。仅今年前 5 个月,他们就承接出口合同 7 000 余万元。前不久,法国米其林及日本普利司通也慕名而来与三明公司交流技术和订货。而生产同类产品并具有雄厚实力的竞争对手——日本三菱公司也提出了订货要求。

(摘自《中国化工报》,1997-07-03)