

加工工艺对多官能化丁基橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响

邵红琪^{1,2}, 周晓兰^{1,2}, 冯 宇^{1,2}, 赵季若^{1,2}, 冯 莺^{1,2*}

(1. 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; 2. 山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用不同加工工艺制备多官能化丁基橡胶(MFIIR)/天然橡胶(NR)并用胶,并对其进行硫化特性、加工性能、物理性能和动态力学性能进行研究。结果表明:采用预硫化工艺后 MFIIR/NR 并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显延长,表明硫化剂在 2 种橡胶相中的分散更加均匀;并用胶的物理性能得到改善,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度明显增大。预硫化后混炼胶在应变为 100% 时的储能模量增大,硫化胶的 Payne 效应减弱。预硫化后并用胶的网络结构更加均匀,两种橡胶可以达到很好的共硫化。

关键词:多官能化丁基橡胶;天然橡胶;并用胶;加工工艺;性能

中图分类号:TQ333.6;TQ332.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0536-05

采用马来酸酐改性丁基橡胶(IIR)可得到性能优异的多官能化丁基橡胶(MFIIR)。MFIIR 在保留 IIR 固有分子链结构的基础上引入了羧基这一极性官能团和不饱和双键结构。通过改性提高了 IIR 的活性和硫化速度,改善了其与通用不饱和橡胶的相容性,并提高了自粘性、互粘性以及共交联能力,同时保持了 IIR 的原有特性,如低透气性、高减震性、耐老化性、耐候性、耐臭氧性及耐化学药品性等^[1-4]。

橡胶并用因可以得到单一材料所不具有的独特性能而显得越来越重要^[5-6]。由于共混改性工艺简单,且不会改变橡胶分子结构,因此在工业上的应用更加广泛。共混改性最常用的方法是机械共混法,有时为了提高混合效率也可采用乳液或溶液共混法,但后者操作复杂且成本较高^[7]。

虽然 MFIIR 的性能较 IIR 有了明显提高,MFIIR 与天然橡胶(NR)的并用胶性能也有了一定的提高,但是由于硫化剂在 MFIIR 和 NR 中的分散程度不同,导致并用胶的性能未达到使用要求。本工作采用一种新型的混炼工艺提高并用胶性能,即 MFIIR 预硫化工艺^[8],并对不同加工工

艺制备的 MFIIR/NR 并用胶的硫化特性、物理性能和动态力学性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,标准胶,马来西亚产品;MFIIR,羟基摩尔分数为 0.018,实验室自制。

1.2 试验配方

MFIIR 混炼胶:MFIIR 100,炭黑 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4020 1,氢氧化钙 6,硫黄 1,促进剂 TMTD 1,促进剂 DM 0.6。

NR 混炼胶:NR 100,炭黑 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4020 1,硫黄 2.5,促进剂 TMTD 0.2,促进剂 DM 0.6。

1.3 设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HD-10 型厚度计,上海化工机械四厂产品;邵尔 A 型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品;AI-7000S 型拉力试验机和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-RTMO-908 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;RC90 型 Haake 转矩流变仪,德国哈克公司产品;

作者简介:邵红琪(1988—),男,山东德州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料改性及应用研究。

* 通信联系人

RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;DMA-242 型动态力学分析仪(DMA),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

在流变仪中进行 MFIIR 与炭黑及相应配合剂的混炼,然后在开炼机上加硫黄和促进剂,左右割胶 5 次,薄通 5 次,下片得到 MFIIR 混炼胶;MFIIR 混炼胶在一定温度下预硫化一定时间,得到 MFIIR 预硫化混炼胶。

将 MFIIR 预硫化混炼胶和 NR 在流变仪内共混,加入 NR 相应的配合剂,然后在开炼机上加硫黄和促进剂,左右割胶 5 次,薄通 5 次,下片制得 MFIIR/NR 并用胶。胶料硫化特性采用硫化仪于 150 ℃ 下进行测试,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃ × ($t_{90} + 2$ min)。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,温度为 150 ℃。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

1.5.3 动态力学性能

采用 DMA 仪对并用胶的动态力学性能进行分析,测试条件:扫描频率 1 Hz,扫描温度 -90~+90 ℃,升温速率 3 ℃ · min⁻¹。

1.5.4 RPA 分析

采用 RPA 仪对混炼胶进行应变扫描。测试条件:温度 70 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.2%~100%。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

加工工艺对 MFIIR/NR 并用胶硫化特性的

影响如表 1 所示。

表 1 加工工艺对 MFIIR/NR 并用胶硫化特性的影响

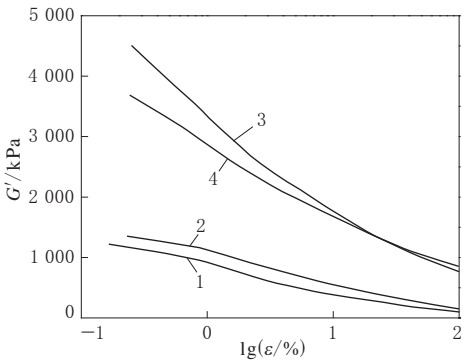
项 目	预硫化工艺	传统工艺
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.84	3.11
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.62	10.63
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.78	7.52
t_{10}/min	0.58	0.25
t_{90}/min	2.05	0.98
早期硫化指数 ¹⁾ /s ⁻¹	4.17	10.00

注:1)早期硫化指数=100/($t_{35} - t_5$)。

从表 1 可以看出,MFIIR 经过预硫化处理后,并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 均明显延长,早期硫化速率降低。这是由于传统工艺中硫化剂在 NR 中的溶解度较大,混炼过程中会向 NR 相迁移,从而造成 NR 过硫化,此时并用胶的硫化速度主要体现于 NR 相的硫化速度, t_{90} 很短。采用预硫化工艺后,MFIIR 已提前进入硫化诱导期,即活化剂、促进剂和硫化剂之间相互作用,使促进剂与硫黄反应生成一种活性更大的中间产物;然后进一步引发橡胶分子链生成带有多硫促进剂侧基的橡胶大分子。加入 NR 后,由于 NR 中的配合剂分散于并用胶中,从而使 NR 相中的硫化剂含量降低、硫化诱导期延长,并与 MFIIR 中带多硫促进剂侧基的橡胶分子链反应,达到共硫化目的,因此并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 延长。

M_L 反映了混炼胶的加工流动性,其值大小除与橡胶的相对分子质量有关外,还受炭黑-炭黑网络、炭黑-大分子网络及大分子-大分子网络的影响^[9]。因此不同工艺混炼胶的 M_L 与炭黑-炭黑网络及炭黑-橡胶相互作用力有关,可通过混炼胶的动态力学分析反映出来。加工工艺对并用胶剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线的影响如图 1 所示,动态力学性能分析数据如表 2 所示。

从图 1 可以看出,预硫化工艺混炼胶的起始模量稍有增大,这表明预硫化 MFIIR 中有了一定程度交联,形成了一定量的大分子-大分子网络,因此起始模量稍微增大。从表 2 可以看出:交联网络的形成使炭黑-炭黑网络更难被打破,Payne 效应更明显;100%应变时的 G' 能够反映出炭黑-大分子和大分子-大分子网络的强弱,预硫化 MFIIR 中由于大分子-大分子网络结构的形成使其 G' 增大。



混炼胶:1—传统工艺;2—预硫化工艺。
硫化胶:3—传统工艺;4—预硫化工艺。

图 1 加工工艺对并用胶 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线的影响

表 2 MFIIR/NR 并用胶动态力学性能分析数据

项 目	预硫化工艺		传统工艺	
	混炼胶	硫化胶	混炼胶	硫化胶
$G'^{(1)}/\text{kPa}$	157.12	849.77	104.56	766.65
$\Delta G'^{(2)}/\text{kPa}$	1 204.56	2 865.19	1 132.70	3 741.76

注:1)应变为 100%时的值;2)低应变与高应变时的 G' 之差。

M_H 反映了硫化胶网络结构的强弱,其值大小与硫化胶中炭黑-炭黑网络、炭黑-大分子网络及大分子-大分子网络有关。从表 1 还可以看出,两种加工工艺制备的并用胶的 M_H 基本相同,从而初步断定它们的交联程度相同。

从图 1 还可以看出,与预硫化工艺相比,传统工艺硫化胶的起始模量较大,Payne 效应更强,但是 100%应变时的 G' 较小。这是由于传统工艺并用胶中的硫化剂分散不均,在 NR 中的浓度较大,从而导致 NR 过度硫化、MFIIR 欠硫。当应变较小时,NR 相较完善的网络结构限制了分子链的运动和炭黑-炭黑网络的打破,因此 G' 较大;随着应变的增大,NR 网络将被打破,但是 MFIIR 的网络结构很弱,更易被打破,不能起到保护炭黑-炭黑网络的作用,Payne 效应明显;当应变达到 100%时,由于预硫化并用胶的橡胶网络和炭黑-大分子网络比较均匀,同时 MFIIR 相橡胶网络更加完善, G' 明显大于传统工艺的 100%应变时的 G' 。通过对 M_H 和硫化胶 G' 的分析可以推断,预硫化并用胶的交联网络结构更加紧密和均匀,物理性能有所提高。

2.2 物理性能

加工工艺对 MFIIR/NR 并用胶物理性能的

影响如表 3 所示。

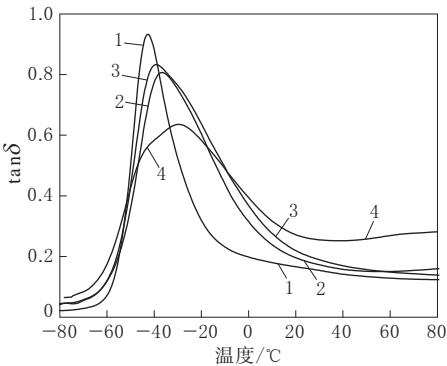
表 3 加工工艺对 MFIIR/NR 并用胶物理性能的影响

项 目	预硫化工艺	传统工艺
邵尔 A 型硬度/度	65	68
300%定伸应力/MPa	7.35	
拉伸强度/MPa	17.32	10.28
拉断伸长率/%	528	303
拉断永久变形/%	20	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	34

从表 3 可以看出:与传统工艺并用胶相比,由于网络均匀化,预硫化工艺 MFIIR/NR 并用胶的邵尔 A 型硬度略有减小;拉伸强度和拉断伸长率均有较大增幅,兼顾了 NR 的高拉伸强度和 MFIIR 的高拉断伸长率;预硫化工艺使混炼胶的 Payne 效应更加明显,填料的相互作用加强,撕裂强度明显增大。

2.3 动态力学性能

加工工艺对并用胶损耗因子($\tan \delta$)-温度曲线的影响如图 2 所示。

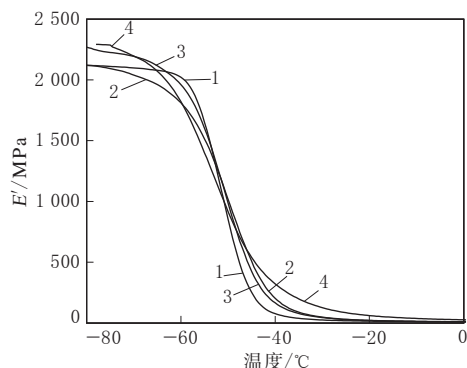


1—NR;2—传统工艺 MFIIR/NR 并用胶;3—预硫化工艺 MFIIR/NR 并用胶;4—MFIIR。

图 2 加工工艺对并用胶 $\tan \delta$ -温度曲线的影响

从图 2 可以看出:NR 和 MFIIR 的玻璃化温度(T_g)分别为-42.7 和-29.6 °C,虽然相差较大,但是由于 MFIIR 保持较大 $\tan \delta$ 值的温度范围较宽,因此并用胶只会出现 1 个峰,峰值位于两种橡胶之间,从而说明两者是部分相容的。采用预硫化工艺后,并用胶的 $\tan \delta$ 峰向低温方向移动,且峰高变高,这表明 NR 的交联度降低,并用胶的整体交联度更加均匀。

通过储能模量(E')的变化来表征 T_g ,则加工工艺对并用胶 E' -温度曲线的影响如图 3 所示。



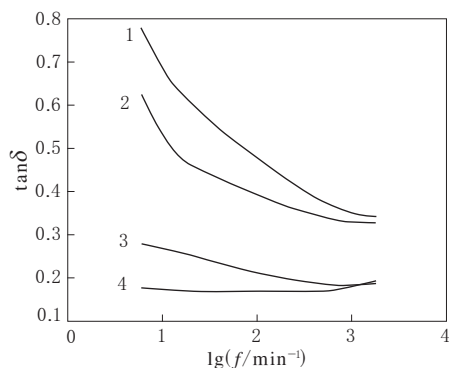
注同图 2。

图 3 加工工艺对并用胶 E' -温度曲线的影响

从图 3 可以看出:传统工艺并用胶的低温起始 E' 较小,而且在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现较大降幅,这是交联网络不均匀的缘故。预硫化工艺并用胶的 E' 大幅提高,起始模量和模量变化温度均介于两种橡胶之间,这表明通过预硫化工艺提高了两种橡胶的相容性,并且两种橡胶在相界面达到了共硫化,动态力学性能有了很大的提高;传统工艺并用胶的 E' 随着温度的升高而逐渐降低,其他橡胶则很快地达到了平衡,这说明传统工艺并用胶的交联网络不完善、不均匀,而预硫化工艺并用胶网络是均匀完善的。

2.4 RPA 分析

加工工艺对并用胶 $\tan\delta$ -频率(f)曲线的影响如图 4 所示。



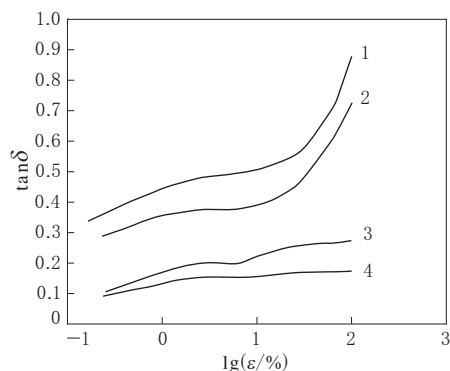
注同图 1。

图 4 加工工艺对并用胶 $\tan\delta$ -lg f 曲线的影响

从图 4 可以看出,随着频率的增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,硫化胶的 $\tan\delta$ 略有增大。这是由于当起始外力作用频率较小时,混炼胶中的分子链段可以运动但却跟不上外力的变化频率,因此出现了明显的滞后现象;当外力作用频率较大

时,分子链段来不及运动,聚合物近似刚性材料,因此滞后很小。由于硫化胶体系中含有的硫化交联网络限制了分子链段的运动,其刚性增大,分子链的滞后现象很小,但在炭黑网络的破坏与重建过程中仍会产生损耗,因此 $\tan\delta$ 随外力作用频率的增大仍略有增大。

加工工艺对并用胶 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响如图 5 所示。



注同图 1。

图 5 加工工艺对并用胶 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响

从图 5 可以看出,在低应变下,混炼胶由于应变太小不足以破坏网络,因此 $\tan\delta$ 缓慢增大,但当应变大于 10% 时,网络的破坏与重建过程增加,产生的损耗增大。由于硫化胶在硫化过程中形成了大量的大分子-大分子网络和炭黑-大分子网络,同时炭黑-炭黑网络更加牢固,在应变作用下的分子运动困难, $\tan\delta$ 减小。

与传统工艺相比,预硫化处理后的混炼胶或硫化胶的 $\tan\delta$ 均较小。这是由于预硫化后混炼胶中的大分子-大分子网络增加,同时大分子-炭黑网络更加牢固,大分子运动受到限制,导致 $\tan\delta$ 减小;而在硫化胶中,预处理后的网络结构更加完善和均匀,分子链段的运动更加受到限制。

3 结论

(1)预硫化工艺能够延长 MFIR/NR 混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} ,预硫化限制了炭黑的分散,增强了网络结构,Payne 效应明显。

(2)预硫化工艺制备的 MFIR/NR 并用胶的物理性能明显提高,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均增大,硫化胶的网络结构更加均匀完善。

(3)DMA 分析结果表明,预硫化工艺可提高两种橡胶的相容性,进而达到较好的共硫化。

(4)与传统工艺相比,预硫化处理后的混炼胶或硫化胶的 $\tan\delta$ 均较小。这是由于预硫化处理后的混炼胶中形成了大分子-大分子网络,同时大分子-炭黑网络更加牢固;而硫化胶中的网络结构更加完善和均匀。

参考文献:

- [1] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005:30-34.
- [2] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,2004.
- [3] 崔小明.溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J].世界橡胶工业,2010,37(6):30-38.
- [4] 赵小平,史铁钧,王申生.丁基橡胶与卤化丁基橡胶的结构、性能及发展状况[J].安徽化工,2008,34(4):8-13.

- [5] Azima L G Saad,Salwa El-Sabbagh. Compatibility Study on Some Polymer Blend Systems by Electrical and Mechanical Techniques[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,79(1):60-71.
- [6] Sachin N Sathe,Surekha Devi,G S Srinivasa Rao,et al. Relationship between Morphology and Mechanical Properties of Binary and Compatibilized Ternary Blends of Polypropylene and Nylon 6[J]. Journal of Applied Polymer Science,1996,61(1):97-107.
- [7] 赵银梅,赵艳芳,唐瀚钦.丁基橡胶共混改性研究概况[J].热带农业科学,2008,28(3):60-63.
- [8] Sunil T Jose,Anoop K Anand,Rani Joseph. EPDM/CIIR Blends:Improved Mechanical Properties through Precurcuring[J]. Polymer Bulletin,2009,63(1):135-146.
- [9] 陈龙,潘庆燕,赵菲,等.炭黑/白炭黑共混比对 BR/SBR 性能的影响[J].特种橡胶制品,2012,33(2):15-18.

收稿日期:2014-03-09

Influence of Processing Technology on Properties of MFIIR/NR Blend

SHAO Hong-qi,ZHOU Xiao-lan,FENG Yu,ZHAO Ji-ruo,FENG Ying

(Qingdao University of Science and Technology/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics,Qingdao 266042,China)

Abstract: The multifunctional IIR (MFIIR)/NR blend was prepared by using different processing technology,and the curing behavior,processability,physical properties and dynamic mechanical properties of the blend were investigated. The results showed that,the t_{10} and t_{90} of MFIIR/NR blend after prevulcanization were obviously prolonged,indicating that the curing agents were dispersed uniformly in rubber phase. After the prevulcanization process, the physical properties of the blend were improved. Especially,the tensile strength,elongation at break and tear strength increased significantly. The storage modulus at large strain(100%) increased after the prevulcanization,which implied the Payne effect of the vulcanizate was weakened. The network structure of MFIIR/NR blend after prevulcanization was more uniform, and MFIIR and NR could be well co-vulcanized.

Key words: multifunctional IIR;NR;blend;processing technology;property

风神轮胎花纹获外观设计专利

中图分类号:TQ336.1+1 文献标志码:D

日前,风神轮胎自主研发的 WGM80,WDR37 和 WGC52 等 8 种全钢子午线轮胎花纹获得国家知识产权局颁发的外观设计专利证书。

这 8 种花纹现已用于轮胎生产。其中 WGM80 花纹轮胎主要用于驱动轮上,也可用于导向轮和拖车轮上,适用于在矿山等极差和非铺装路面行驶;花纹采用深沟块状横花纹设计,在碎石路面上具有优异的驱动性能和制动性能。WDR37 花纹轮胎用于驱动轮上,适用于在普通和优质路面上中长途运输行驶;花纹采用雪泥花纹设计,具有优

异地面抓着力和牵引性能。WGC52 花纹轮胎用于全轮位,适用于在普通和优质路面上中短途运输行驶,宽行驶面设计使轮胎接地压力分布均匀,赋予轮胎优良的防侧滑性能。WDR34 花纹轮胎用于驱动轮上,适用于在普通和优质路面上中长途运输行驶,具有优异的地面抓着能力和牵引性能,生热低,高速性能优异。

这 8 种系列轮胎产品在配方上多采用低滚动阻力配方设计,满足欧洲标签法要求,在结构上采用低噪声和抗湿滑设计,经初期试验检测,性能均能满足标准要求。

(摘自《中国化工报》,2014-07-16)