

硫化剂 DL-268 在 NR/SBR 胶料中的应用

庞 俊

(双喜轮胎工业股份有限公司 技术处, 山西 太原 030006)

摘要: 研究了硫化剂 DL-268 对 NR/SBR 胶料各项性能的影响。试验结果表明, 在 NR/SBR 胶料中加入 2 份硫化剂 DL-268, 可改进抗硫化返原性, 提高硫化胶在热氧老化或过硫化状态下的物理性能及胶-帘线之间的粘合力, 降低硫化胶的疲劳温升。所得结果与所选择的试验配方构成有关。

关键词: 硫化剂; 硫化返原; 正硫化; 过硫化; 粘合力; 生热

中图分类号: T Q330. 38⁺5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)02-0090-04

硫化剂 DL-268 是山西省化工研究所研制生产的产品, 是一种多功能硫化剂, 属于酰亚胺类化合物, 我们对其进行了理化分析和性能测试。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 烟胶片, 泰国产品; SBR, 牌号 SBR1500, 兰州化学工业公司产品; 炭黑 N330 和 N660, 天津海豚炭黑厂产品; 硫化剂 DL-268, 山西省化工研究所产品; 其它原材料均为生产常用材料。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

1.3 试验设备与仪器

XK-160 型开炼机, 呼和浩特新生联合机械

厂产品; XLL-250 型橡胶拉力机和生热试验机, 上海化工机械四厂产品; ODR2000 型孟山都振荡圆盘硫化仪, 孟山都公司产品。

1.4 试样制备

按常规在 XK-160 型开炼机上进行塑炼、混炼, 在平板硫化机上硫化。

先将 NR 塑炼至门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 70 左右, 停放 2 h 后进行混炼。

混炼工艺为: NR + SBR $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸和防老剂 $\xrightarrow{3.5\sim 4\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{7\text{ min}}$ 油 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 防焦剂、促进剂和硫黄 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 清理 $\rightarrow$ 下片。

1.5 测试方法

拉伸强度按 GB/T 528—92 测定; 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定; 生热按 GB/T 1687—93 测定; 硫化特性按 GB/T 9869—1997 测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

硫化剂 DL-268 的理化分析结果见表 2。由表 2 可见, 试样的检测结果符合检验标准要求。

2.2 硫化特性

采用 ODR2000 型孟山都振荡圆盘硫化仪对 NR/SBR 胶料进行测试, 试验结果见表 3。由表 3 可见, 加入硫化剂 DL-268 后, 最小转矩 M_L 和最大转矩 M_H 都有不同程度的增大; 正

表 1 试验配方							份
项 目	I 组		II 组		III 组		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
促进剂 DM	0.2	0.2	0	0	1.0	1.0	
促进剂 CZ	0.65	0.65	0.75	0.75	0	0	
促进剂 TMTD	0	0	0	0	0.03	0.03	
硫化剂 DL-268	0	2	0	2	0	2	

注: 基本配方为: NR 95; SBR 5; 活性剂等 10.5; 防老剂 3; 软化剂 5; 硫黄 2.3。

作者简介: 庞俊(1966-), 女, 广西博白人, 双喜轮胎工业股份有限公司工程师, 工学学士, 主要从事轮胎制造工艺管理、原材料性能及配方研究工作。

表 2 硫化剂 DL-268 的理化分析结果			
项 目	实测	指标	试验方法
外观	棕黄色粉末	黄色或棕黄色粉末	目测
灰分质量分			
数	0.003	≤0.005	GB 11409.7—89
加热减量/ %	0.8	≤1.0	GB 11409.7—89
初熔点/ °C	196	≥193	Q/SHY1—1998

硫化时间 t_{90} 也有延迟, 说明硫化剂 DL-268 对 NR/SBR 胶料的硫化略有影响。

$t_{\max-1}$ 和 $t_{\max-2}$ 分别为转矩达到最大值 M_H 后下降 1 和 2 dN·m 所用的时间, 以此评估胶料的抗硫化返原性。试验结果表明, 加入硫化剂 DL-268 后, 各体系均显示出对抗硫化返原性能的改进。按 $t_{\max-1}$ 判断, I 组的改进

表 3 硫化仪测试结果						
项 目	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
137 °C						
M_L / (dN·m)	3.47	5.25	4.09	5.59	4.74	4.78
M_H / (dN·m)	41.41	45.84	43.12	43.31	39.01	46.68
t_{s2} / min	6.30	6.85	7.75	7.90	4.85	5.28
t_{90} / min	19.40	25.02	20.55	22.57	18.78	24.92
160 °C						
M_L / (dN·m)	3.47	5.29	4.22	5.35	4.79	5.08
M_H / (dN·m)	38.04	41.65	39.84	40.16	36.15	41.39
t_{s2} / min	1.82	1.90	1.98	1.97	1.67	1.82
t_{90} / min	5.00	6.02	5.37	6.07	4.55	5.87
$t_{\max-1}$ / min	3.00	7.00	4.17	6.50	2.00	5.50
$t_{\max-2}$ / min	7.00	10.00	9.00	11.00	6.30	13.00

效果最显著, II 和 III 组次之; 按 $t_{\max-2}$ 判断, III 组的改进效果最显著, I 和 II 组次之, 说明硫化剂 DL-268 的抗返原性受硫化体系组分的影响。

2.3 硫化胶的物理性能

选取硫化温度为 137 °C, 采用不同的硫化

时间(30 和 80 min)硫化或经受不同程度的热老化(137 °C× 30 min 硫化胶试样在 120 °C下热空气老化 24 和 48 h), 硫化胶的物理性能测试结果见表 4。可以看出, 加入硫化剂 DL-268 的胶料, 其 300%定伸应力和邵尔 A 型硬度均略有提高。

表 4 硫化胶的物理性能测试结果						
项 目	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
137 °C× 30 min 硫化胶性能						
300%定伸应力/ MPa	12.9	14.0	13.8	14.0	12.4	14.6
拉伸强度/ M Pa	25.5	24.5	26.2	23.6	24.4	23.8
扯断伸长率/ %	508	472	492	476	506	458
邵尔 A 型硬度/ 度	64	67	65	67	62	66
120 °C× 24 h 老化后						
拉伸强度/ M Pa	6.0	7.2	5.3	7.0	8.4	9.2
扯断伸长率/ %	133	145	129	150	130	132
120 °C× 48 h 老化后						
拉伸强度/ M Pa	4.1	5.0	3.9	4.0	5.1	6.8
扯断伸长率/ %	74	93	64	78	83	94
137 °C× 80 min 硫化胶性能						
300%定伸应力/ MPa	13.8	15.6	14.1	14.6	13.0	15.7
拉伸强度/ M Pa	24.5	23.6	24.5	22.0	24.2	20.8
扯断伸长率/ %	489	430	443	429	485	384
邵尔 A 型硬度/ 度	64	68	66	69	63	68

值得注意的是,在低温(137℃)硫化条件下,加入硫化剂DL-268后,硫化胶的扯断伸长率下降,而经受热空气老化后的硫化胶却刚好相反。

拉伸强度的变化亦有明显的规律性。在137℃×30(80)min的条件下硫化,加入硫化剂DL-268的胶料拉伸强度略有下降,而在120℃×24(48)h的条件下老化后的胶料却相反。说明在120℃×24(48)h的条件下热老化后,随着硫化剂DL-268的加入,拉伸性能保持率明显提高。

两种硫化条件下硫化胶的撕裂性能测试结果见表5。

表5 硫化胶的撕裂强度测试结果 kN·m ⁻¹						
项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
137℃×30 min	159	157	161	159	163	148
160℃×40 min	88	136	86	114	93	95
性能变化	-71	-21	-75	-45	-70	-53

由表5可见,在正硫化条件(137℃×30 min)下,加入硫化剂DL-268后,I和II组的撕裂强度基本无变化,II组的撕裂强度降低了15 kN·m⁻¹;在过硫化状态(160℃×40 min)下,无论是否加入硫化剂DL-268,胶料的撕裂强度均比在正硫化条件下的降低,但下降幅度不同,加入硫化剂DL-268的胶料下降幅度明显减小。值得注意的是,加入硫化剂DL-268的胶料在此条件下的撕裂强度远远超过不加硫化剂DL-268的胶料,这在I和II组中表现得较为明显,说明硫化剂DL-268可提高过硫化状态下胶料的撕裂性能。

2.4 胶料与帘线之间的粘合力

胶料与帘线之间的粘合力(H抽出力)测试结果见表6和图1。从表6可以看出,在137℃×30 min的硫化条件下,加入硫化剂DL-268的胶料与其相应的对比试样比较,H抽出力的绝对值增大44~48 N;相对值的变化幅度:I

表6 胶料与帘线之间的H抽出力									N
硫化条件	1 [#]	2 [#]	2 [#] -1 [#]	3 [#]	4 [#]	4 [#] -3 [#]	5 [#]	6 [#]	6 [#] -5 [#]
137℃×30 min	54	98	44	48	96	48	74	122	48
160℃×40 min	86	119	33	95	111	16	58	100	42

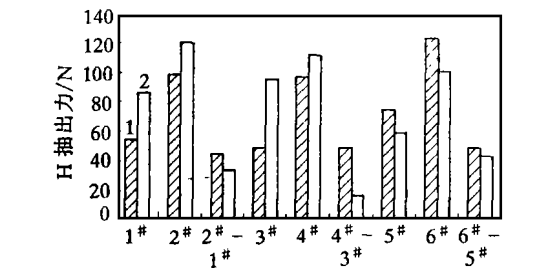


图1 胶-帘线之间的H抽出力
1-老化前;2-120℃×24 h老化后。
硫化条件为137℃×30 min

组为81.5%,II组为100%,III组为64.9%。

从图1可以看出,经120℃×24 h热空气老化后,加入硫化剂DL-268的胶料与对比试样比较,各体系均表现出相同的态势,绝对值增大16~42 N。从纵向看,I和II组随老化程度的加大,H抽出力增大,而III组的结果却相反,这主要是由于各硫化体系的构成不同。

综上所述,无论是在正硫化条件下还是在过硫化条件下,加入硫化剂DL-268均有利于提高胶-帘线之间的粘合力。这主要基于两方面的原因:一方面是加入硫化剂DL-268使得 t_{90} 延迟,增大了胶-帘线之间的有效接触面积;另一方面是硫化剂DL-268与生胶和纤维反应生成生胶-S-双马来酰亚胺-聚酰胺等辅助交联键。

2.5 生热性能

胶料生热性能的测试结果见表7。在正硫化条件下,随着硫化剂DL-268的加入,硫化胶的生热略微降低。

表7 硫化胶生热性能测试结果						
项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
初动压缩率/%	18.5	17.3	18.0	19.8	21.0	17.1
终动压缩率/%	13.4	11.5	12.2	12.9	14.0	11.0
温升/℃	14.0	13.0	13.5	13.0	13.5	12.5

3 结论

(1) 在 NR/SBR 胶料中加入 2 份硫化剂 DL-268, 可适当增大 M_L 和 M_H 值, 延迟 t_{90} 。

(2) 硫化剂 DL-268 具有一定的抗返原性, 其抗返原效果受硫化体系的构成及评价方式的影响。

(3) 在正硫化条件下, 加入硫化剂 DL-268 后, 可提高硫化胶的 300% 定伸应力和邵尔 A 型硬度, 降低扯断伸长率和拉伸强度; 而在过硫化和热老化条件下, 性能保持较佳。

(4) 在过硫化状态下, 硫化胶的撕裂性能保持较佳。

(5) 无论是在正硫化条件下, 还是在热老化条件下, 加入硫化剂 DL-268 都可提高胶-帘线之间的粘合力。

(6) 加入硫化剂 DL-268 可略微降低硫化胶的疲劳温升。

致谢: 在此专题实验过程中, 得到了领导和有关人员的协助, 特此致谢。

收稿日期: 1999-05-21

Application of curing agent DL-268 to NR/SBR compound

PANG Jun

(Double Happiness Tire Industry Co., Ltd., Taiyuan 030006)

Abstract: The effect of the curing agent DL-268 on the properties of NR/SBR compound was investigated. The results showed that the reversion resistance, the physical properties of thermal-oxidative aged vulcanizate or overcured vulcanizate, and the adhesion strength between rubber and cord were improved by adding 2 phr of DL-268 to NR/SBR compound; and the fatigue heat build-up of vulcanizate decreased. The results were related to the composition of selected formula.

Keywords: curing agent; reversion; optimum cure; overcure; adhesion strength; heat build-up

兼并提高胶带公司生产能力

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

美国《橡胶和塑料新闻》1999 年 6 月 14 日 18 页报道:

Georgia Duck 和 Cordage Mill 公司被英格兰 UniPoly 公司兼并 16 个月以后开始品尝到加入跨国公司的实惠。

来自 UniPoly 公司内姊妹公司在技术和工艺方面的建议使 Georgia Duck 胶带公司被兼并在未增加硬件设备的情况下年生产能力提高了 3% 左右。该公司的加工技术和测试条件均获得了改善。

UniPoly Enerka 是 UniPoly 在英格兰的胶带分公司, 其年销售额约为 3 亿美元。Georgia Duck 是 UniPoly Enerka 三家主要子公司之一,

其它两家子公司分别是澳大利亚的 Apex Enerka 胶带公司和荷兰的 Dunlop Enerka 公司, 这 3 家公司经营 6 个胶带厂, 使 UniPoly 成为世界上仅次于固特异的第 2 大胶带生产商。UniPoly 的管理鼓励 Georgia Duck 利用其姊妹公司的技术诀窍扩大其产品品种。该公司的新产品之一是供包装搬运业用的轻型聚氨酯和聚氯乙烯带。Enerka 的全球销售网也给 Georgia Duck 带来了福祉, 使这家美国公司自被兼并以来的出口额增加了 12%。

1998 年 1 月 UniPoly 兼并 Georgia Duck 时, Georgia Duck 是美国第 3 大胶带公司, 年销售额约为 8 000 万美元, 其中有 90% 来自胶带销售额。该公司雇员为 490 人。

(涂学忠摘译)