

促进剂品种对环氧化天然橡胶动态性能的影响

杨昌金^{1,2}, 罗勇悦², 廖双泉¹, 彭政^{2*}, 钟杰平³, 何灿忠^{1,2}

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001; 3. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088)

摘要:采用橡胶加工分析仪研究促进剂 M, TMTD 和 NS 对环氧化天然橡胶(ENR)动态性能的影响。结果表明:采用不同促进剂的 ENR 胶料的硫化程度不同, 硫化胶的动态性能对频率、应变和温度的响应不同; 采用促进剂 NS 的 ENR 硫化胶具有较高的剪切储能模量和较低的损耗因子, 其动态性能较好。

关键词:促进剂; 环氧化天然橡胶; 橡胶加工分析仪; 动态性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)12-0729-04

环氧化天然橡胶(ENR)是由天然胶乳在酸性条件下添加乙酸和过氧化氢制备而成的聚合物^[1]。由于 ENR 是在天然橡胶(NR)的分子中引进了环氧基团, 使橡胶分子间的极性增强, 作用力增大, 因此 ENR 具有一些特殊性能, 如优异的耐油性、耐气密性, 良好的粘合性和相容性^[1-2]。

ENR 因其抗湿滑性能好和滚动阻力低而在绿色轮胎的应用方面具有很大的潜力。轮胎在使用过程中会受到不同周期的形变, 使其动态性能对频率、应变和温度的响应不同, 因此, 研究 ENR 的动态性能具有重要的意义。橡胶加工分析仪(RPA)是一种由无转子硫化仪发展而来的动态力学流变仪, 可以对生胶、混炼胶和硫化胶进行性能检测, 并给出相关数据^[3-4]。

本工作通过在 ENR 基体中分别添加噻唑类促进剂 2-巯基苯并噻唑(M)、秋兰姆类促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)和次磺酰胺类促进剂 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS), 考察不同促进剂硫化的 ENR 胶料的硫化特性, 并采用 RPA 研究促进剂品种对 ENR 硫化胶动态性能的影响。

基金项目:“973”计划前期研究专项基金资助项目(2010CB635109); 天然橡胶高性能化技术研发项目(2008EG134285); 中国热带农业科学院橡胶研究所基本科研业务费专项资助项目(1630022012013 和 1630022012017)

作者简介:杨昌金(1987—), 男, 海南琼海人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事天然橡胶的改性研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

ENR, 环氧化率为 25%, 中国热带农业科学院农产品加工研究所产品; 促进剂 M, TMTD 和 NS, 市售品。

1.2 试验配方

ENR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂(变品种) 1.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-150 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; XLB-D 型平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; MDR-2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

先将开炼机辊温升至 70 °C 左右, 然后加入 ENR, 待生胶包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂, 左右 3/4 割刀各 3 次, 薄通 6 遍, 下片。混炼胶停放 24 h 后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C × t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

采用无转子硫化仪测试胶料的硫化特性, 测试温度为 150 °C。

1.5.2 RPA 分析

硫化胶的频率扫描: 温度 60 °C, 应变 7%, 频率范围 0.033~30 Hz; 硫化胶的应变扫

描:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.7%~98%;硫化胶的温度扫描:频率 1 Hz,应变 7%,温度范围 50~120 ℃。

2 结果与讨论

2.1 促进剂品种对 ENR 胶料硫化特性的影响

促进剂品种对 ENR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:采用促进剂 M 的胶料硫化速率指数(V_c)较小,表明硫化速度较慢, t_{10} 最短,硫化程度($M_H - M_L$)最小;采用促进剂 NS 的胶料 V_c 最小,表明硫化速度最慢, t_{10} 和 t_{90} 最长,硫化程度最大;而采用促进剂 TMTD 的胶料硫化速度最快, t_{10} 和硫化程度介于促进剂 M 与 NS 之间。

表 1 促进剂品种对 ENR 胶料硫化特性的影响

项 目	促进剂品种		
	M	TMTD	NS
$M_L/(dN \cdot m)$	0.34	0.36	0.36
$M_H/(dN \cdot m)$	2.80	4.85	5.25
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	2.46	4.49	4.89
t_{10}/min	1.12	3.07	8.20
t_{90}/min	3.30	4.13	10.97
V_c/min^{-1}	45.9	94.3	36.1

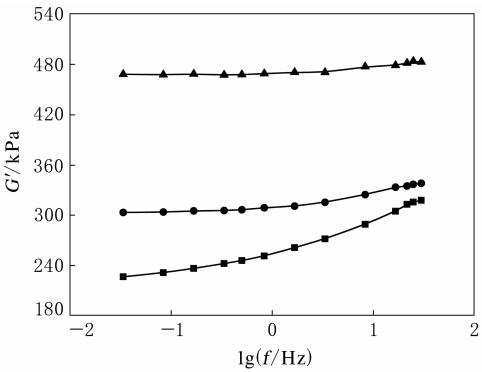
2.2 ENR 硫化胶动态性能对频率的响应

对分别采用促进剂 M, TMTD 和 NS 的 ENR 硫化胶进行频率(f)扫描,结果如图 1 所示。图中 G' 为剪切储能模量, G'' 为剪切损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

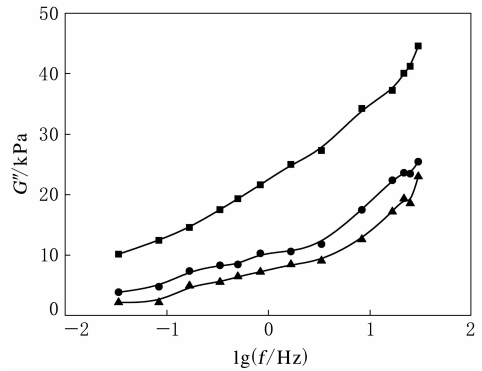
从图 1(a)可以看出,随着频率的增大,采用促进剂 TMTD 或 NS 的硫化胶 G' 略有增大,而采用促进剂 M 的硫化胶 G' 明显增大。

从图 1(b)和(c)可以看出,随着频率的增大,3 种促进剂硫化胶的 G'' 和 $\tan\delta$ 值均增大,特别是当频率大于 3.33 Hz 时,硫化胶的 $\tan\delta$ 值增幅较大。

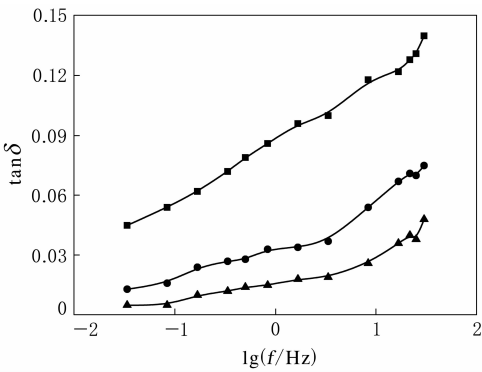
由于采用不同促进剂的 ENR 胶料的硫化程度不同,因此硫化胶的动态性能对频率的响应也不同。采用促进剂 NS 的胶料硫化程度较大,硫化胶的弹性好,动态性能对频率的响应较弱;而采用促进剂 M 或 TMTD 的胶料硫化交联程度较



(a) G'



(b) G''



(c) $\tan\delta$

促进剂品种: ■—M; ●—TMTD; ▲—NS。

图 1 ENR 硫化胶的频率扫描曲线

小,硫化胶的弹性较差,因此硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 值均随着频率的增大而明显增大。

2.3 ENR 硫化胶动态性能对应变的响应

对分别采用促进剂 M, TMTD 和 NS 的 ENR 硫化胶进行应变(ϵ)扫描,结果如图 2 所示。

从图 2(a)可以看出:当应变较小时,3 种促进剂硫化胶的 G' 随着应变的增大而减小;当应变变为 1.4% 时,3 种硫化胶的 G' 开始增大;当应变变为

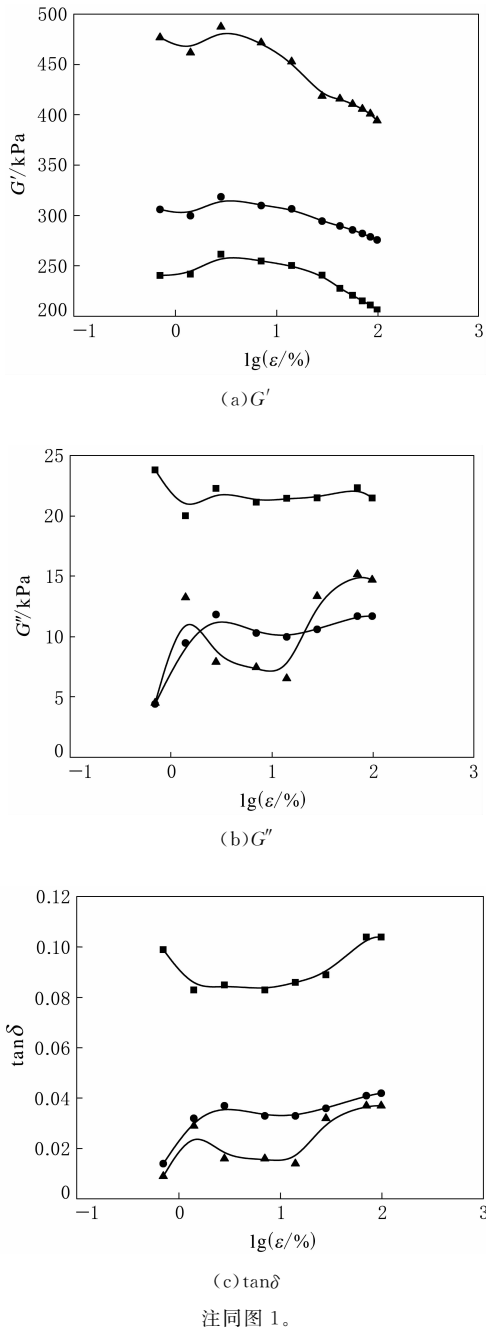


图 2 ENR 硫化胶的应变扫描曲线

2.8%时,3 种硫化胶的 G' 开始减小,交联密度越大的硫化胶 G' 下降趋势越明显。胶料的硫化程度越高,则硫化胶的动态性能对应变的响应越强。

从图 2(b)和(c)可以看出:随着应变的增大,采用促进剂 TMTD 或 NS 的硫化胶的 G'' 和 $\tan \delta$ 变化趋势相同,采用促进剂 NS 的硫化胶 $\tan \delta$ 值小于采用促进剂 TMTD 或 M 的胶料。

采用促进剂 M 的胶料硫化程度较低,相邻交

联点间的分子链段长,随着应变的增大,链段的变形区间增大,因此其对应变的响应没有硫化程度高的硫化胶强^[6]。

2.4 ENR 硫化胶动态性能对温度的响应

对分别采用促进剂 M, TMTD 和 NS 的 ENR 硫化胶进行温度扫描,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着温度的升高,3 种促进剂硫化胶的 G' 呈增大趋势,胶料的交联程度越

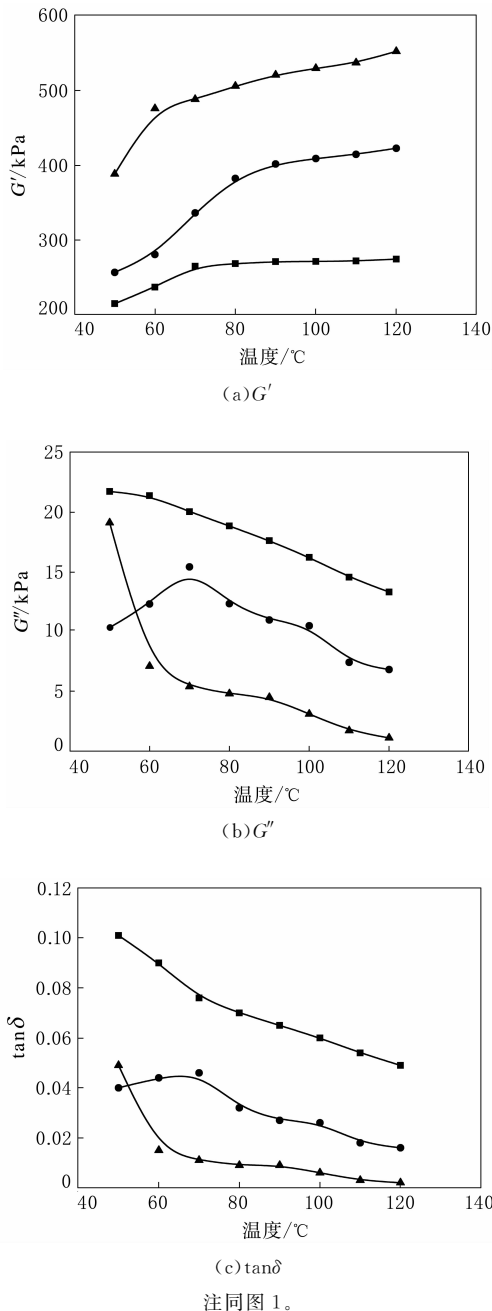


图 3 ENR 硫化胶的温度扫描曲线

大,硫化胶的 G' 越大。采用促进剂 NS 的胶料交联密度较大,因此硫化胶的 G' 明显大于促进剂 M 或 TMTD 硫化胶,其对温度的响应较强。而采用促进剂 M 的硫化胶 G'' 和 $\tan\delta$ 值明显大于采用促进剂 TMTD 或 NS 的硫化胶。

通过对采用不同促进剂的 ENR 硫化胶进行频率、应变和温度扫描,发现采用促进剂 NS 的硫化胶弹性模量较高,这对轮胎在高负荷、高速行驶过程中保持尺寸稳定性极为有利,且有助于轮胎安全作业的危险极限和轮胎最大应力极限的改善^[6]。

3 结论

(1) 采用不同促进剂的 ENR 胶料的硫化特性不同,硫化程度不同,硫化胶的动态性能对频率、应变和温度的响应也不同。

(2) 对采用不同促进剂的 ENR 硫化胶进行

频率、应变和温度扫描发现,采用促进剂 NS 的 ENR 硫化胶具有较高的 G' 和较低的 $\tan\delta$ 值,表现出较好的动态性能,有望用于制备绿色轮胎。

参考文献:

- [1] Baker C S L, Gelling I R, Newell R. Epoxidized Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 67-85.
- [2] Hashim A S, Kohjiya S. Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1993, 46(3): 208-213.
- [3] 刘淑梅, 湛林莉, 苏忠铁. 橡胶粘弹性的测试方法[J]. 橡胶工业, 2001, 48(12): 736-738.
- [4] 王贵一. RPA2000 橡胶加工分析仪在橡胶研究中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(1): 56-62.
- [5] 毕薇娜, 赵菲, 翟俊学, 等. 促进剂种类对 NR 硫化胶动态性能的影响[J]. 弹性体, 2007, 17(4): 27-30.
- [6] 曾宗强, 陈美, 黄茂芳. 自然凝固和乙酸凝固的天然橡胶动态性能的比较[J]. 热带作物学报, 2008, 29(3): 270-274.

收稿日期: 2012-06-08

Effect of Accelerator Type on Dynamic Property of ENR Vulcanizate

YANG Chang-jin^{1,2}, LUO Yong-yue², LIAO Shuang-quan¹, PENG Zheng², ZHONG Jie-ping³, HE Can-zhong^{1,2}

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001, China; 3. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The effect of accelerator M, TMTD and NS on dynamic property of ENR vulcanizate was investigated by using rubber processing analyzer. The results showed that, the degree of crosslinking of ENR compound by using different accelerator was different, the response of dynamic property of vulcanizate to frequency, strain and temperature was different. The ENR vulcanizate cured with accelerator NS had better dynamic property, showing higher shear storage modulus and lower loss factor.

Key words: accelerator; ENR; rubber processing analyzer; dynamic property

套管用组合自锁式变径胶塞

中图分类号: TQ336.5 文献标志码: D

由中国石油天然气股份有限公司申请的专利(公开号 CN 202249929U, 公开日期 2012-05-30)“套管用组合自锁式变径胶塞”, 涉及的套管用组合自锁式变径胶塞为满足因连接井下工具而使套管串存在多个不同内径尺寸的固井需求而设计, 由大胶碗、小胶碗、胶塞本体及自锁头体内的

芯轴连接件串接而成, 并与具有弹性功能的浮箍配合作业。该胶塞采用不同外径的胶碗, 能实现不同内径条件下对套管的刮削, 满足固井作业要求; 变径胶碗通过分体组合式结构实现, 采用不同硬度橡胶加工, 可满足大变径情况下对套管刮削的要求; 具备自锁功能, 能避免胶塞后期浮于套管内影响后期作业。

(本刊编辑部 马 晓)