

NR/BR/TPI 共混物硫化体系的研究

赵金义, 孟凡良, 黄宝琛, 姚 薇, 张玉瑾

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究了普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)和有效硫化体系(EV)对 NR/BR/TPI 共混物(共混比为 40/40/20)性能的影响,特别是 CV 体系中硫黄和促进剂 DM 用量的影响。结果表明,采用 CV 体系,NR/BR/TPI 共混物的耐疲劳性能等物理性能较好,硫黄用量为 3 份、促进剂 DM 用量为 1 份时,共混物的撕裂强度和耐屈挠性能最好,其它性能也保持在较高水平。配合剂直接加入共混胶中混炼比分别加入 3 种生胶混炼后再加以混合的方式可获得更好的力学性能,但正硫化时间和焦烧时间缩短。

关键词:NR;BR;TPI;胎侧胶;硫化体系

中图分类号:TQ332.1⁺2;TQ333.3;TQ330.1⁺3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)10-0581-05

轮胎在使用时,胎侧受到频繁剧烈的屈挠变形及周向和径向的压缩与拉伸,极易产生裂口,要求胶料具有良好的耐天候老化、耐屈挠性能和抗撕裂性能。NR 具有优良的力学性能,目前胎侧胶配方多采用 NR 与其它 SR,如 BR 和 EPDM 等并用。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)又称人工合成古塔波胶(Gutta-percha Rubber),与普通 NR 或 IR 具有完全相同的化学组成,但分子链节为反式结构。TPI 硫化胶具有良好的动态疲劳性能,且与通用橡胶有很好的并用性^[1]。研究^[2]表明,在 NR/BR 中添加 20~40 份 TPI,在保持其它性能基本不变的情况下,可以进一步提高胶料的耐疲劳性能。硫化体系对硫化胶物理性能影响很大,本工作主要研究普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)和有效硫化体系(EV)对 NR/BR/TPI 共混物(用于轮胎胎侧胶)物理性能的影响,重点研究 CV 体系中硫黄和促进剂 DM 用量的影响,以期在 TPI 在轮胎中应用打下基础。

1 实验

1.1 原材料

NR,1[#]烟胶片,泰国产品;BR(顺式结构摩尔

分数为 0.96~0.98),牌号 BR9000,中国石化齐鲁石化分公司橡胶厂产品;炭黑 N539,青岛德固萨化学有限公司产品;芳烃油(芳烃质量分数为 0.367),济南炼油厂产品;TPI(反式结构摩尔分数大于 0.98),自制;其它均为市售橡胶工业常用材料。

1.2 配方

基本配方:NR 40,BR 40,TPI 20,氧化锌 5,硬脂酸 1,炭黑 N539 50,防老剂 RD 1,防老剂 4020 1,芳烃油 5,硫黄 变量,促进剂 DM 变量。

1.3 仪器与设备

Φ160 mm×320 mm 双辊筒开炼机,上海轻工业机械技术研究所产品;XLB 型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;EK2000M 型门尼粘度仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;GT-M2000 型硫化测定仪和 AT-7000M 电脑伺服拉力试验机,台湾高铁科技股份有限公司产品;CJ-6 型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;401A 型老化试验箱,上海市试验一七四总厂产品;YS-25 型压缩试验机,上海化工机械厂产品;PL-140 型橡胶拉力疲劳机,北京化工机械试验厂产品。

1.4 混炼工艺

混炼工艺:开炼机辊筒温度升至 70℃时加入 TPI,塑化后,再加入塑炼好的 NR 和 BR,待胶料包辊后,依次加入硬脂酸、防老剂、促进剂、氧化锌等小料,随后加入炭黑和芳烃油,最后加入硫黄。

混炼均匀后,将辊距调至 1 mm,薄通 6 遍下片,下片时间约 1 min。胶料停放 8 h 后返炼,下片。然后在平板硫化机上硫化($143\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$),制备试样。

1.5 性能测试

拉伸强度、撕裂强度、邵尔 A 型硬度、门尼焦烧时间、回弹值、压缩生热、热空气老化和屈挠性能分别按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系的影响

NR,BR 和 TPI 都可以采用硫黄硫化体系进行硫化,选择最常用的 CV,EV 和 SEV 体系进行试验,考察硫化体系对 NR/BR/TPI 共混物性能的影响,结果见表 1。

表 1 硫化体系对 NR/BR/TPI 共混物性能的影响

项 目	CV 体系	EV 体系	SEV 体系
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	44.05	43.37	42.35
硫化仪数据(120 $^{\circ}\text{C}$)			
t_{s1}/min	2.85	4.67	2.42
t_{90}/min	14.97	15.65	10.18
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.186	0.178	0.186
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.557	0.764	1.802
邵尔 A 型硬度/度	65	68	65
300%定伸应力/MPa	10.81	4.27	10.06
拉伸强度/MPa	15.45	9.52	17.73
拉断伸长率/%	406	563	502
回弹值/%	47	36	43
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	36.07	48.61	43.47
固特里奇压缩温升/ $^{\circ}\text{C}$	7.5	10.0	7.5
屈挠裂口长度(5 万次)/mm	3.9	20.5	14.3

注:CV 体系硫黄/促进剂 DM 用量比为 3/1;EV 体系硫黄/促进剂 DM 用量比为 0.5/2.5;SEV 体系硫黄/促进剂 DM 用量比为 2.0/1.4。

从表 1 可以看出,3 种硫化体系中,SEV 体系胶料的 t_{90} 最小,EV 体系的最大;EV 体系的 t_{s1} 最大,CV 体系和 SEV 体系的相差不大;3 种硫化体系共混物的门尼粘度和 M_L 相差不大。从力学性能上看,3 种硫化体系共混物的邵尔 A 型硬度相近,CV 体系除了撕裂强度稍低外,拉伸强度和 300%定伸应力等都保持在较高的水平,其中回弹值、固特里奇压缩生热和屈挠性能尤为突出,这是由于 CV 体系的交联网络多硫键含量较多,具有高度的主链改性,故硫化胶具有良好的初始疲劳

性能和动态性能;而 EV 和 SEV 体系中单硫键和双硫键含量较多,故其动态性能和疲劳性能不如 CV 体系^[3]。由此可见,在 NR/BR/TPI 共混物中使用 CV 体系可以获得较好的力学性能和动态性能。

2.2 硫黄用量的影响

2.2.1 硫化特性

采用 CV 体系,硫黄用量对 NR/BR/TPI 共混物硫化特性的影响见表 2。

表 2 硫黄用量对 NR/BR/TPI 共混物硫化特性的影响

项 目	硫黄用量/份				
	2	3	4	5	6
t_{s1}/min	2.85	2.40	2.32	2.20	2.12
t_{90}/min	13.37	14.97	17.03	17.07	18.93
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.186	0.192	0.174	0.190	0.179
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.557	2.051	2.307	2.430	2.614

注:促进剂 DM 用量为 1 份。硫化温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

从表 2 可以看出,随着硫黄用量的增大, t_{s1} 缩短, t_{90} 延长; M_L 变化不大, M_H 逐渐增大,说明交联密度逐渐增大。

2.2.2 物理性能

NR,BR 和 TPI 都是不饱和橡胶,与硫黄的反应活性均很大,故硫黄用量直接影响着交联网络的结构,从而对 NR/BR/TPI 共混物的性能影响很大。图 1 示出了硫黄用量对 NR/BR/TPI 共混物物理性能的影响。

从图 1 可以看出,随着硫黄用量的增大,NR/BR/TPI 共混物的 300%定伸应力和邵尔 A 型硬度逐渐提高,而拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则逐渐下降,这与一般通用橡胶的变化规律不同,可能是由于 TPI 常温下易发生结晶,而硫化反应破坏了结晶,导致结晶度下降,虽然硫黄用量增大使交联密度增大,但不足以补偿结晶被破坏的影响,因此导致拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率下降。硫黄用量对门尼粘度影响不大,回弹值则单调上升,固特里奇压缩温升先增大后降低,在硫黄用量为 4 份时存在极大值,屈挠裂口长度在硫黄用量为 3 份时有最小值。

综上所述,对于 NR/BR/TPI 共混物,硫黄用量在 3 份左右时,胎侧胶最重要的撕裂强度和耐屈挠性能最好,同时其它性能也保持在较高的

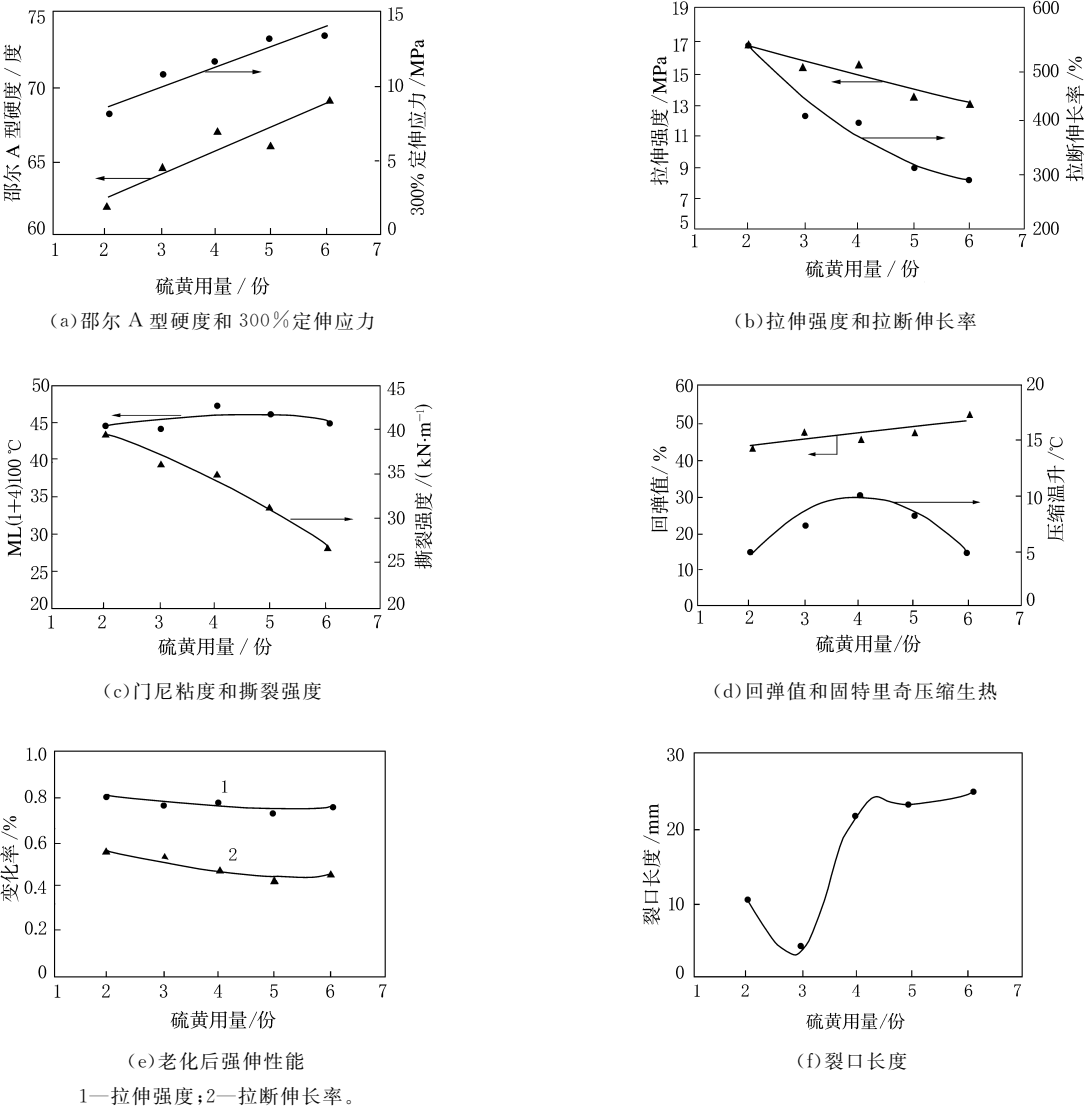


图 1 硫黄用量对 NR/BR/TPI 共混物物理性能的影响

水平。

2.3 促进剂 DM 用量的影响

2.3.1 硫化特性

采用 CV 体系,促进剂 DM 用量对共混物硫化特性的影响见表 3。

从表 3 可以看出,随着促进剂 DM 用量增大, t_{s1} 和 t_{90} 缩短, M_H 迅速增大, M_L 变化不大。

2.3.2 物理性能

促进剂 DM 用量对共混物物理性能的影响见图 2。

从图 2 可以看出,随着促进剂 DM 用量的增大,邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力增大,拉伸强

度和拉断伸长率降低,门尼粘度和撕裂强度略有增大,回弹值先增大后减小,且在促进剂 DM 用量为 1 份时存在最大值,固特里奇压缩生热先减

表 3 促进剂 DM 用量对 NR/BR/TPI 共混物硫化特性的影响

项 目	促进剂 DM 用量/份				
	0.6	0.8	1	1.2	1.4
t_{s1}/min	2.82	2.65	2.85	2.73	2.42
t_{90}/min	17.02	12.92	13.37	12.65	10.18
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.142	0.194	0.186	0.181	0.186
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.366	1.563	1.557	1.677	1.802

注:硫黄用量为 3 份。硫化温度为 120 °C。

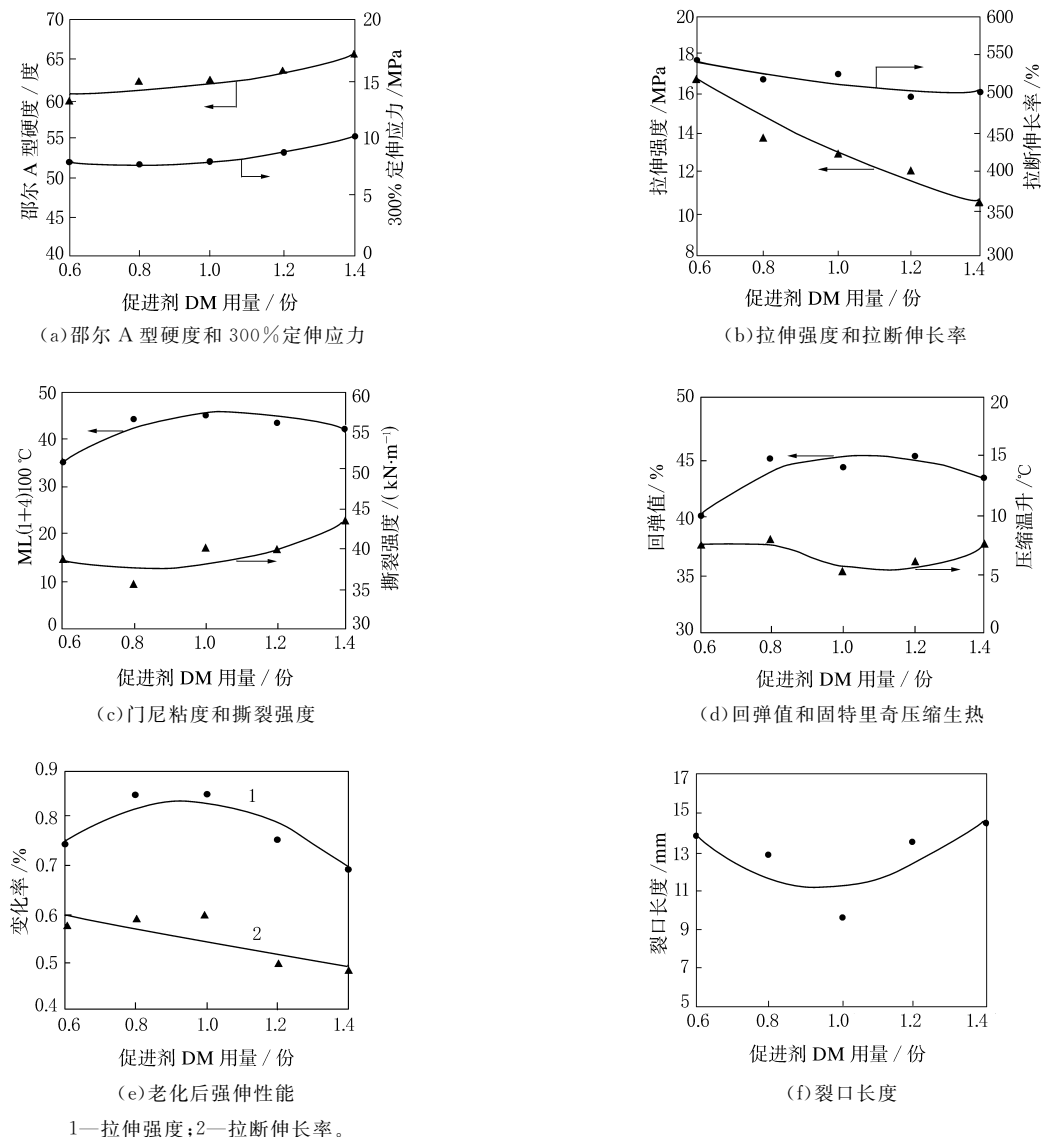


图 2 促进剂 DM 用量对 NR/BR/TPI 共混物物理性能的影响

小后增大,且在促进剂 DM 用量为 1.2 份左右时存在最小值,促进剂 DM 用量在 1 份左右时抗裂口增长性能最好。老化后,促进剂 DM 用量为 1 份时拉伸强度保持率最大,拉断伸长率变化率则随促进剂 DM 用量的增大而降低。综上所述,促进剂 DM 用量在 1 份左右时 NR/BR/TPI 共混物可以获得力学性能和动态性能的较好平衡。

2.4 混炼工艺的影响

混炼工艺直接影响着胶料混合均匀度和配合剂的分散状况,对硫化胶的物理性能影响较大。采用 CV 体系考察两种混炼方式对 NR/BR/TPI 共混物性能的影响。方式 1 是在开炼机上将配合

剂加入已混匀的 3 种生胶中混炼,方式 2 是将配合剂按生胶比例分为 3 份,分别加入 NR, BR 和 TPI 中混炼,最后将 3 种胶料一起混炼。试验结果见表 4。

从表 4 可以看出,采用方式 1, NR/BR/TPI 共混物的门尼粘度较大,焦烧时间和正硫化时间缩短,邵尔 A 型硬度、300% 定伸应力和拉伸强度较大,固特里奇压缩生热低,屈挠性能较好,而拉断伸长率、撕裂强度和回弹值等与方式 2 相差不大。综合考虑胎侧胶的撕裂强度、屈挠性能及固特里奇压缩生热,选用混炼方式 1 较好,但方式 1 焦烧时间较短,加工时要注意防止焦烧。

表 4 混炼方式对 NR/BR/TPI 共混物性能的影响

项 目	混炼方式 1	混炼方式 2
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	44.73	25.51
硫化仪数据(120 ℃)		
t_{s1}/min	2.85	3.83
t_{90}/min	13.37	18.30
邵尔 A 型硬度/度	62	55
300%定伸应力/MPa	8.02	6.46
拉伸强度/MPa	16.84	15.98
拉断伸长率/%	538	575
回弹值/%	44	47
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39.85	39.74
固特里奇压缩温升/℃	5.0	7.0
屈挠裂口长度(5 万次)/mm	9.6	10.5

注:硫黄用量为 3 份,促进剂用量为 1 份。

3 结论

(1)对于 NR/BR/TPI 共混物(共混比为 40/40/20),在 CV,SEV 和 EV 体系中,采用 CV 体

系可以获得较好的力学性能。
(2)CV 体系中硫黄用量为 3 份、促进剂 DM 用量为 1 份时,撕裂强度和耐屈挠性能最好,同时其它性能也保持在较高水平。
(3)配合剂直接加入塑炼后的生胶中混炼比分别加入 3 种生胶混炼后再加以混合的方式可获得更好的力学性能,但正硫化时间和焦烧时间缩短。

参考文献:

[1] 张文禹,黄宝琛,杜爱华,等. TPI/HVBR 共混物的性能[J]. 橡胶工业,2001,48(12):709-712.
[2] 杜爱华,黄宝琛,王 炎,等. TPI/BR/NR 胎侧胶的混料回归设计[J]. 合成橡胶工业,2002,25(3):158-160.
[3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997. 116-121.

收稿日期:2004-04-05

Study on curing system of NR/BR/TPI blend

ZHAO Jin-yi, MENG Fan-liang, HUANG Bao-chen, YAO Wei, ZHANG Yu-jin
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of the conventional vulcanization(CV), semi-efficient vulcanization(SEV), efficient vulcanization(EV), especially the levels of sulfur and accelerator DM on the properties of NR/BR/TPI(40/40/20) blend were investigated. The results showed that the better fatigue property of the blend was obtained by using CV system, and the best tear strength and flexibility of the blend were obtained by using 3 phr of sulfur and 1 phr of DM without affecting the other properties.

Keywords: NR; BR; TPI; sidewall compound; curing system

商务部对进口 EPDM 反倾销立案调查

中图分类号: TQ333.4 文献标识码: D

商务部于 2004 年 8 月 10 日发布第 42 号公告,决定自即日起对原产于美国、韩国和荷兰的进口 EPDM 进行反倾销立案调查。
此次反倾销调查涉及的 EPDM 在中华人民共和国海关进出口税则中列为 40027010 和 40027090。
目前世界上 EPDM 的产量占全部 EPR 产量的 90%以上。EPR 是 20 世纪 80 年代以来国外几大 SR 品种中发展最快的一种,目前产能和消耗量居第 3 位,仅次于 SBR 和 BR。

商务部于 2004 年 6 月 16 日收到吉林化学工业股份有限公司代表国内 EPDM 产业提交的反倾销调查申请。该公司为国内唯一的 EPDM 生产企业,其产量在 2001 年至 2004 年一季度均占全国同期总产量的 100%。根据《中华人民共和国反倾销条例》的规定,商务部将从即日起对原产于美国、韩国和荷兰的进口 EPDM 的倾销、倾销幅度及其对中国国内产业的损害、损害程度进行调查。
本反倾销调查通常情况下在一年之内结束,即于 2005 年 8 月 10 日之前结束,特殊情况下可延长至 2006 年 2 月 9 日。
(摘自《中国化工报》,2004-08-11)