

几种配合剂对环氧化天然橡胶性能的影响

罗东山 林红旗 刘忠善 王迪珍

(华南理工大学高分子系 510641)

摘要 研究了氢氧化镁、氧化锌及硬脂酸对环氧化天然橡胶(ENR)硫化特性、硫化胶的力学性能及老化性能的影响。结果表明:加入2份氢氧化镁可有效地提高 ENR 的硫化速度、拉伸强度和抗热氧化性能;氧化锌和硬脂酸对硫化胶网络的完善是不可缺少的。用差示扫描量热法(DSC)比较了几种防老剂(防老剂 D,H,WSP,MB,4010,SP)在 ENR 中的防护效果。结果表明防老剂 D 的效果最好。以防老剂 D 与防老剂 MB 并用,加入2份氢氧化镁、2份硬脂酸和5份氧化锌,不仅可缩短硫化时间,而且可大幅度提高硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和老化系数。

关键词 环氧化天然橡胶,硫化特性,氢氧化镁,氧化锌,硬脂酸,防老剂

由天然橡胶(NR)与过氧酸反应制得的环氧化天然橡胶(ENR),由于环氧化反应是立体有向反应,使 NR 中的顺式结构保留下来,从而保持了 NR 优良的弹性。另一方面,环氧化的结果,增加了 NR 分子的极性,加大了分子间的作用力,使 ENR 具有某些合成橡胶优良的耐溶剂性、耐透气性、抗湿滑性能以及与纤维的粘合性能。因此,ENR 问世,便受到了广泛的重视。

考虑到低硫交联键老化时较少生成含硫酸的基团,从而减少环氧基团的开环,因此,在 ENR 硫化时常采用有效或半有效硫化体系。在配合体系中,加入少量的碱(碳酸钠),可达到促进硫化和提高 ENR 老化性能的目的。本文研究了弱碱氢氧化镁及常用硫化活性剂氧化锌和硬脂酸对 ENR 性能的影响,并比较了几种防老剂对 ENR 的防护效果。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR-40,广东湛江热带作物研究所提供;白炭黑,江西南昌南吉化工厂产品;氢氧化镁,化学纯;其余为工业级产品。

1.2 基本配方

ENR-40 100;促进剂 TMTD 1.2;促进剂 NOBS 1.8;硫黄 0.3;白炭黑 40;偶联剂 Si-69 2;防老剂 MB 0.4。配方中的其它组分在文中另行注明。

1.3 试验设备

混炼在6英寸开炼机上进行。硫化时间用国产Ⅱ型圆盘式振荡硫化仪测得的 t_{90} 确定。试片在25t 平板硫化机上硫化,硫化温度为150℃。

1.4 性能测试

力学性能按 GB 528—82方法测试,试片宽度为6mm。DSC 图谱用杜邦 1090B 热分析仪测定,气体流速为30mL·min⁻¹,升温速率为10℃·min⁻¹,试样质量为(10±0.5)mg。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化镁对 ENR 硫化特性、硫化胶的力学性能及老化性能的影响

表1列出了氢氧化镁用量对 ENR 硫化过程中焦烧时间(t_{10})及正硫化时间(t_{90})的影响。当氢氧化镁用量达2份时,焦烧时间及正硫化时间均缩短,硫化胶的物理机械性能明显改善。经100℃热空气老化48h后,拉伸强

表1 氢氧化镁用量对 ENR 性能的影响

性 能	氢氧化镁用量,份				
	0	0.5	1	2	3
硫化仪数据					
t_{10}, min	9	9	9	6.5	4
t_{90}, min	16	16	15	11	6
100%定伸应力, MPa	2.5	2.1	2.0	2.0	2.2
300%定伸应力, MPa	10	8.8	8.7	8.2	8.2
拉伸强度, MPa	21.2	22.0	22.4	25.6	25.1
扯断伸长率, %	500	500	540	580	520
扯断永久变形, %	11	11	11	8	8
邵尔 A 型硬度, 度	57	60	65	65	68
100°C×48h 老化后					
拉伸强度保持率, %	65	84	94	101	95
扯断伸长率保持率, %	60	68	77	80	80

注: 胶料中还加有5份氧化锌、2份硬脂酸和0.5份防老剂D。

度及扯断伸长率保持率均提高。

从表1可以看出, 加入氢氧化镁的硫化胶, 其定伸应力略有下降。这可能是因为未加氢氧化镁的胶料硫化时有一部分因环氧基团的作用而形成分子间的短交联, 这种相当于老化的交联结构在橡胶低变形时抵制了外力的作用, 定伸应力较大; 而在大变形时则阻碍橡胶分子的定向或在试样未断裂时已破坏, 因而拉伸强度降低。

适量的氢氧化镁中和了 ENR 生产过程中残留的酸, 抑制了 ENR 在老化过程中因酸使环氧基开环而形成的交联键, 使硫化胶的结构保持在较稳定的状态, 因而提高了抗热氧老化的能力。

2.2 硬脂酸对 ENR 硫化特性和硫化胶的力学性能及老化性能的影响

硬脂酸在硫化体系中起着活化剂并使氧化锌生成可溶性盐的作用。在天然橡胶及通用合成橡胶中硬脂酸是必不可少的组分。本文研究了白炭黑填充的 ENR 体系中硬脂酸的必需用量, 结果如表2所示。

由表2可见, 硬脂酸对 ENR 硫化胶网络的完善是必不可少的。未加硬脂酸的硫化胶比加入0.5份硬脂酸的硫化胶拉伸强度低4.4MPa, 扯断伸长率也较低。未加硬脂酸的

表2 硬脂酸用量对 ENR 性能的影响

性 能	硬脂酸用量,份				
	0	0.5	1	1.5	2
硫化仪数据					
t_{10}, min	7.5	6.5	5.5	6.0	6.5
t_{90}, min	13	11	10	10	11
100%定伸应力, MPa	1.95	1.82	1.77	1.70	1.73
300%定伸应力, MPa	10.0	7.2	7.4	7.5	7.4
拉伸强度, MPa	12.6	17.0	19.8	25.2	25.5
扯断伸长率, %	380	480	500	520	580
扯断永久变形, %	2	6	8	7	8
邵尔 A 型硬度, 度	68	66	66	66	65
100°C×48h 老化后					
拉伸强度保持率, %	109	112	90	92	101
扯断伸长率保持率, %	84	75	70	72	80

注: 胶料中还加有5份氧化锌、2份氢氧化镁和0.5份防老剂D。

硫化胶经100°C×48h 老化后, 其拉伸强度和扯断伸长率保持率较高, 这可能是由于未加硬脂酸或硬脂酸用量不足时, 硫化过程进展较慢, 导致老化时橡胶的硫化交联与老化过程的结构化同时进行的缘故。硬脂酸用量达到1.5份以后, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率均达到较高的数值。

2.3 氧化锌对 ENR 硫化特性和硫化胶的力学性能及老化性能的影响

表3列出了氧化锌用量对 ENR 硫化特性、硫化胶的力学性能及热氧老化性能的影响。

表3 氧化锌用量对 ENR 性能的影响

性 能	氧化锌用量,份				
	0	1	2	3	5
硫化仪数据					
t_{10}, min	12	7	6.5	6.5	6.5
t_{90}, min	18	13	13	12	11
100%定伸应力, MPa	2.40	2.00	1.75	1.75	1.73
300%定伸应力, MPa	5.6	6.7	7.6	7.5	7.4
拉伸强度, MPa	8.6	25.4	24.2	26.7	25.5
扯断伸长率, %	620	600	600	600	580
扯断永久变形, %	6	12	12	12	10
100°C×48h 老化后					
拉伸强度保持率, %	57	90	94	96	101
扯断伸长率保持率, %	87	77	72	77	80

注: 胶料中还加有2份硬脂酸、2份氢氧化镁和0.5份防老剂D。

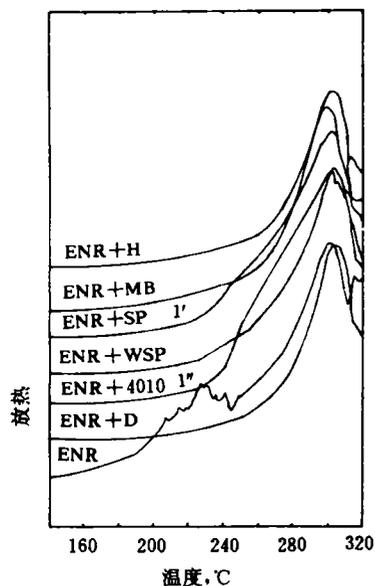
响。由表3可见,加入1份氧化锌后,胶料 t_{10} 及 t_{90} 均明显缩短,拉伸强度及老化后的拉伸强度保持率较高。

2.4 ENR 防老剂的选择

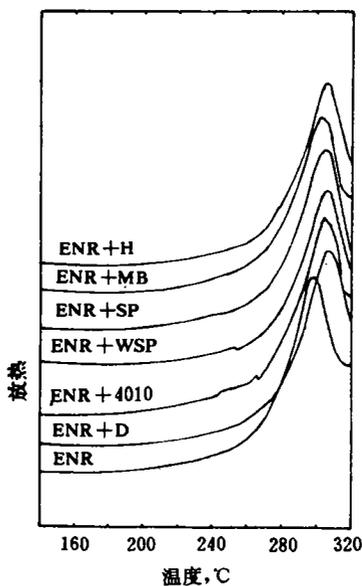
附图示出了不含防老剂和含不同防老剂的 ENR 在空气及氮气中的 DSC 图谱。在空气中,DSC 图谱上除含防老剂 SP 和4010的体系以外,其它防老剂体系的处于较低温度

的峰消失,而含防老剂 SP 及4010的体系,这个峰也移向了高温,如附图(a)中1'及1''所示。此外,不论在空气中还是氮气中,在未加防老剂的 ENR 体系中峰所对应的温度均较低。在氮气中这几种防老剂的放热峰所对应的温度高低顺序如下:

防老剂 D>WSP>H>4010>无防老剂。



(a)空气中



(b)氮气中

附图 防老剂对 ENR 的 DSC 图谱的影响(防老剂用量均为1份)

将这几种防老剂加入到橡胶中,其余按基本配方(氧化锌 5,硬脂酸 2)制得的硫化胶的老化性能如表4所示。

表4 几种防老剂对 ENR 老化性能的影响

项 目	防老剂品种			
	4010	H	WSP	D
拉伸强度保持率,%	62	69	76	80
扯断伸长率保持率,%	49	54	58	60

注:老化条件为100 C×48h。

将防老剂 D 与 MB 并用,并加入2份氢氧化镁、5份氧化锌和2份硬脂酸可获得较高老化性能(如表1所示)。

3 结论

(1)在 ENR 中加入适量氢氧化镁可以缩短硫化时间,提高拉伸强度,并改善抗老化性能。

(2)硬脂酸与氧化锌有助于完善硫化胶的网络结构。

(3)用差示扫描量热法可以快捷地选择防老剂品种。在所研究的几种防老剂中,防老剂 D 效果最好。防老剂 D 与防老剂 MB 并用,加入2份氢氧化镁,可使 ENR 硫化胶在 100 C 的热空气中保持较稳定的结构。

收稿日期 1994-11-15

(下转第337页)

率约为3.0%—5.6%。

3.6 混炼胶的贮存稳定性

对 AR-100型 ACM 最常用的皂/硫黄硫化体系混炼胶进行了贮存稳定性试验。试验气候为成都市5—8月份室温。每隔一周测定一次胶料的塑性值(压缩温度为100 C)。试验结果列于表7。

从表7可以看出,混炼胶具有较长的贮存期,在一般气候条件下,混炼胶贮存两个月基本上是安全的。

4 结论

(1)AR-100型 ACM 具有优异的耐热、耐油性能和较好的物理机械性能。

(2)该胶可用多种硫化体系硫化,这与氯橡胶、氯醇橡胶等共混的“共硫化”创造了条件。

表7 混炼胶贮存稳定性

时间, W	威氏塑性值	贮存后回炼威氏塑性值
0	0.498	—
2	0.490	—
4	0.487	—
6	0.451	0.492
8	0.431	0.461
10	0.398	0.447
12	0.356	0.424
13	0.281	0.305
14	0.258	0.268

基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 BLE 2.0;硬脂酸钠 6.0;硬脂酸钾 0.5;硫黄 0.5;HAF 40;喷雾炭黑 25。

(3)全部用国产助剂即可达到良好的物理机械性能,具有较高的实际应用价值。

(4)皂/硫黄硫化体系的混炼胶具有良好的贮存稳定性。

收稿日期 1995-01-10

(上接第329页)

Influence of Some Compounding Ingredients on Property of ENR Vulcanizate

Luo Dongshan, Lin Hongqi, Liu Zhongshan and Wang Dizhen

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The influence of magnesium hydroxide, zinc oxide and stearic acid on vulcanization behavior, mechanical properties and aging properties of ENR was investigated. The result showed that the curing rate, tensile strength, and thermal and oxidative aging resistance of ENR compound increased significantly by addition of 2 parts of magnesium hydroxide; zinc oxide and stearic acid were essential to develop a perfect network. The effect of some antioxidants was compared in ENR compounds with DSC. The best result was obtained with antioxidant D. The vulcanizing time decreased, and the tensile strength, the elongation at break and the aging coefficient of the vulcanizate increased when antioxidant D in combination with MB, 2 parts of magnesium hydroxide, 2 parts of stearic acid and 5 parts of zinc oxide were used in ENR compound.

Keywords ENR, vulcanization behavior, magnesium hydroxide, zinc oxide, stearic acid, antioxidant