

促进剂种类及炭黑用量对氯丁橡胶性能的影响

迟洲勋,张作鑫*,孙军平,朱鹏刚,李楠

(中车青岛四方车辆研究所有限公司 减振事业部,山东 青岛 266000)

摘要:研究促进剂种类及炭黑用量对氯丁橡胶(CR)性能的影响。结果表明:N,N'-二乙基硫脲(简称二乙基硫脲)胶料的 t_{10} 最短,四甲基硫脲胶料最长;二乙基硫脲胶料的 t_{90} 最短,1,2-亚乙基硫脲(简称亚乙基硫脲)和四甲基硫脲胶料均较长;二乙基硫脲胶料的硫化程度最高,N,N,N'-三甲基硫脲(简称三甲基硫脲)和四甲基硫脲胶料均较低;亚乙基硫脲胶料的100%定伸应力最大,拉断伸长率最小,四甲基硫脲胶料的100%定伸应力最小,拉断伸长率最大;三甲基硫脲胶料的压缩永久变形最小;通过减小炭黑N550用量,可以降低胶料的门尼粘度和硬度;热重分析的温度达到298℃时,CR的碳-氯键开始分解。

关键词:氯丁橡胶;促进剂;炭黑;硫化特性;物理性能;热重分析

中图分类号:TQ330.38⁺1/⁺5;TQ333.5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)08-0602-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0602



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氯丁橡胶(CR)是2-氯-1,3-丁二烯的乳液聚合物,根据聚合时相对分子质量的调节方式,可以分为硫黄调节型、非硫黄调节型和混合调节型^[1]。CR虽然属于碳链不饱和橡胶,但由于其97%以上属于1,4聚合,因此有97%以上的氯原子是连接在双键碳原子上的,为乙烯基氯结构。这种结构的氯原子不易被取代,双键也失活,导致CR的反应活性下降。因此,一方面,CR不能像其他二烯类橡胶一样可以采用硫黄硫化体系硫化^[2-5];另一方面,CR的耐热老化、耐臭氧老化和耐天候老化性能均优于其他二烯类橡胶^[6-8]。

由于CR不能使用硫黄硫化体系硫化,因此硫黄调节型CR基本采用氧化锌、氧化镁等金属氧化物硫化;非硫黄调节型CR除使用金属氧化物硫化外,还需要配合使用硫脲类促进剂^[9]。

本工作主要研究硫脲类促进剂种类及炭黑用量^[10-11]对CR胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号S-40V,日本电气化学公司产品;炭

黑N550,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;1,2-亚乙基硫脲(简称亚乙基硫脲)和N,N'-二乙基硫脲(简称二乙基硫脲),青岛联昊化工有限公司产品;N,N,N'-三甲基硫脲(简称三甲基硫脲)和四甲基硫脲,成都贝斯特试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

CR 100,炭黑N550 60,环烷油 10,防老剂ODPA 4,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 2,促进剂(变品种) 2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;QLN-N 400×400型平板硫化机,上海第一橡胶机械有限公司产品;YK-Y0082型门尼粘度测试仪,东莞市耀科仪器设备有限公司产品;M-3000A型无转子硫化仪、GT-XB 320M型电子天平 and GT-7016-AR型气压自动切片机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计、JDL-2500N型电子万能试验机和TF-4030型测厚计,扬州市天发试验机械有限公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器有限公司产品;HZ-7004型橡胶低温脆性试验仪,东莞市力显仪器科技有限公司产品;Q50型热重(TG)分析仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

首先将开炼机的辊距调到1 mm,加入CR薄通

作者简介:迟洲勋(1978—),男,山东青岛人,中车青岛四方车辆研究所有限公司工程师,学士,主要从事轨道交通减振产品研究。

*通信联系人(352734125@qq.com)

3次,下片待用。将开炼机辊距调到2 mm,投入薄通好的CR,待其包辊后加入小料,左右割刀各3次,打3次三角包;加入炭黑,左右割刀各3次,打3次三角包;加入促进剂等,左右割刀各3次,打5次三角包,调大辊距,下片。混炼胶停放16 h,使用无转子硫化仪测试硫化特性;硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为160 °C/10 MPa $\times t_{90}$ 。硫化后的胶片停放6 h以上,然后裁样进行性能测试。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》采用门尼粘度仪测试,测试温度为100 °C,预热1 min,测试4 min。

(2) 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》采用无转子硫化仪测试,测试温度为150 °C,测试时间为35 min。

(3) 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)》采用硬度计测试,测试温度为室温;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》采用电子万能试验机测试,拉伸速率为500 mm $\cdot$ min⁻¹,测试温度为室温;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)》采用电子万能试验机测试,采用直角形试样,测试温度为室温。

(4) 耐热空气老化性能:按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》采用热空气老化试验箱测试,老化条件为100 °C $\times$ 96 h。

(5) 耐臭氧老化性能:按照GB/T 7762—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验》测试,试样伸长率为20%,臭氧体积分数为100 $\times 10^{-8}$,老化条件为40 °C $\times$ 48 h。

(6) 压缩永久变形:按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》测试,试样压缩率为25%,测试条件为100 °C $\times$ 24 h。

(7) 回弹值:按照GB/T 1681—1991《硫化橡

胶回弹性的测定》测试。

(8) 低温脆性温度:按照GB/T 1682—1994《硫化橡胶 低温脆性的测定 单试样法》测试。

(9) TG分析:按照GB/T 27761—2011《热重分析仪失重和剩余量的试验方法》测试,测试条件为:氮气氛围,由室温升温至600 °C,升温速率为10 °C $\cdot$ min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 促进剂种类对CR胶料性能的影响

CR胶料常用的硫脲类促进剂有亚乙基硫脲、二乙基硫脲、三甲基硫脲和四甲基硫脲,其结构式如图1所示。

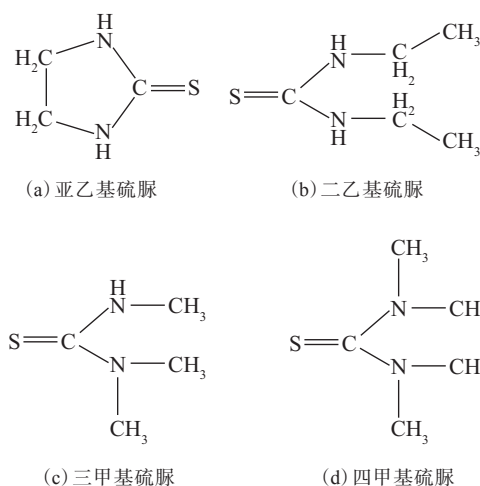


图1 4种促进剂的结构式

本试验分别使用相同用量的4种促进剂,以研究促进剂种类对CR胶料性能的影响,从而选择较为合适的促进剂。

2.1.1 硫化特性

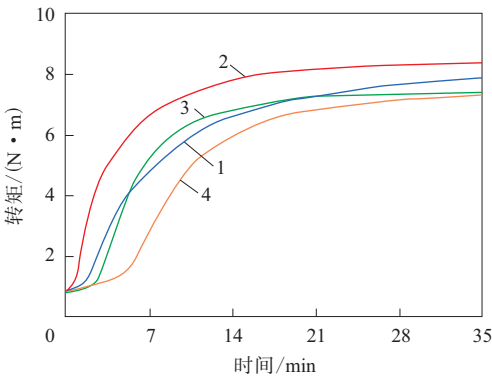
促进剂种类对CR胶料硫化特性(150 °C)的影响见表1和图2。

F_L 为最小转矩,表征胶料的粘度和流动性; F_{max} 为最大转矩,表征胶料硫化结束时的最高硫化程度。从表1和图2可以看出:促进剂种类对胶料的粘度和流动性基本无影响;二乙基硫脲胶料的硫化程度最高,其次是亚乙基硫脲胶料,三甲基硫脲和四甲基硫脲胶料的硫化程度基本相同。

t_{s2} 为胶料转矩达到 $F_L + 0.2$ N $\cdot$ m的时间,此时胶料开始硫化,可以间接认为是胶料开始定型

表1 促进剂种类对CR胶料硫化特性的影响

项 目	促进剂种类			
	亚乙基硫脲	二乙基硫脲	三甲基硫脲	四甲基硫脲
$F_L/(N \cdot m)$	0.82	0.83	0.79	0.83
$F_{max}/(N \cdot m)$	7.88	8.39	7.39	7.32
t_{s1}/min	0.82	0.73	2.11	2.56
t_{s2}/min	1.19	0.73	2.11	2.56
t_{10}/min	2.20	1.03	3.07	5.10
t_{90}/min	17.66	10.96	12.26	17.49



1—亚乙基硫脲;2—二乙基硫脲;3—三甲基硫脲;4—四甲基硫脲。

图2 促进剂种类对CR胶料硫化曲线的影响

的时间, t_{s2} 越短表示胶料越容易发生死料。从表1可以看出: 二乙基硫脲胶料的 t_{s2} 最短, 即定型时间最短, 反应速度最快; 四甲基硫脲胶料的 t_{s2} 最长。

t_{10} 为胶料的焦烧时间, 其长短关系到胶料加工的安全性, 因此胶料需要适宜的 t_{10} 来保证生产操作。从表1和图2可以看出, 二乙基硫脲胶料的 t_{10} 最短, 四甲基硫脲胶料最长。考虑到实际生产情况, 胶料的 t_{10} 应在2 min以上, 因此二乙基硫脲不符合生产要求。

t_{90} 为正硫化时间, 是胶料硫化程度达到90%时的时间。从表1可以看出, 二乙基硫脲胶料的 t_{90} 最短, 硫化速度最快, 其次是三甲基硫脲胶料, 亚乙基硫脲和四甲基硫脲胶料的 t_{90} 基本相同, 硫化速度较慢。促进剂的结构影响其活性, 分析4种促进剂的结构可以得出: 二乙基硫脲侧基是乙基, 由于与甲基相比乙基的诱导效应大, 供电子能力较强, 使得电子可以在 σ 键上传递, 故二乙基硫脲的活性大, 其胶料的硫化速度快; 甲基的吸电子能力较强, 会降低促进剂的活性, 甲基越多降低效应越明显, 因此四甲基硫脲胶料比三甲基硫脲胶料的硫化速度慢。

2.1.2 物理性能

由硫化特性研究可知, 二乙基硫脲作为促进剂, 其胶料的焦烧时间太短, 不能满足生产要求。因此选择亚乙基硫脲、三甲基硫脲和四甲基硫脲, 研究促进剂种类对CR胶料物理性能的影响, 结果见表2。

表2 促进剂种类对CR胶料物理性能的影响

项 目	促进剂种类		
	亚乙基硫脲	三甲基硫脲	四甲基硫脲
邵尔A型硬度/度	75	75	75
100%定伸应力/MPa	6.9	6.5	5.9
拉伸强度/MPa	18.4	18.4	18.5
拉伸伸长率/%	262	283	347
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	36	36	35
低温脆性温度/℃	-35	-35	-35
压缩永久变形/%	18	12	16
回弹值/%	53	54	53
耐臭氧老化性能	无龟裂	无龟裂	无龟裂
100℃×96 h热空气老化后			
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+4
拉伸强度变化率/%	-7	-7	-6
拉伸伸长率变化率/%	-10	-8	-9

从表2可以看出, 促进剂种类对CR胶料的硬度、拉伸强度、撕裂强度、低温脆性温度、回弹值和耐臭氧老化性能均影响不大。亚乙基硫脲胶料的100%定伸应力最大, 拉伸伸长率最小。分析认为: 这是由于亚乙基硫脲胶料的内部交联网络较为密集, 在外力作用下表现出100%定伸应力较大; 同时在持续的外力作用下, 密集的网络易发生应力集中现象, 从而导致拉伸伸长率减小。同理, 四甲基硫脲胶料则表现相反, 其100%定伸应力最小, 拉伸伸长率最大。

从表2还可以看出: 三甲基硫脲胶料的压缩永久变形最小; 经热空气老化后, 3种胶料的性能变化率均较低。

由于高温下挥发的四甲基硫脲具有刺激性气味, 刺激呼吸道, 使嗓子发涩、发干, 因此其胶料混炼时对环境污染较大, 不利于人体健康, 考虑摒弃。而三甲基硫脲在高温下不挥发, 对环境较为友好, 同时考虑胶料压缩后的恢复性, 对胶料的压缩永久变形要求较高, 故胶料的促进剂最终选用三甲基硫脲。

2.2 炭黑用量对CR胶料性能的影响

由上述研究已知,三甲基硫脲胶料的压缩永久变形较小,因此将三甲基硫脲胶料硫化成产品并进行相应的性能测试。结果发现产品的刚度偏高,硬度偏大,因此考虑减小炭黑用量,以降低产品刚度,减小产品硬度,同时还可以提高胶料的流动性、产品的工艺性和可操作性。

将配方中的炭黑N550用量由60份减小至50份,而胶料采用相同的工艺混炼,其性能测试结果如表3所示。

表3 炭黑N550用量对CR胶料门尼粘度和物理性能的影响

项 目	炭黑N550用量/份	
	60	50
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	101	90
邵尔A型硬度/度	75	72
100%定伸应力/MPa	6.5	6.2
拉伸强度/MPa	18.4	18.6
拉断伸长率/%	283	314
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	37
低温脆性温度/℃	-35	-35
压缩永久变形/%	12	12
回弹值/%	54	56
耐臭氧老化性能	无龟裂	无龟裂
100℃×96h热空气老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+5	+3
拉伸强度变化率/%	-7	-5
拉断伸长率变化率/%	-8	-10

从表3可以看出:炭黑N550用量减小后,胶料的门尼粘度明显降低,即流动性提高,工艺性能也得到提高;硬度和100%定伸应力减小,拉断伸长率增大,这是由于炭黑粒子在橡胶中可以形成物理交联网络,炭黑用量减小后,胶料的物理交联网络密度降低。同时也可以看出,减小炭黑N550用量对胶料的其他物理性能基本无影响,说明适量减小炭黑用量仍能满足胶料的性能要求。

2.3 TG分析

为了进一步研究CR胶料的耐热性,取硫化胶在第三方实验室进行TG和微分热重(DTG)分析,结果分别见图3和4。

从图3可以看出,在氮气氛围中,CR胶料的质量损失主要分为3个阶段。第1阶段发生在250℃之前,此时主要是胶料中的油等易挥发的小分

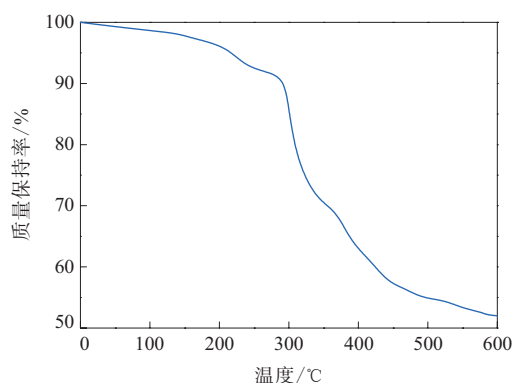


图3 CR胶料的TG曲线

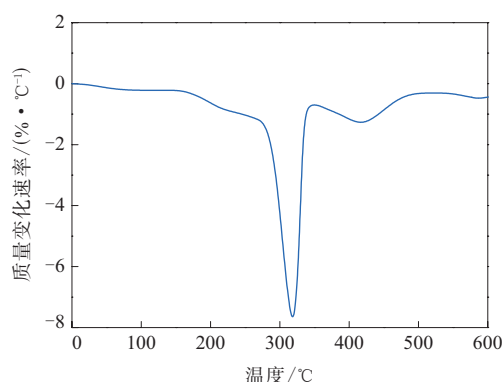


图4 CR胶料的DTG曲线

子物质先析出,此阶段胶料的质量损失率为9.76%。第2阶段发生在250~350℃之间,随着温度的升高和反应的进行,在298℃时,胶料的质量损失开始明显增大,这是由于CR中的碳-氯键能较低,在此温度下开始发生断键和脱HCl反应;当温度达到321℃时,胶料的质量损失速率(见图4)达到峰值,说明CR脱HCl反应达到峰值。第2阶段胶料的质量损失率为21.81%。第3阶段发生在350~500℃,主要发生CR主链的断链而释放出小分子,此阶段胶料的质量损失率为13.43%。温度高于500℃还有少量主链缓慢降解。

3 结论

(1)二乙基硫脲胶料的 t_{10} 最短,四甲基硫脲胶料最长;二乙基硫脲胶料的 t_{90} 最短,亚乙基硫脲和四甲基硫脲胶料均较长;二乙基硫脲胶料的硫化程度最高,三甲基硫脲和四甲基硫脲胶料均较低。

(2) 亚乙基硫脲胶料的100%定伸应力最大, 拉断伸长率最小; 四甲基硫脲胶料的100%定伸应力最小, 拉断伸长率最大; 三甲基硫脲胶料的压缩永久变形最小。促进剂种类对胶料其他物理性能的影响均不大, 且热空气老化后胶料的性能变化率均较低。

(3) 炭黑N550用量由60份减小至50份后, CR胶料的门尼粘度明显降低, 硬度和100%定伸应力减小, 拉断伸长率增大, 其他物理性能变化不大。

(4) TG分析表明: 当温度达到298 ℃时, CR的碳-氯键开始分解; 当温度达到321 ℃时, 胶料的分解速率最大。

参考文献:

- [1] 于凯本, 李天涯, 井源. 硫化与补强体系对氯丁橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1002-1005.
- [2] Ismail H, Leong H C. Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/Chloroprene Rubber and Epoxidized Natural Rubber/Chloroprene Rubber Blends[J]. Polymer Testing, 2001, 20(5): 509-516.
- [3] 王进文. 炭黑填充氯丁橡胶胶料用新型促进剂和硫化剂[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(11): 1-6.
- [4] Siri Wong C, Sea-Oui P, Sirisinha C. Comparison of Coupling Effectiveness among Amino-, Chloro-, and Mercapto- Silanes in Chloroprene Rubber[J]. Advanced Materials Research, 2013, 747: 530-533.
- [5] 潘弋人, 刘华侨, 张萌. 硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(11): 835-838.
- [6] 张检, 王海刚. 氯丁橡胶的老化和寿命预测研究[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(16): 24-26.
- [7] Kahraman H, Haberstroh E. Mechanical Characterisation of Anisotropic Stress Softening in Carbon Black Filled Rubber[J]. Plastics Rubber & Composites, 2013, 42(1): 19-25.
- [8] Ramzy A G, Hagvall L, Pei M N, et al. Investigation of Diethylthiourea and Ethyl Isothiocyanate as Potent Skin Allergens in Chloroprene Rubber[J]. Contact Dermatitis, 2015, 72(3): 139-146.
- [9] 金耀程, 韩雪, 李帅孝. 硫化促进剂对氯丁橡胶性能的影响[J]. 当代化工, 2016, 45(3): 514-516.
- [10] 张馨, 乌仁其木格, 李林英. 不同种类填料对氯丁橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2016, 26(6): 56-59.
- [11] 米广杰, 于凯本, 李天涯. 不同牌号炭黑对氯丁橡胶与黄铜粘合的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(11): 1214-1217.

收稿日期: 2020-03-07

Effects of Accelerator Type and Carbon Black Content on Properties of CR

CHI Zhouxun, ZHANG Zuoxin, SUN Junping, ZHU Penggang, LI Nan

(CRRC Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266000, China)

Abstract: The effects of accelerator type and carbon black content on the properties of chloroprene rubber (CR) were studied. The results showed that the t_{10} of the compound with N, N'-diethyl thiourea (diethyl thiourea for short) was the shortest, while that of the compound with tetramethyl thiourea was the longest. The t_{90} of the compound with diethyl thiourea was the shortest, while that of the compound with 1, 2-ethylidene thiourea (ethylidene thiourea for short) or tetramethyl thiourea was longer. The vulcanization degree of the compound with diethyl thiourea was the highest, while that of the compound with N, N, N'-trimethyl thiourea (trimethyl thiourea for short) or tetramethyl thiourea was lower. The modulus at 100% elongation of the compound with ethylidene thiourea was the highest, and the elongation at break was the lowest. The modulus at 100% elongation of the compound with tetramethyl thiourea was the lowest, and the elongation at break was the highest. The compression set of the compound with trimethyl thiourea was the smallest. The Mooney viscosity and hardness of the compound could be reduced by decreasing the content of carbon black N550. When the temperature of thermogravimetric analysis reached 298 ℃, the C-Cl bond of CR began to decompose.

Key words: CR; accelerator; carbon black; vulcanization characteristics; physical property; thermogravimetry analysis