硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响

潘弋人[1],刘华侨[1,2],张　萌[1],汪传生[1*]

[1. 青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛　266061;2. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司,山东 青岛　266000]

摘要:研究硫化体系对胶料(天然橡胶/顺丁橡胶并用胶为主体材料)耐屈挠性能的影响。结果表明:硫黄与促进剂用量比及促进剂品种均对胶料的各项性能产生影响;高促低硫硫化体系生成单硫键比例较大,胶料的耐屈挠性能较差;低促高硫硫化体系生成多硫键比例较大,胶料的耐屈挠性能提高;与促进剂TBBS相比,促进剂CBS,TiBTD和DTDM均对胶料的耐屈挠性能存在不利影响。

关键词:硫化体系;促进剂;硫黄;耐屈挠性能

中图分类号:TQ330.38^{+}5;TQ330.7　　**文章编号**:1000-890X(2019)11-0835-04

文献标志码:A　　**DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0835

OSID开放科学标识码(扫码与作者交流)

硫化体系包含硫黄和促进剂(包含功能性的硫载体)。通过调节硫黄和促进剂的比例,可以控制硫化体系单硫键、双硫键和多硫键的生成比例;功能性的硫载体,如促进剂DTDM和TMTD等在硫化条件下活化,释放单硫和双硫自由基,对控制硫键的形式更有优势,可提高胶料的耐热氧老化性能。硫键形式及分布是影响胶料物理性能和耐屈挠性能等的重要因素[1-3]。按照交联键结构及数量的不同可以将硫化体系分为普通硫化体系、半有效硫化体系、有效硫化体系、平衡硫化体系以及过氧化物硫化体系等[4-6]。

研究[7]表明,在相同硫化体系下,为控制胶料硬度而改变炭黑牌号及为改变胶料硬度而调节炭黑用量均对胶料耐屈挠性能产生影响。

本工作采用天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶作主体材料,在保证胶料硬度相当的条件下探索不同硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响。

1　实验

1.1　主要原材料

NR,STR20,泰国进口产品;BR,牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;硫黄和促进剂TBBS,TiBTD,DTDM和CBS均为行业内认可的合格产品。

1.2　试验配方

NR/BR　50/50,炭黑N550　70,氧化锌　5,硬脂酸　2,防老剂4020　2,防老剂RD　1,硫化体系如表1所示。

表1　硫化体系　　份

组　分	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
硫黄	2	2.8	1	2	2	2
促进剂TBBS	1.8	1	2.8	1	1	0
促进剂TiBTD	0	0	0	0.6	0	0
促进剂DTDM	0	0	0	0	0.7	0
促进剂CBS	0	0	0	0	0	1.7

1.3　主要设备和仪器

1.7 L哈克密炼机,青岛科技大学产品;XLD-400×400×2型硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪和RH-2000N型压缩疲劳生热试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4　试样制备

胶料在1.7 L哈克密炼机中混炼,密炼室初始

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE056)

作者简介:潘弋人(1990—),女,山东高密人,青岛科技大学在读博士研究生,主要从事机械设计及理论研究工作。

*通信联系人(wcsmta@qust.edu.cn)

温度为60 ℃，转子转速为50 r·min^{-1}，填充因数为0.7，混炼工艺为：加入生胶和小料，混炼30 s；加入1/2炭黑，混炼20 s；加入剩余1/2炭黑，每隔1 min提压砣排气，4.5 min后或155 ℃时排胶。胶料置于开炼机上，调节辊距为1 mm，薄通后加入硫化体系，打卷过辊7次，调整辊距后下片。

混炼胶在XLD-400×400×2型硫化机上硫化，硫化条件为150 ℃×30 min。

1.5 测试分析

采用RPA测试胶料的Payne效应和热稳定性能，混炼胶Payne效应测试的应变扫描条件为：频率 1 Hz，温度 60 ℃，应变范围 0.1%～40%；热稳定性能试验条件为：频率 1 Hz，温度 180 ℃，时间 30 min。

胶料其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 RPA分析

2.1.1 Payne效应

本研究在保证主体材料、填料体系、活化体系和防护体系不变的条件下，仅通过调整硫化体系来控制胶料硬度水平相同。1#—3#配方保证了硫黄和促进剂总用量相同，4#和5#配方是在1#配方的基础上采用部分促进剂TiBTD和DTDM替代促进剂TBBS，6#配方是在1#配方的基础上采用促进剂CBS替代促进剂TBBS。

为保证取样的混炼胶分散效果一致，测试了胶料的Payne效应曲线，结果如图1所示（G'为剪切储能模量）。从图1可以看出，6组胶料的填料分散均一性相差不大。

2.1.2 热稳定性

胶料的热稳定性主要体现在加热条件下性能的保持率上，性能保持率越大，热稳定性越好。利用时温等效原理，测试了180 ℃下胶料的热稳定性，以G'保持率表征。1#—6#配方胶料的G'保持率分别为36%，40%，21%，23%，38%和31%，可以看出：1#—3#配方胶料的热稳定性随着促进剂用量的增大而下降；4#配方胶料的热稳定性差于1#配方胶料，说明促进剂TiBTD的热稳定性比促进剂TBBS差，而5#配方胶料的热稳定性优于1#配方胶料，说明促进剂DTDM具有较好的热稳定性；6#配方胶料使用促进剂CBS替代1#配方胶料中的促进剂TBBS，热稳定性下降。

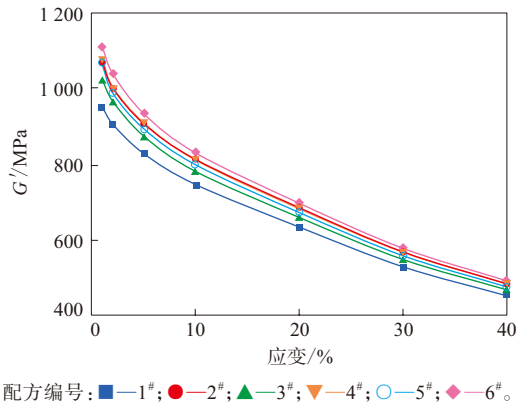

图1 硫化体系对胶料Payne效应的影响

2.2 硫化特性

硫化体系对胶料硫化特性的影响如表2所示。

表2 硫化体系对胶料硫化特性（150 ℃）的影响

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
F_L/(dN·m)	2.4	2.65	2.69	2.68	2.69	2.67
F_{max}/(dN·m)	32.24	29.76	29.15	34.32	30.11	32.03
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	29.84	27.11	26.46	31.64	27.42	29.36
t_{10}/min	4.47	4.48	4.58	3.30	6.36	4.04
t_{50}/min	6.14	6.29	6.52	4.21	8.22	5.06
t_{90}/min	9.37	10.49	10.06	6.57	12.02	7.44

从表2可以看出：2#配方与3#配方对调了硫黄和促进剂TBBS的用量，对胶料的F_{max}无明显影响，且t_{10}和t_{90}均处于相同水平；1#配方与2#和3#配方相比，硫黄和促进剂TBBS总用量不变，用量比不同，其胶料的F_{max}最大，t_{10}和t_{90}最短，说明硫黄和促进剂TBBS用量比会影响胶料的硫化特性；4#配方采用0.6份超速促进剂TiBTD替换1#配方中0.8份的促进剂TBBS，胶料的F_{max}增大，t_{10}和t_{90}缩短，起硫快，硫化速率提高；5#配方采用0.7份促进剂DTDM替换1#配方中0.8份的促进剂TBBS，胶料的F_{max}减小，t_{10}和t_{90}延长，硫化速率降低；6#配方采用1.7份促进剂CBS替换1#配方中1.8份的促进剂TBBS，胶料的F_{max}相当，t_{10}和t_{90}缩短，硫化速率提高。

2.3　物理性能

硫化体系对胶料物理性能的影响如表3所示。

表3　硫化体系对胶料物理性能的影响

项　目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔A型硬度/度	75	75	74	76	75	75
10%定伸应力/MPa	0.74	0.83	0.70	0.85	0.75	0.77
50%定伸应力/MPa	2.91	2.77	2.43	3.05	2.65	2.75
100%定伸应力/MPa	6.80	6.11	5.49	6.88	6.05	6.25
200%定伸应力/MPa	14.70	13.69	12.75	14.76	13.64	13.89
拉伸强度/MPa	15.25	17.45	16.32	14.54	15.80	17.10
拉断伸长率/%	207	265	262	201	237	251
回弹值(23 ℃)/%	80	79	78	81	79	80
压缩疲劳温升[1)]/℃	29.0	30.6	32.1	31.2	31.1	32.3

注：1)冲程　4.45 mm，负荷　1 MPa，温度　55 ℃。

从表3可以看出：对于硫化体系总用量相同的1#—3#配方胶料，促进剂TBBS用量最大的3#配方胶料的定伸应力最小，压缩疲劳温升最高；2#配方是在3#配方的基础上对调了促进剂TBBS和硫黄的用量，使得硫黄用量大于促进剂TBBS用量，胶料的定伸应力增大，拉伸强度略有提高，拉断伸长率相当；1#配方胶料的定伸应力最大，即胶料刚性最大，拉断伸长率最小。

与1#配方相比，4#配方采用超速促进剂TiBTD替代促进剂TBBS，胶料的定伸应力相当，拉伸强度略有降低，拉断伸长率变化不大，回弹值略有增大；5#配方采用促进剂DTDM替代促进剂TBBS，胶料的定伸应力有所减小，拉伸强度略有提高，拉断伸长率增大；6#配方采用促进剂CBS替代促进剂TBBS，胶料的定伸应力略有减小，但拉伸强度提高，拉断伸长率增大。

2.4　耐屈挠性能

硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响如表4所示。

表4　硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响

项　目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
断裂试样个数	3	2	6	6	4	5
未断裂试样平均龟裂等级	6	3	6	6	5	6

注：每个配方胶料取6个试样，屈挠次数为10万次。

从表4可以看出，采用同种硫化体系、仅改变促进剂和硫黄用量比的1#—3#配方胶料，在硫化体系总量相同的条件下，随着促进剂用量的增大、硫黄用量的减小，胶料的耐屈挠性能明显下降，这是由于低促高硫硫化体系多硫键比例较大，胶料具有更好的耐屈挠性能。4#配方是在1#配方的基础上采用促进剂TiBTD替换促进剂TBBS，胶料的耐屈挠性能变差。5#配方采用促进剂DTDM替代促进剂TBBS，也对胶料的耐屈挠性能产生不利的影响。6#配方胶料的耐屈挠性能与1#配方胶料相比有所下降，说明与促进剂TBBS相比，促进剂CBS对胶料耐屈挠性能的影响是负面的。

3　结论

(1)硫化体系对胶料硫化特性和物理性能影响较大。硫黄用量大时，胶料的定伸应力增大，拉伸强度略有提高；采用超速促进剂TiBTD的胶料则具有较大的回弹值。

(2)硫键的生成形式对胶料的耐屈挠性能有较大影响。高促低硫硫化体系生成单硫键比例较大，胶料的耐屈挠性能较差；低促高硫硫化体系生成多硫键比例较大，胶料的屈挠性能提高。与促进剂TBBS相比，促进剂CBS，TiBTD和DTDM对胶料的耐屈挠性能均存在不利影响。

参考文献：

[1] 朱世强. DTDM在半有效硫化体系中的应用[J].中国橡胶，2009，25(19)：36-38.

[2] 赵菲，赵金义，刘毓真，等.天然橡胶抗返原硫化体系的研究[J].弹性体，2004，14(3)：48-50.

[3] 李俊.高耐热抗老化丁腈橡胶的研制[D].武汉：武汉理工大学，2009.

[4] 王海燕. 丁腈橡胶/氯丁橡胶共硫化及补强性能研究[D]. 青岛：青岛科技大学，2013.

[5] 赵学康.丁腈橡胶力学性能随温度变化关系的研究[D].青岛：青岛科技大学，2014.

[6] 安鲁.天然橡胶高温力学性能的研究[D].青岛：青岛科技大学，2013.

[7] 刘华侨，潘弋人，王晓明，等. 炭黑品种及用量对胎侧胶耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业，2019，66(8)：581-586.

收稿日期：2019-09-09

Effect of Curing System on Flexural Resistance of Compound

PAN Yiren[1], *LIU Huaqiao*[1,2], *ZHANG Meng*[1], *WANG Chuansheng*[1]

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Tire Technology Alliance, Qingdao 266000, China)

Abstract: The effect of curing system on the flexural resistance of natural rubber/butadiene rubber blend was studied. The results showed that the ratio of sulfur and accelerator, and the type of accelerator had a significant influence on the properties of the compound. The ratio of single sulfur bonds formed by using high accelerator and low sulfur system was high, but the flexural resistance of the compound was poor. The ratio of polysulfur bonds formed with low accelerator and high sulfur system was large, and the flexural resistance of the compound was improved. Compared with accelerator TBBS, accelerator CBS, TiBTD and DTDM all had adverse effects on the flexural resistance of the compound.

Key words: curing system; accelerator; sulfur; flexural resistance

Camso增加了无痕抗静电轮胎产品 美国《现代轮胎经销商》(www. moderntiredealer. com) 2019年6月17日报道如下。

Camso公司在无痕抗静电(NMAS)叉车轮胎系列中增加了Solideal RES Xtreme产品。

Solideal RES Xtreme轮胎(见图1)紧随2018年发布的Solideal PON 775 NMAS压配式轮胎之后推出。Camso表示,这两种产品首次为公司压配式和弹性轮胎解决方案提供实心、无痕、抗静电叉车轮胎系列。

图1 Solideal RES Xtreme轮胎

“在市场上,Solideal PON 775 NMAS轮胎受到了前所未有的欢迎,客户最终得到了一种性能卓越的无痕并可防止静电积聚的轮胎。”Camso材料处理产品线主管Thierry Miche说,“压配式轮胎主要分布在北美,欧洲、大洋洲和拉丁美洲的叉车大多使用弹性轮胎,作为行业的全球领导者,我们必须开发一种弹性的NMAS轮胎,以满足全球客户的需求。”

RES Xtreme(NMAS)轮胎可以满足这些需要。该轮胎可以减少振动,提高操作舒适性,降低热量积聚,从而延长寿命。它设计时借鉴了流行的Solideal RES 660 Xtreme系列产品的主要功能,并受益于Camso久经考验的抗静电技术。

Miche认为:“数年来,静电积累的不利问题一直是材料处理行业的难题。由于高达30%的叉车要求使用无痕轮胎,因此必须为其抗静电付出代价。”

由于白炭黑用作补强填料,静电积累在无痕轮胎中普遍存在。白炭黑具有绝缘性能,它使轮胎颜色较浅,但不像炭黑那样导电。因此,轮胎中由摩擦产生的静电被储存起来而不是被导出,并继续积聚,直到与另一种导电体(如人体或其他设备)接触才能释放。

Miche说:“无痕轮胎的静电积聚可能导致操作员受伤、火灾和设备损坏。”

虽然普通抗静电轮胎的接地带和接地链提供了一些静电防护,但它们会磨损、断裂或聚集灰尘和碎片,这些灰尘和碎片会逐渐将接地带和接地链与地面隔离开来。这种轮胎维护成本昂贵。

Solideal RES Xtreme(NMAS)轮胎的抗静电核心部件是一个高导电性的黑色橡胶圆柱,它与轮胎一起硫化,从钢轮辋一直连接到胎面,轮胎旋转时能够通过它消除积累的静电。因为胎面有一个黑点,这个防静电的补洞胶塞很容易被看到。

(和 燕摘译 吴秀兰校)