

# 配合剂对BR硫化胶透明性的影响

翁国文 张岩梅 褚晓波\* 喻晓峰\* 杨家庭\*

(徐州化工学校 221006)

**摘要** 用正交试验法探讨以BR为基材影响透明度的因素。透明橡胶制品的关键在于白炭黑和硫化体系的品种及用量的选择。结果表明:白炭黑采用德国、台湾等进口产品最佳;硫黄宜采用较高量配合;促进剂采用促进剂H,DM,M及少量超速促进剂。

**关键词** 透明橡胶,透明度,硫化体系,白炭黑

透明橡胶制品具有外表美观等特点,但由于橡胶中添加的配合剂品种较多,且相互作用,这给透明橡胶制品的原材料选择及工艺控制提出了严格要求。目前国内一般所称透明橡胶制品的大多数为半透明制品<sup>[1]</sup>,而高级透明橡胶制品的质量则低于国外水平。这里我们就影响橡胶透明性因素作初步探讨。

## 1 试验

### 1.1 原材料

BR,北京燕山石化公司产品;透明白炭黑,德国VN<sub>3</sub>、台湾产品以及苏州TS<sub>3</sub>和TM<sub>3</sub>;其它配合剂均为一般工业品。

### 1.2 试验仪器和设备

XK-160开炼机和LH-Ⅱ型硫化仪等。

### 1.3 试验方法

试验设计主要采用正交法。力学性能测定按国标进行;透明度测定采用百分制,其标准是完全不透明为0分,完全透明为100分,取两试样分别定为50和80分,为减少人为因素影响,采用4人打分取平均值的方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化体系与透明性

#### 2.1.1 促进剂品种

采用硫黄硫化体系,选用常用促进剂<sup>[2]</sup>进行单独硫化,结果见表1。由表1可知,促进剂H,M和DM效果较好,而其它促进剂均无透明性,故在硫黄硫化体系中宜采用促进剂M,DM和H为主促进剂,少量并用促进剂D,TT和PX。

表1 常见促进剂品种对透明度的影响

项 目	促 进 剂							
	H	M	DM	D	TT	CZ	PX	ZDC
透明度	80	75	75	5	5	5	5	5
硫化胶颜色	浅黄	浅黄	浅黄	深褐色	深褐色	深褐色	深褐色	深褐色

注:试验配方:BR 100;碳酸锌 1;硬脂酸 1;促进剂 1.5;硫黄 1.0。硫化条件:温度 140℃;时间 硫化仪测定 $t_{90}$ 。

#### 2.1.2 硫化体系用量

按一般配合情况<sup>[1,2]</sup>,选用七因素三水平和二因素二水平(表2)及正交表 $L_{18}$ (表3)进行试验,结果如表3.4和图1所示。

由上述结果可知:

(1)硫黄用量增加则透明度提高,这说明透明度与交联密度之间有密切关系。而硬脂酸和碳酸锌用量增加则透明度下降,这是由于折光率的缘故。

(2)促进剂H的透明度较高,促进剂

\* 本校95届毕业生。

表 2 L<sub>18</sub>因素和水平

因素		水 平			因素		水 平		
序号	名称	1	2	3	序号	名称	1	2	3
1	硫黄	1.8	2.2	2.8	5	PX	0	0.1	0.3
促进剂					6	TT	0	0.1	0.3
2	M	0	1.0	1.5	7	ZDC	0	0.15	0.3
3	DM	0	0.8	1.8	8	碳酸锌	1.0	1.5	—
4	H	0	0.8	1.5	9	硬脂酸	1.0	1.8	—

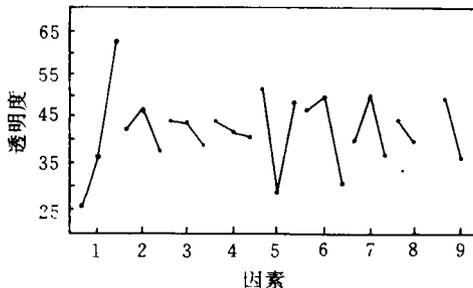
注:硫化条件:温度 140℃;时间 硫化仪测定的  $t_{90}$ 。

表 3 L<sub>18</sub>

试验号	因 素									透明度 K	备注
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	
2	1	2	2	2	2	2	2	1	2	38.30	
3	1	3	3	3	3	3	3	1	1	10	硫化胶呈深咖啡色
4	2	1	1	2	2	3	3	1	2	5	
5	2	2	2	3	3	1	1	1	1	48.3	
6	2	3	3	1	1	2	2	1	2	51.7	
7	3	1	2	1	3	2	3	1	1	80	
8	3	2	3	2	1	3	1	1	2	65	硫化胶呈浅茶色
9	3	3	1	3	2	1	2	1	1	63.3	
10	1	1	3	3	2	2	1	2	2	15	重结晶现象严重
11	1	2	1	1	3	3	2	2	1	36.7	
12	1	3	2	2	1	1	3	2	2	29.75	
13	2	1	2	3	1	3	2	2	1	43.3	
14	2	2	3	1	2	1	3	2	2	26.7	重结晶现象严重
15	2	3	1	2	3	2	1	2	1	48.3	
16	3	1	3	2	3	1	2	2	2	70	
17	3	2	1	3	2	1	3	2	1	70	
18	3	3	2	1	2	3	1	2	2	26.7	
K <sub>1</sub>	25.95	42.66	44.66	44.36	51.95	47.61	40.66	45.20	49.99		
K <sub>2</sub>	37.22	47.50	44.39	42.73	29.17	50.55	50.55	40.70	36.46	ΣK=728.05	
K <sub>3</sub>	62.50	38.29	39.73	41.65	48.88	31.12	36.91	—	—	K=42.8264	
R	36.55	9.21	4.93	2.71	22.78	19.43	13.64	4.50	13.53		

表 4 L<sub>18</sub>方差分析表

因子号	平方和	自由度	均方和	显著性	优选水平
1	3934.96	2	1967.48	①	3
2	254.67	2	127.33		2
3	89.00	2	44.50		1
4	20.12	2	10.06		1
5	1755.06	2	877.53	②	1
6	1294.58	2	647.29	④	2
7	591.41	2	295.71		2
8	85.77	1	85.77		1
9	775.32	1	775.32	③	1
总和	7940.26				

图 1 L<sub>18</sub>直观分析图

TT, ZDC, PX 硫化效果最差, 这与 2.1.1 结果一致。

(3) 影响透明度的主要因素依次为硫黄、促进剂 PX、硬脂酸和促进剂 TT。

(4) 透明度较好的试验号为 7<sup>#</sup>, 16<sup>#</sup> 和 17<sup>#</sup>; 较差试验号为 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 和 10<sup>#</sup>。最佳组合见表 4, 重现试验结果一致。

## 2.2 补强剂和软化剂等与透明性

### 2.2.1 品种

不同品种透明白炭黑的试验结果见表 5。由结果可知, 德国 VN<sub>3</sub> 的透明度最好, 其次为台湾产品, 国产产品质量最差。透明白炭黑的品种是影响透明度的最重要因素, 它们的主要差别在于粒径及其分布不同。只有当粒径小于可见光波长(380μm)时, 白炭黑才具有透明性, 且粒径越小透明性越好; 而粒径分布越窄(特别是超过 380μm 大粒径越少),

透明性越好。因此制造高级透明制品必须严格控制透明白炭黑的粒径及其分布, 否则其它配合剂即使配合得再好, 透明度也不会有多大提高。

对其它配合剂(如软化剂、活性剂和防老剂)进行单独试验, 结果见表 6。

表 5 不同品种白炭黑对透明度及性能的影响

项 目	白炭黑品种			
	VN <sub>3</sub>	台湾产品	TS <sub>3</sub>	TM <sub>3</sub>
透明度	75	75	40	37
拉伸强度, MPa	6.62	7.12	7.09	6.75
扯断伸长率, %	550	530	420	510
扯断永久变形, %	20	28	24	36
邵尔 A 型硬度, 度	68	66	67	66

注: 基本配方: BR 100; 活性剂 2.5; 促进剂 2.7; 软化剂 3; 硫化剂 2.8; 白炭黑 40。硫化条件: 温度 140℃; 时间 硫化仪测定的 t<sub>90</sub>。

表 6 常见配合剂对透明度的影响

项 目	活性剂(加入 20 份 TS <sub>3</sub> )				软化剂(不加 TS <sub>3</sub> )			防老剂(不加 TS <sub>3</sub> )	
	甘油	二甘醇	三乙醇胺	凡士林	46 <sup>#</sup> 机油	锭子油	变压器油	MB	SPC
用量, 份	2	2	2	5	5	5	5	1	1
透明度	45	45	30	75	70	70	75	65	75
硫化胶颜色	不变色	不变色	深咖啡色	不变色	浅褐色	浅黄略加深	不变色	浅黄加深	不变色

添加活性剂主要是为了封闭白炭黑表面 -OH 基, 降低其对硫化的影响, 同时降低胶料门尼粘度, 有助于白炭黑的分散。其品种和用量随橡胶、白炭黑、交联体系的品种和用量而变化。但由于三乙醇胺硫化时稍有污染性, 从透明度角度来考虑, 在现用硫化体系条件下, 活性剂主要选择二甘醇和甘油。

### 2.2.2 用量

选用六因素三水平(表 7)和正交表 L<sub>27</sub>(3<sup>6</sup>)进行试验, 结果如表 8, 9 和图 2 所示。

从以上结果可知:

(1) 影响透明度的主要因素为白炭黑和甘油(或二甘醇)。

(2) 透明度随白炭黑和甘油用量的增加而显著下降。这主要是由于 TS<sub>3</sub> 的粒径分布较宽, 且随用量增加粗粒子量增加的缘故。用

VN<sub>3</sub> 时, 该现象不存在, 透明度随用量增加而略有提高。

(3) 透明度较好的试验号为 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 和 12<sup>#</sup>; 较差试验号为 27<sup>#</sup>, 25<sup>#</sup> 和 22<sup>#</sup>。最佳组合见表 9, 重现性试验结果是一致的。

表 7 L<sub>27</sub> 因素和水平

因素		水 平		
序号	名称	1	2	3
1	白炭黑 TS <sub>3</sub>	20	35	50
2	甘油	0.5	2.5	4.5
3	变压器油	1	3	5
促进剂				
4	H	0.5	1.0	1.5
5	DM	0.5	1.0	1.5
6	TT	0.1	0.2	0.3

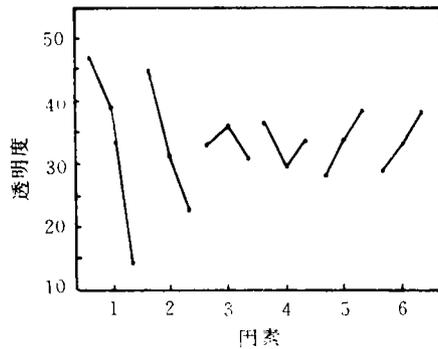
注: 基本配方: BR 100; 活性剂 2; 硫化剂 2.8。硫化条件: 温度 140℃; 时间 硫化仪测定的 t<sub>90</sub>。

表8 L<sub>27</sub>

试验号	因素											透明度	硫化胶
	1	2	3	4	5	6	4×5	4×6	5×6	K	颜色		
1	1	1	1	1	1	1	1 1	1 1	1	35	—		
2	1	1	1	1	2	2	2 2	2 2	2	76.25	深灰		
3	1	1	1	1	3	3	3 3	3 3	3	72.5	浅灰		
4	1	2	2	2	1	1	2 3	2 3	1	40	发紫		
5	1	2	2	2	2	2	3 1	3 1	2	37.5	浅黄		
6	1	2	2	2	3	3	1 2	1 2	3	53.75	—		
7	1	3	3	3	1	1	3 2	3 2	1	25	乳白		
8	1	3	3	3	2	2	1 3	1 3	2	26.25	乳白		
9	1	3	3	3	3	3	2 1	2 1	3	51.25	淡黄		
10	2	1	2	3	1	2	3 2	1 3	3	50	灰黄		
11	2	1	2	3	2	3	1 3	2 1	1	49.25	灰黄		
12	2	1	2	3	3	1	2 1	3 2	2	61.25	灰黄		
13	2	2	3	1	1	2	1 1	2 2	3	38	淡黄		
14	2	2	3	1	2	3	2 2	3 3	1	42.5	—		
15	2	2	3	1	3	1	3 3	1 1	2	33.25	深黄		
16	2	3	1	2	1	2	2 3	3 1	3	20	浅淡黄		
17	2	3	1	2	2	3	3 1	1 2	1	31.25	淡黄		
18	2	3	1	2	3	1	1 2	2 3	2	20	—		
19	3	1	3	2	1	3	2 3	1 2	2	20	—		
20	3	1	3	2	2	1	3 1	2 3	3	16.25	—		
21	3	1	3	2	3	2	1 2	3 1	1	22.5	—		
22	3	2	1	3	1	3	3 2	2 1	2	10	—		
23	3	2	1	3	2	1	1 3	3 2	3	12.5	—		
24	3	2	1	3	3	2	2 1	1 3	1	17.25	—		
25	3	3	2	1	1	3	1 1	3 3	2	10	—		
26	3	3	2	1	2	1	2 2	1 1	3	11.25	—		
27	3	3	2	1	3	2	3 3	2 2	1	8.25	—		
∑K <sub>1</sub>	417.5	403	294.25	327.5	248	255	267.25	297.75	278.5	270.5	271		
∑K <sub>2</sub>	346	287.25	321.25	267.25	303	296	339.25	311.25	309.25	326.25	295		
∑K <sub>3</sub>	128	203.25	273.5	302.75	340.5	310.5	284.5	282.5	43.75	294.75	325.5	∑K=891.5	
K <sub>1</sub>	46.39	44.78	32.75	35.39	27.56	28.33	29.69	33.08	30.94	30.06	30.11	K=33.02	
K <sub>2</sub>	38.44	31.69	35.69	29.03	33.67	32.89	37.25	34.58	34.36	36.25	32.78		
K <sub>3</sub>	14.22	22.58	30.61	33.61	37.83	37.83	31.61	31.39	33.75	32.75	36.17		
R	32.17	22.20	5.08	7.36	10.27	9.50	8.06	3.19	3.42	6.19	6.06		

表9 L<sub>27</sub>方差分析表

因子号	平方和	自由度	均方和	显著性	优选水平
1	5054.160	2	2527.08	①	1
2	2241.541	2	1120.770	②	1
3	117.089	2	58.545		2
4	248.953	2	124.476		1
5	480.332	2	240.166	③	3
6	406.342	2	203.171	④	3
4×5	364.896	4	91.224		
4×6	233.301	4	58.325		
总和	9556.991	26			

图2 L<sub>27</sub>直观分析图

### 3 结论

(1)透明白炭黑的品种和用量是影响硫化胶透明度的主要因素,高级透明制品的制备必须严格控制白炭黑的粒径及其分布。

(2)硫化体系对硫化胶透明度的影响较大。硫黄宜采用较高量配合;促进剂以 M、DM 和 H 为主;碳酸锌、硬脂酸和甘油则宜采用低量配合。

(3)软化剂要求色浅,而防老剂则要求其非污染性。

### 参考文献

- 1 何道纲·橡塑并用技术及原理·成都:四川大学出版社,1991:182—192
- 2 李淑芳等·鞋底配方设计与制作工艺·成都:四川科学技术出版社,1985:133—154
- 3 张伯伦等·辊筒法透明底的配方及工艺·橡胶工业,1986;33(10):14
- 4 王艳玲等·全 SBR 透明鞋底的研制·特种橡胶制品,1989;10(6):37

收稿日期 1995-08-16

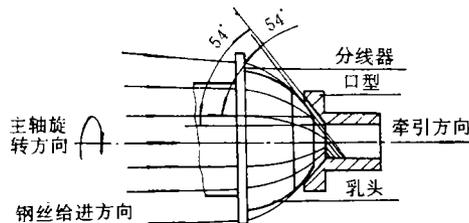
## 胶管钢丝缠绕机的乳头和口型结构改进

缠绕胶管钢丝排列的好坏直接影响其抗压强度。然而无论是单盘钢丝缠绕机,还是双盘或四盘钢丝缠绕机,都在不同程度上存在着钢丝排列不规整的问题。钢丝缠绕机影响钢丝排列的因素很多,如放线张力的大小和封管头、乳头、口型、分线器的结构等,其中以乳头和口型结构最为重要。

多年来,各胶管生产厂使用的钢丝缠绕机乳头和口型模式基本相同,即乳头设计成球面,口型设计成带有小“R”角的套筒。生产时,钢丝从分线器开始排列,经过乳头、口型 R 角的强制作用和主机的转动,把钢丝排列在管体上。由于 R 角小,钢丝与口型是点接触,折线进入管体,阻力较大,很难保证钢丝排列平整、均匀,同时易出现背胶、赶胶现象。实际生产中,上述缺陷在第 1,2 钢丝层的“二次排列”中尤为明显。

由于缠绕胶管的缠绕层是由单股钢丝按一定角度(通常为  $54.7^\circ$ )呈螺旋状缠绕在管体上的(同一层的单根钢丝相互平行),且该角度是靠牵引机与缠绕机主轴的速比来保证的,因此我们在改进乳头和口型结构时重点考虑了这一主要技术参数,让钢丝提前进入  $54.7^\circ$  的角。乳头和口型结构改进后的钢丝缠绕机工作原理如附图所示,具体的工作过程为:具有一定张力的钢丝通过分线器后,强制

进入由乳头外表面与口型嘴端面 and 管芯线构成的  $54.7^\circ$  圆锥体内(缝隙为单股钢丝的 1.5 倍),直线切入管体外径(钢丝阻力较小)。实践证明,只要保证钢丝在乳头上分布均匀,且其它条件满足工艺要求,在胶管缠绕过程中就不会出现波纹、钢丝背胶和排列不均、赶胶等现象,从而提高了骨架层密度、均匀度和胶管的耐压强度(见附表),并将产品的一级品率由 91.5% 提高到 98.0% 左右。



附图 乳头和口型结构改进后的钢丝缠绕机工作原理图

附表 钢丝缠绕机乳头和口型结构改进前后生产的胶管耐压强度

结构	抽样长度	升压时间	保压时间	爆破压力
	m	min	min	MPa
改进前	1	10	2	137
改进后	1	10	2	148

注:测试标准 GB/T5563—94,电脑显示爆破台。

(吉林省伊通橡胶特种件制品厂  
陆学臣 严增模供稿)