

提高 IIR 自行车轮胎内胎胶料硫化活性的研究

陆晓中¹, 孙晓民¹, 李春兴², 赵凤奇², 王 维², 白俊烈³

(1. 北京石油化工学院, 北京 102617; 2. 北京燕山石油化工集团股份有限公司 胜利工贸公司, 北京 102503; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要:研究 IIR 自行车轮胎内胎胶料的硫化特性。通过正交试验设计方法考察硫化体系种类及用量等因素对胶料硫化特性及物理性能的影响。得到优化配方如下: IIR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, MLPB 2.5, 古马隆树脂 5, 环烷油 20, 炭黑 N660 55, 炭黑 N550 20, 硫黄 1.5, 促进剂 TMTD 1.5, 促进剂 M 0.6, 促进剂 ZDC 0.6。与原配方相比, 在正硫化时间基本相同的前提下, 硫化温度可降低 10℃, 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率等提高。

关键词: IIR; 正交试验设计; 正硫化时间; 物理性能

中图分类号: TQ333.6; TQ336.1+2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)10-0599-04

IIR 是异丁烯与少量异戊二烯的低温(−100℃左右)共聚物。用异丁烯与异戊二烯共聚的目的是在聚合物中引入不饱和和键, 以便使聚合物可用硫黄硫化, 从而提高 IIR 的通用性。

IIR 的气密性优异, 40℃时的气透系数为 $0.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$, 约为 NR 的 1/20, BR 的 1/76, SBR 的 1/8, EPR 的 1/13, 且其综合性能优异, 因此广泛应用于轮胎和其它橡胶制品。

但是, 由于 IIR 的不饱和度较低, 硫化困难, 一般要选用高活性硫化促进剂, 并采用高温长时间硫化, 生产效率低, 能耗大。本工作采用正交设计方法研究硫化体系种类及用量对 IIR 自行车轮胎内胎胶料硫化特性及物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

IIR1751 和马来酸酐化聚丁二烯(MLPB)分别为北京燕山石油化工集团股份有限公司合成橡胶厂和胜利工贸公司产品, 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

IIR 100, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 古马隆树

脂 4.8, 高芳烃油 22.6, 炭黑 N660 58, 炭黑 N550 10, 硫黄 1.5, 促进剂 TMTD 1.7, 促进剂 DM 0.6, 合计 204.2。含胶率为 48.97%。硫化条件: 160℃×12.42 min。

1.3 主要仪器与设备

C220E 型无转子橡胶硫化仪和 T2000E 型电子拉力试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品; XHS-A 型硬度计, 营口市材料试验机厂产品; Φ160 mm 开放式炼胶机和 QLB-350×350×2 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品。

1.4 工艺

IIR 塑炼包辊→开炼机混炼→模压硫化→裁片待用。

1.5 性能测试

硫化胶各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验方案

以改性剂(MLPB)、填充油(环烷油)和补强填料(炭黑)用量及硫化体系的种类和用量作为试验因子, 选用正交表 $L_9(3^4)$, 因子水平设计如表 1 所示。

根据因子水平表, 按正交设计表 $L_9(3^4)$ 设计试验配方如表 2 所示。

作者简介: 陆晓中(1964-), 男, 江苏无锡人, 北京石油化工学院副教授, 硕士, 主要从事高分子材料的加工、改性与应用的研究工作。

表 1 配方正交试验因子和水平

项 目	水平 1	水平 2	水平 3
MLPB 用量(因子 A)	0	2.5	5
环烷油用量(因子 B)	20	22.5	25
炭黑种类和用量(因子 C)			
N660	55	55	50
N550	20	15	15
硫化体系种类和用量(因子 D)			
硫黄	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTD	1.2	1.5	1.5
促进剂 M	0.5	0.6	0.6
促进剂 ZDC	0.5	0.6	0.6

2.2 硫化时间

各配方的 t_{10} 和 t_{90} 测定结果如表 3 所示。

为了确定胶料在实际模压硫化温度(170 ℃)下的正硫化时间,根据范特霍夫法则计算每种胶料的等效硫化时间 t_e 。范特霍夫法则如下:

$$\frac{t_1}{t_2} = K^{\frac{\theta_2 - \theta_1}{10}}$$

式中 t_1 ——温度为 θ_1 时的硫化时间,min;
 t_2 ——温度为 θ_2 时的硫化时间,min;
 K ——硫化温度因数。对于 IIR,在 170 ℃

表 2 根据因子和水平表设计的试验配方

组 分	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
IIR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MLPB	0	0	0	2.5	2.5	2.5	5	5	5
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
古马隆树脂	5	5	5	5	5	5	5	5	5
环烷油(密度 0.90 Mg·m ⁻³)	20	22.5	25	20	22.5	25	20	22.5	25
炭黑 N660	55	55	50	55	50	55	50	55	55
炭黑 N550	20	15	15	15	15	20	15	20	15
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTD	1.2	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.2
促进剂 M	0.5	0.6	0	0	0.5	0.6	0.6	0	0.5
促进剂 DM	0	0	0.6	0.6	0	0	0	0.6	0
促进剂 ZDC	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5
合计	209.7	207.7	205.2	207.7	204.7	217.7	205.2	217.7	214.7

注:配方 1~9 的含胶率分别为 47.69%,48.15%,48.73%,48.15%,48.85%,45.93%,48.73%,45.93%和 46.58%。

表 3 各配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 测定结果

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t_{10}	3.53	3.93	5.15	3.75	3.47	3.13	2.95	3.03	3.25
t_{90}	19.25	14.52	14.65	18.42	19.20	17.88	15.52	16.43	17.72

注:测定温度为 145 ℃。

左右 K 取 1.8。

此外,从胶料的硫化曲线可以看出试样的硫化平坦性均很好,即适当延长硫化时间对试样的物理性能不会产生不良影响,因此我们取工艺硫化时间 t 为:

$$t = t_e / 0.90$$

t_e 和 t 的计算结果如表 4 所示。

不同配方硫化胶的物理性能测试结果如表 5 所示。

2.3 正交试验数据分析

按照正交试验数据处理方法整理得到的各因子和水平对 t_{90} 的影响如表 6 所示,其影响程度曲线如图 1 所示。

由图 1 可见,因子 A 和因子 C 是影响胶料 t_{90} 的主要因素,要缩短胶料的正硫化时间、提高生产效率,因子 A 取水平 1 或 3 较好,因子 B 取水平 2 或 3 较好,因子 C 取水平 3 较好,因子 D 取水平 2 较好。

同理可以讨论各因子和水平对硫化胶各项物

表 4 t_e 和 t 计算结果										min
项 目	配方编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
t_e	4.43	3.33	3.37	4.23	4.42	4.12	3.57	3.78	4.08	
t	5	3.7	3.7	4.7	5	4.6	4	4.2	4.5	

注:硫化温度为 170 ℃;试样在模内的预热时间为 2 min,硫化压力为 10 MPa。

表 5 不同配方硫化胶物理性能测试结果									
项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
邵尔 A 型硬度/度	50	53	49	51	49	54	51	59	50
300%定伸应力/MPa	4.87	4.31	3.75	3.01	2.44	3.11	1.97	2.48	1.91
500%定伸应力/MPa	8.80	7.91	7.20	6.20	5.02	6.33	3.66	4.11	3.52
拉伸强度/MPa	10.49	11.12	9.51	7.95	8.04	8.10	7.22	6.22	5.73
拉断伸长率/%	596	656	592	608	694	630	813	724	729
拉断永久变形/%	32	40	20	20	32	32	48	60	56
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	32	30	36	36	40	28	25	24

注:硫化温度为 170 ℃。

表 6 各因子和水平下的 t_{90}					min
水平	因子				
	A	B	C	D	
1	16.14	17.43	17.85	18.72	
2	18.50	16.72	16.89	15.99	
3	16.56	16.75	16.46	16.50	

注:表中数据为对应于各因子和水平的 3 次试验的平均值;测试温度为 145 ℃。

理性能的影响,找出影响胶料各项性能的主要因素。但是,任何一个因子均会对胶料的性能产生影响,因此还必须分析各因子对胶料各项性能的综合影响。硫化体系组成和用量(因子 D)对胶料物理性能的综合影响如表 7 所示。由表 7 可见,

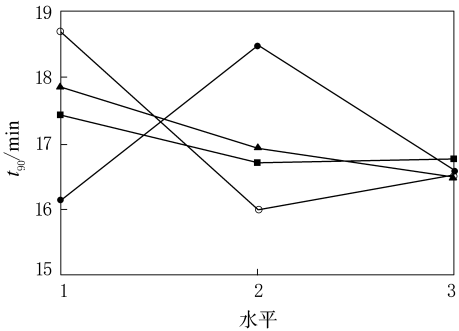


图 1 各因子和水平对胶料 t_{90} 的影响示意
●—因子 A;■—因子 B;▲—因子 C;○—因子 D。
因子 D 取水平 2 为好,即硫黄 1.5,促进剂 TMTD 1.5,促进剂 M 0.6,促进剂 ZDC

表 7 硫化体系组成和用量(因子 D)对胶料物理性能的综合影响												
项 目	配方编号									I_1	I_2	I_3
	1	9	5	6	2	7	8	4	3			
水平												
因子 A	1	3	2	2	1	3	3	2	1			
因子 B	1	3	2	3	2	1	2	1	3			
因子 C	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
因子 D	1	1	1	2	2	2	3	3	3			
邵尔 A 型硬度/度	50	50	49	54	53	51	59	51	49	149	158	159
300%定伸应力/MPa	4.87	1.91	2.44	3.11	4.31	1.97	2.48	3.01	3.75	9.22	9.39	9.24
500%定伸应力/MPa	8.80	3.52	5.02	6.33	7.91	3.66	4.11	6.20	7.20	17.34	17.90	17.51
拉伸强度/MPa	10.49	5.73	8.04	8.10	11.12	7.22	6.22	7.95	9.51	24.26	26.44	23.68
拉断伸长率/%	596	729	694	630	656	813	724	608	592	2 019	2 099	1 924
拉断永久变形/%	32	56	32	32	40	48	60	20	20	120	120	100
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	24	36	40	32	28	25	36	30	95	101	92

注: I_1 、 I_2 和 I_3 分别为因子 D 在水平 1、2 和 3 下性能测试结果的总和。

0.6。此时胶料的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均最大,综合性能最好,且此时试验胶料的平均正硫化时间最短。

以相同方法分别确定其它各因素的最佳水平,得出优化配方如表 8 所示。优化配方的物理性能如表 9 所示。

由表 9 可见,与基本配方相比,优化配方胶料的 t_{90} 缩短,定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率等性能均有较大幅度提高。

表 8 优化配方			
组 分	Y ₁	Y ₂	份
IIR	100	100	
MLPB	0	2.5	
氧化锌	5	5	
硬脂酸	1	1	
古马隆树脂	5	5	
环烷油(密度 0.90 Mg·m ⁻³)	20	20	
炭黑 N660	55	55	
炭黑 N550	20	20	
硫黄	1.5	1.5	
促进剂 TMTD	1.5	1.5	
促进剂 M	0.6	0.6	
促进剂 ZDC	0.6	0.6	
合计	210.2	212.7	

注:配方 Y₁ 和 Y₂ 的含胶率分别为 47.57%和 47.01%。

表 9 优化配方胶料的物理性能

项 目	Y ₁	Y ₂	基本配方
t_{90} (160℃)/min	10.40	7.77	12.42
邵尔 A 型硬度/度	61	70	
300%定伸应力/MPa	6.01	4.46	2.60
500%定伸应力/MPa	9.96	7.71	
拉伸强度/MPa	11.80	9.62	7.72
拉断伸长率/%	618	661	561
拉断永久变形/%	44	48	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	49	

3 结语

通过正交试验方法确定优化配方如下:IIR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,MLPB 2.5,古马隆树脂 5,环烷油 20,炭黑 N660 55,炭黑 N550 20,硫黄 1.5,促进剂 TMTD 1.5,促进剂 M 0.6,促进剂 ZDC 0.6。优化配方硫化体系中采用超速促进剂 ZDC,使胶料的硫化活性显著提高,MLPB 可在一定程度上提高胶料的拉断伸长率和撕裂强度;优化配方的定伸应力提高 2 倍左右,含胶率有所下降。

参考文献:

[1] 佚名. 丁腈橡胶配方技术[J]. 王作龄编译. 世界橡胶工业, 1998,25(4):51-58.

收稿日期:2004-05-16

未来 NR 价格将继续上扬

中图分类号:TQ332 文献标识码:D

印度《印度橡胶杂志》2004 年 80 卷 33 页报道:

IRSG(国际橡胶研究组织)秘书长布迪曼说,由于供应有限,而需求,特别是来自中国的需求特别强劲,未来几年世界橡胶价格仍将保持强势。2004 年标准胶块离岸价预计仍将保持在目前每千克 1.1~1.2 美元的水平,未来几年也不会发生多大变化。生胶价格将受到需求,特别是来自中国以及其它新兴国家,如印度、巴西和俄罗斯需求的支撑。IRSG 预测 2004~2005 年胶片离岸价将保持在目前每千克 1.3 美元的水平。

业内专家预测,近期内 NR 的短缺迫使用户转向依靠 SR。预计 NR 价格将在 4~5 年内升至每千克 2 美元的最高水平,而 SR 的扩大应用将

减缓 NR 价格的上扬速度。希望主要产胶国,如泰国、印度尼西亚、马来西亚和越南能扩大种植面积和产量。

泰国每年生产 240 万 t NR,大部分供出口,泰国政府最近推出了一项增加出口的计划,大约需 7 年时间新种胶树才能产胶。世界第 3 大产胶国印度的增产空间有限,因为该国只有南方和东北方才能种植胶树。第 2 大产胶国印度尼西亚今年产胶量可望从去年的 179 万 t 提高到 195 万 t。同时,越南最近已开始扮演生胶生产和出口大国角色,2010 年生胶生产能力将从 2004 年的 45 万 t 提高到 80 万 t。

世界第 5 大产胶国中国受种植数量和气候条件限制,NR 产量不会超过 50 万 t。中国去年进口 220 万 t 生胶,其中有 120 万 t 为 NR,其余为 SR。

(涂学忠摘译)