

氯化丁基橡胶/天然橡胶共混物性能的研究

孟宪德 左小青 李昕* 王懿* 纪奎江

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

马培瑜

(化工部青岛海洋涂料研究所 266071)

摘要 研究了共混比及硫化体系对氯化丁基橡胶(CIIR)/天然橡胶(NR)共混物性能的影响,探讨了老化温度及防老剂对氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物耐热氧化性能的影响。试验结果表明,氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM(5.0/1.5/1.0)硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的拉伸强度和扯断伸长率与按共混比计算的平均值差别较小,尤其是拉伸强度与计算值完全一致。当共混物中 CIIR 用量超过 50 份时,共混物的耐热氧化性能明显改善。不同防老剂对 CIIR/NR(50/50)共混物热氧老化的防护效能大小顺序为 RD 及 4010>4010NA>MB>D。防老剂 RD 先加入到 NR 中后再与 CIIR 共混,其防护效能更佳。

关键词 氯化丁基橡胶·天然橡胶·共混物·硫化体系·耐热氧化

氯化丁基橡胶(CIIR)与部分天然橡胶(NR)共混,可在不明显降低 CIIR 气密性^[1]的基础上,改进其与胎体的粘合性能,因而被广泛地用作无内胎轮胎的气密层胶料^[2]。而当 NR 与部分 CIIR 共混时,可以改进 NR 的防滑性能和耐屈挠性能,用于轮胎的胎面和胎侧^[3]。与其它通用橡胶共混物相比,有关 CIIR/NR 共混物的研究报道较少。本文研究了共混比及硫化体系对 CIIR/NR 共混物性能的影响,并详细探讨了老化温度及防老剂对氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的耐热氧化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CIIR1068, Exxon 公司产品; NR, 1 号烟片胶, 马来西亚产; 硫黄、氧化锌、硬脂酸、促进剂 TMTD、促进剂 CZ、促进剂 DM、促进剂 NA-22、防老剂 D、防老剂 RD、防老剂 MB、防老剂 4010、防老剂 4010NA 及半补强

炭黑等均为工业品。

1.2 共混物及试样制备

将 NR 塑炼后,与 CIIR 混匀,然后依次加入活性剂、促进剂、防老剂、补强剂和硫化剂,薄通 8 次后下片,即为所制得的共混物混炼胶。按 LH- I 型硫化仪测定的正硫化时间将混炼胶在平板硫化机上于 150℃下硫化,制得供性能测试用的试样。

1.3 分析测试

使用上海仪器厂生产的 YS- I 型应力松弛仪测定共混物硫化胶的应力松弛,试样尺寸为 2mm×10mm×60mm,伸长率为 50%,温度为 130℃,气氛为空气。其余物理机械性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 共混比及硫化体系对共混物性能的影响

不同硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物性能与共混比的关系如图 1—4 所示。图中所用的硫化体系如表 1 所示。图中虚线为按下

* 本院 92 届毕业生。

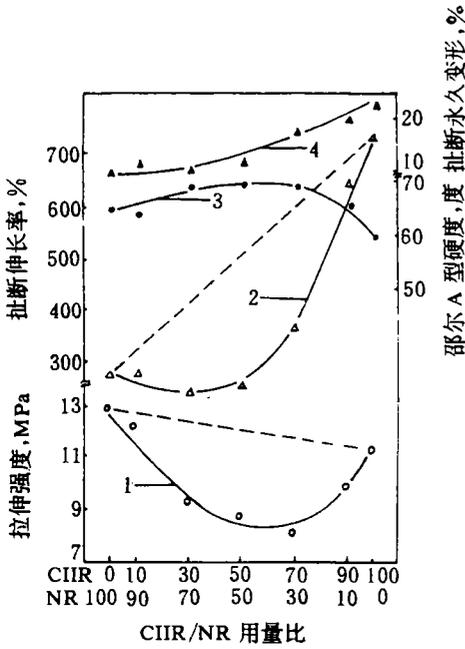


图1 1号硫化体系硫化的CIIR/NR共混物的性能与共混比的关系

1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—硬度;4—扯断永久变形

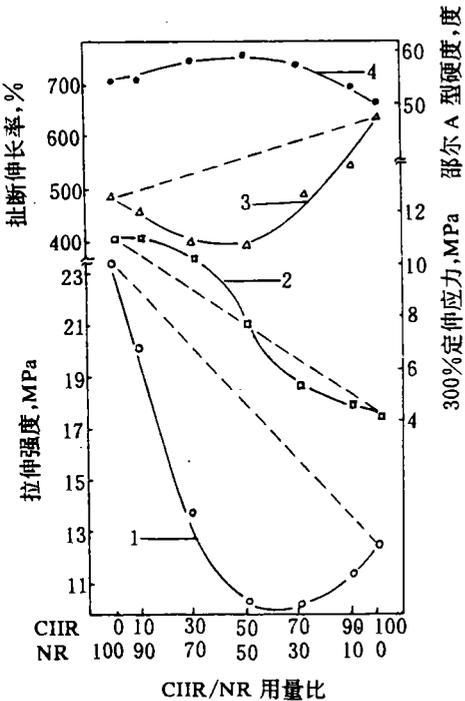


图2 2号硫化体系硫化的CIIR/NR共混物的性能与共混比的关系

1—拉伸强度;2—300%定伸应力;3—扯断伸长率;4—硬度

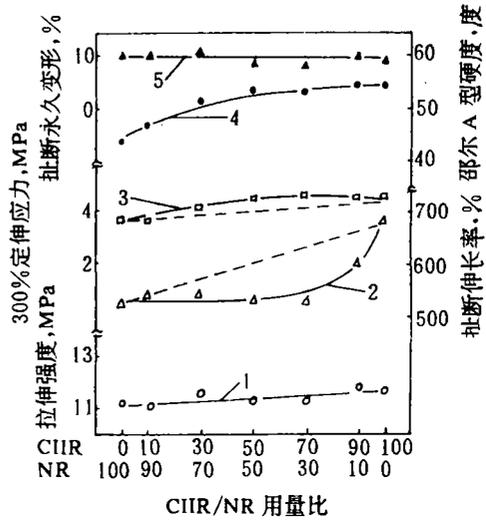


图3 3号硫化体系硫化的CIIR/NR共混物的性能与共混比的关系

1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—300%定伸应力;4—硬度;5—扯断永久变形

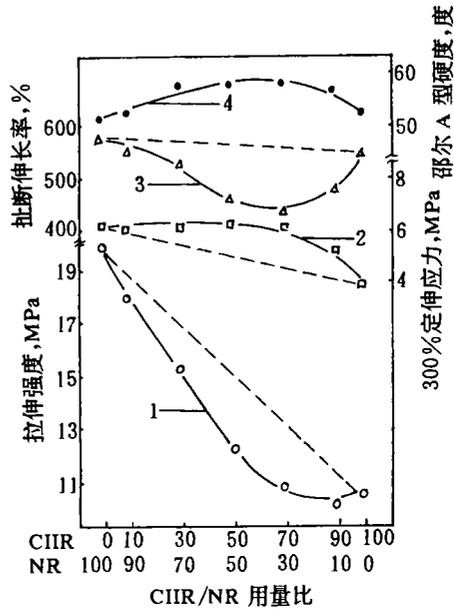


图4 4号硫化体系硫化的CIIR/NR共混物的性能与共混比的关系

1—拉伸强度;2—300%定伸应力;3—扯断永久变形;4—硬度

式计算的性能平均值与共混比的关系。

$$P_{CIIR/NR} = P_{CIIR}W_{CIIR} + P_{NR}W_{NR}$$

式中 P——性能;

表 1 图 1—4 中所用硫化体系配方

| 配 方 | 硫化体系编号 | | | |
|-----------|--------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| CIIR+NR | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 硫黄 | 2.0 | 2.0 | 0 | 1.5 |
| 氧化锌 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 促进剂 TMTD | 2.0 | 0 | 1.5 | 0 |
| 促进剂 DM | 0.5 | 0 | 1.0 | 1.0 |
| 促进剂 CZ | 0 | 1.5 | 0 | 0 |
| 促进剂 NA-22 | 0 | 0 | 0 | 2.0 |
| 硬脂酸 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

W——质量分数。

从图 1—4 可见,1 和 2 号硫化体系硫化的共混物的拉伸强度及扯断伸长率偏离按共混比计算的性能平均值较大,而 3 和 4 号硫化体系硫化的共混物的拉伸强度及扯断伸长率偏离性能平均值较小,尤其是 3 号硫化体系,其拉伸强度的实验值与计算的平均值完全一致。

对于不相容的弹性体共混物来说,当两相之间产生较好的共硫化时才具有较高的性能^[4]。而弹性体共混物的共硫化性受各弹性体的硫化反应性及硫化剂在不同弹性体相中的分配和扩散的影响。在 CIIR/NR 共混物中,CIIR 的不饱和度低,与硫化剂的反应性低,NR 的不饱和度高,与硫化剂的反应性高,而且硫黄、促进剂 TMTD、促进剂 DM 和促进剂 CZ 分配在 NR 相中多,结果导致 1 号和 2 号硫化体系不能使共混物产生较好的共硫化。在 3 号硫化体系中,氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 可使 CIIR 相产生硫化,

而其中的促进剂 TMTD 作为硫给予体使 NR 相产生硫化。在 4 号硫化体系中,氧化锌/促进剂 NA-22 可使 CIIR 相产生硫化,硫黄/促进剂 DM 可使 NR 相产生硫化。试验结果证明,3 号和 4 号硫化体系可使共混物产生较好的共硫化,尤其是产生较好的同步硫化。硫化胶的 300%定伸应力可以反映其交联程度。图 3 和 4 中 300%定伸应力的变化有力地说明了共混物的共硫化状况。

表 2 和 3 为不同硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的耐屈挠性能。由表 2 可见,3 号硫化体系硫化的共混物有较好的耐屈挠性能。由表 3 可见,用 2 号硫化体系硫化的共混物在以 NR 为主的情况下,当 CIIR 的用量为 30 份时,具有较高的耐屈挠性能。

2.2 共混物的耐热氧老化性能

图 5—9 为氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系硫化的不同共混比的

表 2 不同硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的耐屈挠性能

| CIIR/NR 共混比 | 产生 1 级裂口所需的屈挠次数,万次 | | |
|----------------|--------------------|---------|---------|
| | 1 号硫化体系 | 3 号硫化体系 | 4 号硫化体系 |
| 100/0 | 4.5* | 60 | 42.9 |
| 90/10 | 4.5* | 55.5 | 42.9 |
| 70/30 | 4.5 | 55.5 | 3.0 |
| 50/50 | 0.6 | 36 | 3.0 |
| 30/70 | 1.2 | 18 | 3.0 |
| 10/90 | 1.2 | 80* | 1.5 |
| 0/100 | 4.5* | 80* | 1.5 |

注: * 未出现裂口。

表 3 2 号硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的耐屈挠性能

| CIIR/NR 共混比 | 产生不同等级的裂口所需的屈挠次数,万次 | | | | | |
|-------------|---------------------|-------|-------|------|------|------|
| | 1 级 | 2 级 | 3 级 | 4 级 | 5 级 | 6 级 |
| 100/0 | 132.6* | — | — | — | — | — |
| 90/10 | 110.2 | 133.0 | 136.0 | — | — | — |
| 70/30 | 74.3 | — | — | — | — | — |
| 50/50 | 7.2 | 11.7 | 18.0 | 18.9 | 22.5 | 26.1 |
| 30/70 | 11.7 | 18.0 | 18.9 | 22.5 | 36.6 | 38.1 |
| 10/90 | 6.0 | 7.2 | 10.8 | 18.0 | 22.5 | 26.1 |
| 0/100 | 6.0 | 7.2 | 10.8 | — | 18.0 | 19.8 |

注: * 未出现裂口。

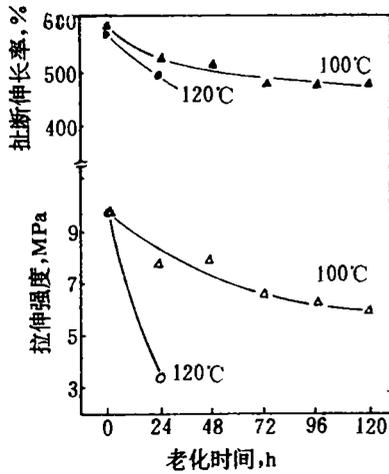


图5 CIIR/NR(0/100)在不同老化温度下的性能与老化时间的关系

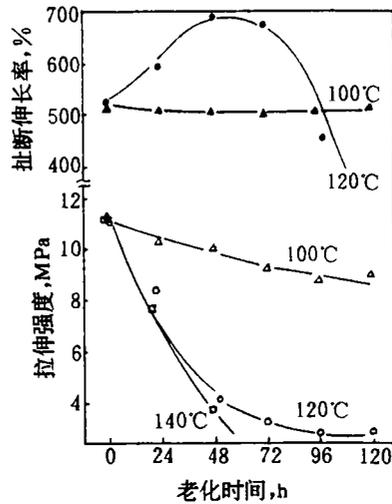


图7 CIIR/NR(50/50)在不同老化温度下的性能与老化时间的关系

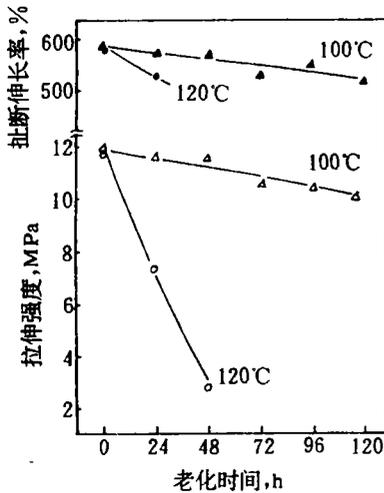


图6 CIIR/NR(30/70)在不同老化温度下的性能与老化时间的关系

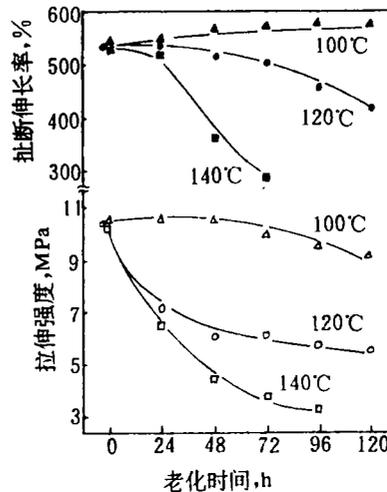


图8 CIIR/NR(70/30)在不同老化温度下的性能与老化时间的关系

CIIR/NR 共混物在不同老化温度下的性能与老化时间的关系。由图可见,只有当 CIIR 用量超过 50 份时,共混物的耐热氧老化性能才得到显著改善。这一点与其应力松弛的测定结果相一致(见图 10)。在老化温度为 120 C 时,拉伸强度下降程度随共混物中 NR 用量的增加而增大。对于单一橡胶硫化胶, NR 的拉伸强度下降在老化温度 100—120 C 范围内有一突变,CIIR 则在 120—140 C 范

围内有一突变。

2.3 防老剂对共混物耐热氧老化性能的影响

CIIR 具有较好的耐热氧老化性能,而 NR 由于不饱和度较高,耐热氧老化性能较差。上述实验已经证实,随着共混物中 NR 用量的增加,其耐热氧老化性能降低。因此,为

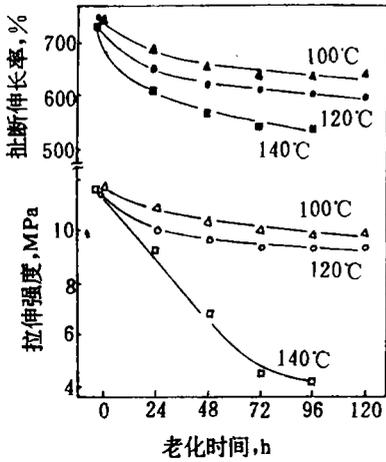


图 9 CIIR/NR(100/0)在不同老化温度下的性能与老化时间的关系

使 CIIR/NR 共混物具有较好的耐热氧老化性能,应加入防老剂。本试验采用如下 3 种方法将防老剂加入到共混物中。方法 A:先将 NR 与 CIIR 制成共混胶,再加入防老剂;方法 B:先将防老剂加入到 CIIR 中,然后再与 NR 共混;方法 C:先将防老剂加入到 NR 中,然后再与 CIIR 共混。不同防老剂及混入方法对 CIIR/NR(50/50)共混物耐热氧老化

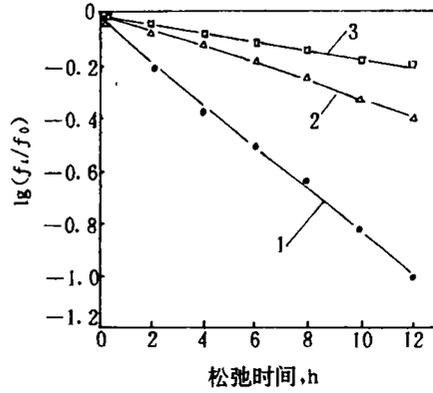


图 10 CIIR, NR 及 CIIR/NR(50/50)的应力松弛曲线

1—NR; 2—CIIR/NR; 3—CIIR

性能的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出,各种防老剂对共混物热氧老化的防护效能大小顺序为 RD 及 4010>4010NA>MB>D。一般防老剂的加入方法对共混物的耐热氧老化性能影响不大,唯有将防老剂 RD 按 C 法加入可使共混物的耐热氧老化性能得到明显改善。这是因为一般防老剂分子量较低,且都属于可溶性配合剂,其扩散速度较快,而防老剂 RD 的分子量较高,扩散较慢。

表 4 防老剂品种及加入方法对 CIIR/NR(50/50)共混物耐热氧老化性能的影响

| 防老剂品种 | 加入方法 | 老化前拉伸强度 MPa | 老化前扯断伸长率 % | 拉伸强度老化 系数 | 扯断伸长率 老化系数 | 抗张积老化 系数 |
|------------|------|----------------|---------------|--------------|---------------|-------------|
| 防老剂 D | A | 11.2 | 580 | 0.29 | 1.14 | 0.34 |
| | B | 10.4 | 550 | 0.32 | 1.13 | 0.36 |
| | C | 10.9 | 580 | 0.33 | 1.15 | 0.38 |
| 防老剂 RD | A | 11.7 | 610 | 0.50 | 1.20 | 0.60 |
| | B | 11.7 | 590 | 0.50 | 1.19 | 0.59 |
| | C | 11.6 | 570 | 0.60 | 1.21 | 0.74 |
| 防老剂 MB | A | 13.5 | 510 | 0.41 | 1.10 | 0.45 |
| | B | 13.6 | 510 | 0.44 | 1.10 | 0.48 |
| | C | 14.2 | 540 | 0.38 | 1.08 | 0.41 |
| 防老剂 4010 | A | 11.9 | 540 | 0.53 | 1.17 | 0.62 |
| | B | 11.9 | 605 | 0.57 | 1.04 | 0.60 |
| | C | 11.1 | 600 | 0.60 | 1.02 | 0.61 |
| 防老剂 4010NA | A | 11.7 | 610 | 0.50 | 1.15 | 0.57 |
| | B | 11.5 | 600 | 0.47 | 1.20 | 0.56 |
| | C | 11.4 | 580 | 0.46 | 1.12 | 0.52 |

注:防老剂用量均为 1 份,老化温度为 120°C,老化时间为 48h。

3. 结论

(1)不同硫化体系硫化的 CIIR/NR 共混物的拉伸强度和扯断伸长率,与按共混比计算的平均值相比,硫黄/氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系和硫黄/氧化锌/促进剂 CZ 硫化体系与平均值的偏离较大,氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系与硫黄/氧化锌/促进剂 DM/促进剂 NA-22 硫化体系与平均值的偏离较小,尤其是氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系的拉伸强度与计算值完全一致。

(2)用硫黄/氧化锌/促进剂 CZ 硫化体系硫化的共混物,在以 NR 为主的情况下,当 CIIR 用量为 30 份时,共混物的耐屈挠性能较高。

(3)用氧化锌/促进剂 TMTD/促进剂 DM 硫化体系硫化的共混物,当 CIIR 用量高于 50 份时,耐热氧老化性能明显改善。

(4)不同防老剂对 CIIR/NR(50/50)共

混物热氧老化防护效能大小顺序为 RD 及 4010>4010NA>MB>D。防老剂 RD 先加入到 NR 中后,再与 CIIR 共混,可提高热氧老化防护效能,而其它防老剂的加入方法对防护效能的影响不大。

参考文献

- 1 Marwede G W. Current status of tyre elastomers in Europe. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1993;46(5):380
- 2 Duchacek V, Kuta A. Long-time sulfenamide-accelerated sulfur vulcanization of natural rubber/chlorobutyl rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986;32(5):4840
- 3 Fusco J V, Young D G. Isobutylene-based polymers in tires-status and future trends. In: Symposium on 138th Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Washington D C, October 9-12, 1990; 8
- 4 Hess W M, Herd C R, Vegvari P G. Characterization of immiscible elastomer blends. *Rubb. Chem. Technol.*, 1993;66(3):329

收稿日期 1995-03-03

Study on Properties of CIIR/NR Blend

Meng Xiande, Zuo Xiaoqing, Li Xin, Wang Yi and Ji Kuijiang

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Ma Peiyu

(Marine Printing Institute, Qingdao 266072)

Abstract The influence of the blend ratio and the curing system on the properties of CIIR/NR blend was studied and the influence of the temperature during ageing and the antioxidant on the heat-oxygen age stability of CIIR/NR blend cured with ZnO/TMTD/MBTS was discussed. The test results showed that not much difference between the measured tensile strength and elongation at break and the calculated ones based on the blend ratio was found for the CIIR/NR blend cured with ZnO/TMTD/MBTS (5.0/1.5/1.0). When the content of CIIR exceeded 50 phr, the heat-oxygen age stability of the blend would be significantly improved. The order of the heat-oxygen age stability provided by various antioxidants to the CIIR/NR(50/50) blend was as follows: RD>4010NA>MB>D. The protective efficiency would be better when RD was added into NR before NR was blended with CIIR.

Keywords CIIR, NR, blend, curing system, heat-oxygen age stability