

并用比对 CR/CM 并用胶性能的影响

鲁冰雪, 刘林国, 辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究 CR/CM 并用比对 CR/CM 并用胶性能的影响。结果表明:随着 CM 用量的增大,CR/CM 并用胶的门尼粘度和定伸应力增大,拉伸强度、拉断伸长率均逐渐减小,撕裂强度呈先增大后减小趋势,耐热老化性能和耐油性能均提高,且常温耐油性能优于高温耐油性能;CR 与 CM 具有较好的相容性。

关键词:CR;CM;并用比;物理性能;耐油性能

中图分类号:TQ333. 5/. 92 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)11-0671-05

CR 是 SR 中开发较早的品种,具有优异的物理性能、耐老化性能、耐臭氧性能及耐油性能^[1],动力学性能较好,但其储存性能、加工性能欠佳,混炼时易粘辊,加工过程中易焦烧,价格也较高,因此在某些传统用途方面已被其他胶种取代,而且还将继续被取代。与之相比,氯化聚乙烯橡胶(CM)的开发较晚,但因其具有优良的耐老化、耐臭氧、耐油、耐燃等性能^[2],价格低廉,目前在线缆、胶管等橡胶制品中已得到了广泛应用。

本工作将 CR 与 CM 并用,研究并用比对 CR/CM 并用胶硫化特性、物理性能、耐热老化性能和耐油性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号 322,重庆长寿化工有限责任公司产品;CM,牌号 135B,氯质量分数为 0. 35,青岛海晶化工集团有限公司产品;氧化镁,碘值为 150,质量分数为 0. 98,日本神岛化学有限公司产品;氧化锌,柳州富鑫化工有限公司产品;硫化剂 BIPB,上海高桥化工有限公司产品;助交联剂 TAIC,浙江黄岩东海化工厂产品。

1.2 试验配方

试验配方组分及用量如表 1 所示。

作者简介:鲁冰雪(1985—),女,山东胶南人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶配方与加工方面研究。

* 通信联系人

表 1 试验配方组分及用量 份

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
CR	100	70	50	30	0
CM	0	30	50	70	100
氧化镁	4	5. 2	6	6. 8	8
氧化锌	5	3. 5	2. 5	1. 5	0
硬脂酸	0. 5	0. 35	0. 25	0. 15	0
防老剂 ODA	1	0. 7	0. 5	0. 3	0
防老剂 RD	0	0. 3	0. 5	0. 7	1
硫化剂 BIPB	0	0. 9	1. 5	2. 1	3
助交联剂 TAIC	0	0. 9	1. 5	2. 1	3

1.3 设备与仪器

X(S)K-160 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS100T-RTMO 型自动平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;I-7000S 型电子拉力机和 GT-M2000-A 型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;EKT-2000M 型门尼粘度仪,皓中科技有限公司产品;JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子有限公司产品;NETZSCH DSC204 型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将 CR 生胶置于开炼机上薄通 3 次至片状。然后将辊温升至 80 ℃左右,辊距调至 1 mm,将 CM 粉料塑炼至透明无颗粒状,加入塑炼的 CR,待两种生胶混炼均匀、色泽上无明显差异时,将辊距调整到合适尺寸,保证辊筒上方有适量堆积胶,依次加入氧化镁、硬脂酸、防老剂 ODA 和 RD、助交联剂 TAIC 和硫化剂 BIPB,最后加入氧化锌,

打三角包6次,混炼均匀后下片停放16 h。混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

DSC 分析:采用 DSC 仪测试并用胶的热学性能,测试条件为:氮气气氛,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $-90\sim+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。SEM 分析:先将并用胶试样置于液氮中淬断,对断面进行喷金处理,然后采用 SEM 对其断面形貌进行观察。其他各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度与硫化特性

并用比对 CR/CM 并用胶门尼粘度的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,纯 CR 的门尼粘度较小,纯 CM 的门尼粘度较大,门尼粘度的差异可能会导致两相分散不均的问题,因此在混炼加工时应予以注意。CR/CM 并用胶的门尼粘度介于两种纯胶之间,并随着 CM 用量增大而不断增大。

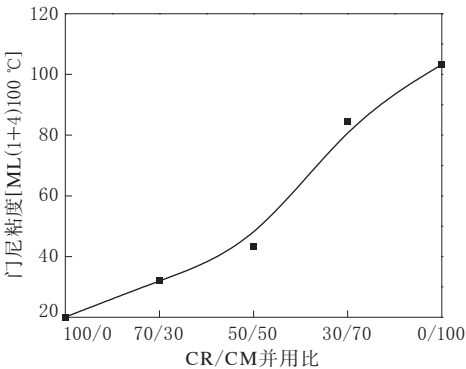


图 1 并用比对 CR/CM 并用胶门尼粘度的影响

并用比对 CR/CM 并用胶硫化特性的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,并用胶的 t_{10} 呈缩短趋势,而 t_{90} 变化趋势与之相反,这间接证明了两种生胶在并用硫化体系的作用下实现了共硫化。硫化剂 BIPB 硫化 CM 的速率较慢,随着 CM 用量的增大,导致 t_{90} 延长; t_{10} 不断缩短,可能是由于随着高粘度的 CM 用量增大,混炼过程中生热量增大,热积累使 t_{10} 不断缩短,但仍然能够满足加工安全性要求。

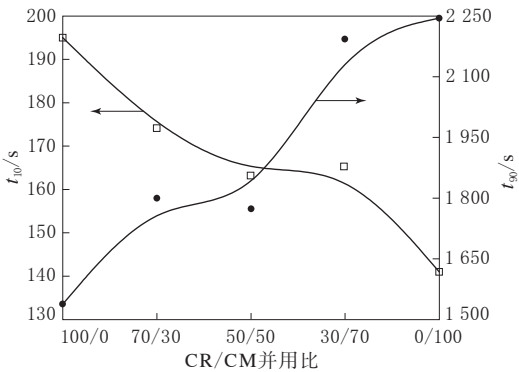


图 2 并用比对 CR/CM 并用胶硫化特性的影响(160 °C)

2.2 物理性能

并用比对 CR/CM 并用胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 并用比对 CR/CM 并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	46	56	62	68	72
100%定伸应力/MPa	0.90	1.20	1.30	1.78	1.89
300%定伸应力/MPa	1.60	1.90	1.80	3.24	4.02
拉伸强度/MPa	18.29	11.50	6.58	7.04	7.13
拉断伸长率/%	773	598	461	403	397
拉断永久变形/%	10	18	25	30	35
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	20	18	21	26
100 °C×72 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+4	+3	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-2.8	-2.6	+20.4	+0.7	+4.5
拉断伸长率变化率/%	-9.5	-12.8	-17.8	-9.8	-4.1

从表 2 可以看出,随着 CM 用量的增大,CR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度和定伸应力呈逐渐增大的趋势。这是因为 CM 能够有效增大体系的粘度,随着 CM 用量的增大,并用胶的门尼粘度迅速增大,而硫化胶的硬度和定伸应力均为抵抗外力不变形的能力,凡是能够增大交联密度和体系粘度、提高分子间作用力的结构因素均能使定伸应力增大^[3]。

与 1# 配方相比,随着 CM 用量的增大,2# 和 3# 配方并用胶的拉伸强度和撕裂强度均明显减小。CR 虽然为自补强性橡胶,其补强性主要是由结晶引起,随着 CM 用量逐渐增大,结晶性能可能受到较大影响,使其强度减小,特别是当 CM 用量为 50 份时,并用胶的拉伸强度和撕裂强度都出现最小值;当 CM 用量继续增大,并用胶的拉伸强度趋于稳定,撕裂强度呈增大趋势,这是因为

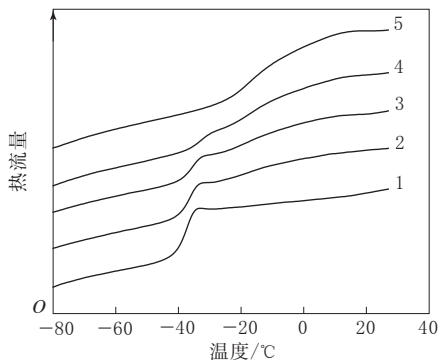
纯 CM 硫化胶具有较大的撕裂强度,在 CM 用量逐渐增大的情况下,拉伸强度和撕裂强度逐渐趋于纯 CM 硫化胶的数值。

拉断伸长率与某些物理性能有一定的相关性,尤其是与拉伸强度密切相关^[4]。较大的拉伸强度才能保证试样在拉伸变形过程中不被破坏,才会有较大的拉断伸长率。CR 因有自补强性而具有较大的拉伸强度,从而具有较大的拉断伸长率。随着 CR 用量的减小,并用胶的拉断永久变形增大,这是因为纯 CR 硫化胶弹性好,拉断永久变形较小。

当 CR/CM 并用比为 50/50 时,并用胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率变化率最大,说明两种橡胶在该并用比下的相容性较差,硫化剂分散不均,从而导致在老化过程中可能继续硫化,使强度增大。当 CM 用量较大时,并用胶的拉伸强度均有不同程度增大,耐老化效果较好,这是由于 CM 分子中不含双键,为饱和的极性橡胶,相比 CR 具有更好的耐热性。

2.3 DSC 分析

不同并用比的 CR/CM 并用胶 DSC 曲线如图 3 所示。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#]。

图 3 不同并用比的 CR/CM 并用胶 DSC 曲线

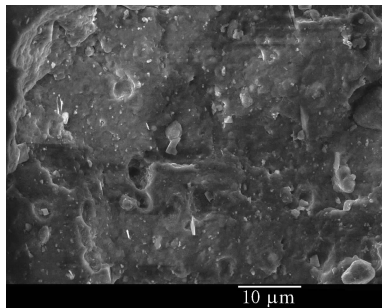
从图 3 可以看出,CR 与 CM 均具有唯一的玻璃化温度(T_g),CR 的 T_g 较 CM 低,这主要因为两种橡胶的分子结构不同,虽然同为含氯橡胶,极性相当,但 CR 分子链中含有双键成分,分子链柔顺性好,因此 T_g 较低。CM 的玻璃化转变速率较 CR 缓慢,转变区范围广,这是因为制备 CM 的聚乙烯相对分子质量的差异以及氯化不均匀性导致其相对分子质量分布范围较宽。

2[#]~4[#] 配方并用胶均具有 2 个 T_g ,且介于

两种纯胶配方的 T_g 之间,玻璃化转变范围及程度因两种橡胶并用比的变化而不同。这说明 CR/CM 并用体系为部分相容体系,两者并用后有一定的相容性,两胶间相互扩散并有一定相互作用。

2.4 SEM 分析

CR/CM 并用胶的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,CR/CM 并用胶的淬断面比较光滑,均匀密实,没有出现明显的两相分离界面,这表明 CM 和 CR 的相容性较好。



放大 2 000 倍;CR/CM 并用比为 30/70。

图 4 CR/CM 并用胶的 SEM 照片

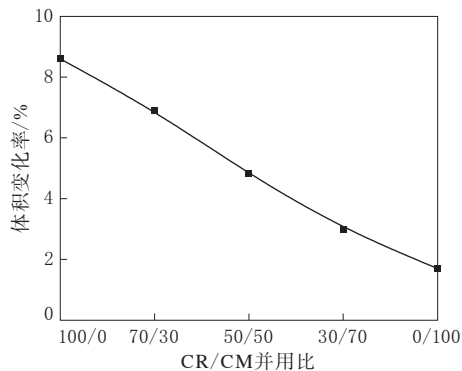
2.5 耐油性

常温下 CR/CM 并用胶的耐油性如图 5 所示。从图 5 可以看出,纯 CM 硫化胶的耐油性最优,体积变化率和质量变化率均较小;而纯 CR 硫化胶的耐油性最差,随着 CR 用量的减小,CR/CM 并用胶的体积变化率和质量变化率逐渐减小,耐油性介于 CR 硫化胶和 CM 硫化胶之间。CR/CM 并用胶在常温下表现出较好的耐油性,其体积变化率和质量变化率均较小,均小于 10%。

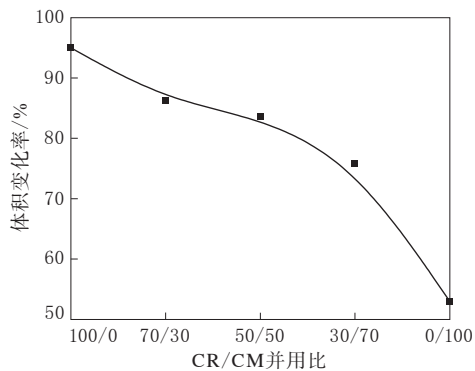
高温条件下 CR/CM 并用胶的耐油性如图 6 所示。从图 6 可以看出,与常温耐油性相比,CR/CM 并用胶的高温耐油性明显下降。温度对耐油性的影响主要是温度对高分子热运动的作用,一种作用是使高分子热运动的能量增大,运动单元活化;另一种作用是温度升高,使高聚物发生体积膨胀,加大了分子间的自由空间^[5]。两种作用的结果均会使油类物质更容易渗入到橡胶网络中,导致耐油性下降。

3 结论

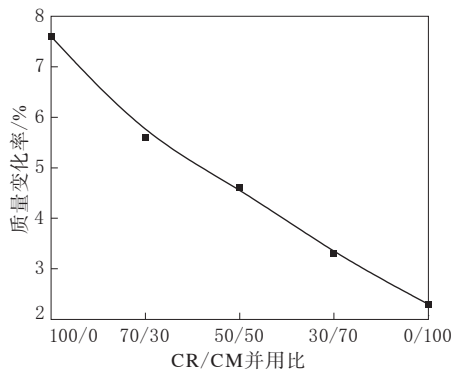
(1)CR/CM 并用胶的门尼粘度介于两种纯



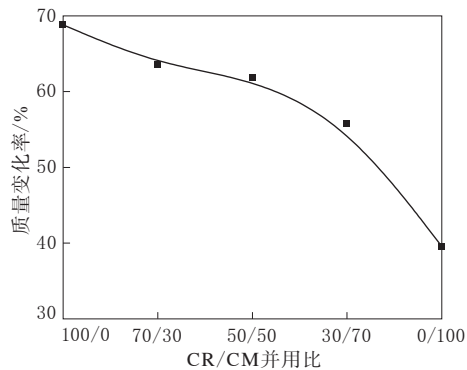
(a)



(a)



(b)



(b)

IRM903[#] 标准油; 试验条件为 24 °C × 72 h。

图5 常温下 CR/CM 并用胶的耐油性能

胶之间,并随着 CM 用量增大而不断增大,并用胶的 t_{10} 呈缩短趋势, t_{90} 变化趋势与之相反。

(2)随着 CM 用量的增大,CR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度和定伸应力均增大,拉伸强度减小,撕裂强度呈先减小后增大趋势,耐热老化性能提高。

(3)DSC 分析结果表明,CR 与 CM 有一定相容性。SEM 分析结果表明,CR 和 CM 两相无明显相分离,相容性良好。

(4)随着 CM 用量的增大,CR/CM 并用胶的耐油性能提高,其在常温和高温下的耐油变化趋

势一致,但常温耐油性能要优于高温耐油性能。

图6 高温条件下 CR/CM 并用胶的耐油性能

势一致,但常温耐油性能要优于高温耐油性能。

参考文献:

- [1] Barlow F W. Elastomers: Polybutadiene and Chloroprene, Rubber Compounding Principles, Materials and Techniques [M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993: 48.
- [2] 李玉芳. 特种橡胶氯化聚乙烯的生产及市场前景[J]. 广东橡胶, 2009(3): 4-8.
- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 490.
- [4] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 98.
- [5] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 225.

收稿日期: 2010-07-13

Effects of Blending Ratio on Properties of CR/CM Blends

LU Bing-xue, LIU Lin-guo, XIN Zhen-xiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of blending ratio of CR/CM on the properties of CR/CM blends were investigated. The results showed that, as the addition level of CM increased, the Mooney viscosity and mo-

dulus of CR/CM blends increased, the tensile strength and elongation at break decreased, the tear strength firstly increased and then decreased, hot air aging resistance and oil resistance improved, and the oil resistance at room temperature was better than that at high temperature; the compatibility between CR and CM was good.

Key words: CR; CM; blend ratio; physical property; oil resistance

异戊橡胶行业欣欣向荣

中图分类号: TQ333.3 文献标志码: D

自 2010 年广东茂名鲁华化工有限公司建成投产我国第 1 套异戊橡胶 (IR) 工业生产装置以来, 各企业掀起了一股 IR 项目投资建设高潮。为此, 在 2011 年 8 月 30 日由全国橡胶工业信息中心及中国化工学会橡胶专业委员会主办的 2011 年全国合成橡胶信息与应用技术研讨会上, 国产 IR 项目及其在轮胎中的应用情况成为行业关注的热点。不少业内专家一致认为, 随着市场逐渐发展成熟, 预计国内 IR 行业将持续火热。

据国际合成橡胶生产者协会统计, 世界 IR 生产国美国、荷兰、俄罗斯、南非和日本 2010 年产能分别为 9 万、1.5 万、51.2 万、0.4 万和 8.6 万 t。在目前天然橡胶 (NR) 价格不断上涨的形势下, 预计国外 IR 生产装置的开工率会有较大幅度提高, 但除我国和日本, 其他国家尚未有新扩建装置的消息, 预计未来一段时间内国外 IR 的生产将保持稳定, 可能会有规模不大的扩建项目完成。

近几年国内企业上马 IR 的热情十分高涨。据不完全统计, 2010—2012 年我国已建成和在建的 IR 年产能将达到 21.5 万 t。除已竣工投产的茂名鲁华化工有限责任公司年产能 1.5 万 t 和青岛伊科思新材料股份有限公司年产能 3 万 t 项目外, 还有辽宁盘锦振奥化工有限公司年产能 5 万 t、青岛第派新材料有限公司一期年产能 3 万 t、山东淄博鲁华化工有限公司年产能 5 万 t、抚顺伊科思新材料股份有限公司年产能 4 万 t 等项目将在 2012 年建成投产。因此, 未来几年世界 IR 生产能力的增长将主要来自我国。

目前已产出的国产 IR 在市场上供不应求, 不少业内专家认为, 旺盛的市场需求是引发火热投资的主要原因之一。中国石化经济技术研究院高级工程师杨秀霞认为, 我国 IR 需求将以年平

均 34% 的速度增长, 2015 年的需求量将达到 30 万 t 左右。假设目前 NR 用量的 20% 由 IR 来替代, 按 2010 年国内 NR 用量为 310 万 t 计算, 需消费 IR 62 万 t, 预计到 2015 年我国 NR 需求量达到 480 万 t 左右, 则 IR 需求量在 96 万 t 左右, 由此可见我国 IR 市场的潜力之大。

随着我国乙烯工业的快速发展, 乙烯生产过程中的副产品——碳五资源量不断增多, 进而使单体异戊二烯的产量不断增加, IR 的原料供应有了充足的保证。目前我国裂解碳五的生产企业主要有中石化上海石油化工股份有限公司、山东玉皇化工有限公司、淄博齐鲁乙烯鲁华化工有限公司、濮阳市新豫石油化工有限公司以及浙江宁波金海德旗化工有限公司等, 总年产能达 78.5 万 t, 其中异戊二烯年产能约为 15.7 万 t。今后几年, 我国还将有南京金浦石化、中石油、北京燕山石化以及兰州石化共计 76 万 $t \cdot a^{-1}$ 等多套碳五分离装置建成投产, 将完全满足我国异戊二烯的需求。原料这一瓶颈问题的解决加速了国内 IR 项目的上马和发展。

北京橡胶工业研究设计院陈志宏教授指出, 受世界两次石油危机以及 NR 技术改进和种植面积扩大的冲击, 美国于 1973 和 1978 年先后关闭了壳牌和固特里奇两公司的 IR 生产装置, 意大利于 1980 年停产其 IR 装置、1985 年拆除, 法国于 1986 年停产并拆除 IR 装置, 一些曾计划的产能纷纷延期或取消。正处于建设时期的 IR 行业以及下游行业, 必须吸取教训, 重视资源利用。

陈志宏建议, 到 2015 年, 在斜交轮胎方面, 胎面胎体采用 20% 的 IR 替代 NR; 在载重子午线轮胎方面, 胎圈钢丝胶、胶芯胶中采用 100% 的 IR 替代 NR; 在半钢乘用车子午线轮胎方面, 聚酯帘布胶中采用 70% 的 IR 替代 NR, 以使 IR 在轮胎行业中得到合理使用。

(摘自《中国化工报》, 2011-09-05)