

橡胶配合加工技术讲座

第 1 讲 天然橡胶 (NR) (续一)

杨清芝

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

(5)纯化橡胶。它是将 NR 胶乳浓缩后制得的固体橡胶,橡胶中的非橡胶烃组分少,纯度高,适于制造电绝缘制品及高级医疗制品。

(6)轮胎橡胶。它是以胶乳、未熏胶片、胶园杂胶各 30% 为原料,再加入 10% 的芳烃油或环烷油制成的,价格较便宜。

(7)胶清橡胶。它是离心浓缩胶乳时分出的胶清,经凝固、压片或造粒、干燥而制成的。其非橡胶成分约占 20%,含蛋白质多,铜、锰含量也较多。这种胶易硫化、易焦烧,耐老化性能较差。它是一种质量较低的橡胶。

(8)难结晶橡胶。由于在胶乳中加入了硫代苯甲酸,使 NR 大分子产生少部分反式结构,使橡胶结晶度下降,从而改善了 NR 的低温性能,更适于在寒冷地区使用。

(9)炭黑共沉胶。它是由新鲜胶乳与定量的炭黑的水分散体充分混合,再经过凝固、干燥而制成的。该胶除定伸应力稍低之外,其它各项物理性能均较好,混炼时无炭黑飞扬,但这种胶表观密度小,包装体积较大,运输费用较高。

(10)粘土共沉胶。它是由粘土的水分散体与胶乳共沉制得的。该胶的压缩温升与滞后损失明显比炭黑胶料低,其它性能则与炭黑胶料大体相同。

(11)接枝天然橡胶。它是甲基丙烯酸甲酯在 NR 大分子链上的接枝产物。目前有两种接枝天然橡胶,一种是甲基丙烯酸甲酯含量为 49% 的,称为 MG49;另一种是甲基丙烯酸甲酯含量为 30% 的,称为 MG30。该胶

定伸应力及拉伸强度均很高,耐冲击性、耐屈挠龟裂性、动态疲劳性和粘合性能均较好。主要用来制造要求具有良好耐冲击性能的坚硬制品、无内胎轮胎的气密层以及纤维与橡胶的强力粘合剂等。

(12)环氧化天然橡胶 (ENR)。它是 NR 胶乳在一定条件下与过氧乙酸反应得到的产物。目前已商品化生产的有环氧化程度分别达 10%、25%、50% 和 75% (摩尔百分比)的 ENR-10、ENR-25、ENR-50 和 ENR-75 四种产品。随着环氧化程度的提高,其性能变化增大。例如,ENR-50 的气密性接近于 IIR,而耐油性接近于中丙烯腈含量的 NBR,但仍基本上保持 NR 较好的强度。

(13)环化天然橡胶。NR 胶乳经过稳定之后,加入浓度为 70% 以上的硫酸,在 100°C 下保持 2h 即可环化。环化可使不饱和度下降、密度增大、软化点提高、折射率增大。环化天然橡胶一般用于制造鞋底、坚硬的模制品和机械衬里等,与金属材料、PE 和 PP 有较高的粘合强度。

(14)氯化天然橡胶。向 NR 溶胶中通入氯气,两者反应便可得到氯化天然橡胶。随氯化程度的不同,其性能的变化也不同。它主要用作粘合剂。

(15)氢氯化天然橡胶。它是由 NR 与氯化氢反应而制得,是一种白色粉末,主要用作粘合剂。

(16)液体天然橡胶 (LNR)。它是 NR 的降解产物,分子量在 1 万~2 万之间。系粘稠液体,可浇注成型,现场硫化,已广泛应用于

火箭固体燃料、航空器密封、建筑物粘接、防护涂层等领域。

4 NR的成分

NR是由胶乳制造的,胶乳中所含的非橡胶成分有一部分已留在固体的 NR中了。一般 NR中橡胶烃占 92%~95%,非橡胶烃占 5%~8%。非橡胶烃成分及其含量如下:

成分名称	含量 /%
蛋白质	2.0~4.0
丙酮抽出物	1.5~4.5
灰分	0.2~0.5
水分	0.3~1.0
水溶物	0.1~1.0

由于制法、产地乃至产胶季节的不同,这些成分的比例可能有差异,但基本上都在上述范围内。

新鲜胶乳中含有两种蛋白质,一种是 α 球蛋白,它由 17种氨基酸组成,不溶于水,含硫和磷极低;另一种是橡胶蛋白,由 14种氨基酸组成,溶于水,含硫量较高。这些蛋白质的一部分会留在固体生胶中。它们的分解产物可促进橡胶硫化,延缓老化,粒状蛋白质还能起增强作用。但另一方面蛋白质有较强的吸水性,可引起橡胶吸潮发霉,导致绝缘性下降。此外蛋白质还有增高生热性的缺点。

丙酮抽出物是指橡胶中能溶于丙酮的物质。这类物质主要由胶乳中留下的类脂物及其分解物构成。新鲜胶乳中的类脂物主要由脂肪、蜡类、甾醇、甾醇脂和磷脂组成,这类物质均不溶于水,除磷脂之外均溶于丙酮。甾醇是一类以环戊氢化菲为碳架的化合物,通常在第 10、13和 17位置上有取代基。它在橡胶中有防老化作用。

胶乳加氢后类脂物分解会产生硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸的混合物,故丙酮抽出物除上述甾醇、甾醇脂等之外尚含有这些脂肪酸。脂肪酸、蜡在混炼时起分散剂的作用,脂肪酸在硫化时起活性剂作用。

胶乳中所含磷脂主要是卵磷脂,它的一种分解产物是能促进硫化、防止老化的胆碱。磷脂分解越少的胶乳所制得的橡胶硫化速度越快。

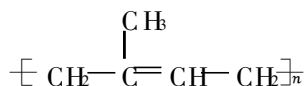
灰分中有磷酸镁、磷酸钙等盐类,有很少量的铜、锰、铁等金属化合物。由于这些变价金属离子能促进橡胶老化,因此它们的含量应控制。例如在标准 NR中,美国标准 ASTM D2227-80就规定铜的含量不得高于 0.0008%。

5 NR的橡胶烃结构

橡胶烃的结构是指橡胶大分子的链结构、分子量及其分布和聚集态结构。

5.1 NR的大分子链结构

NR的大分子链结构单元是异戊二烯,大分子链主要是由顺式-1,4聚异戊二烯构成,三叶橡胶中顺式含量占 97%以上。NR的结构式通常写成:



5.2 NR的分子量及其分布

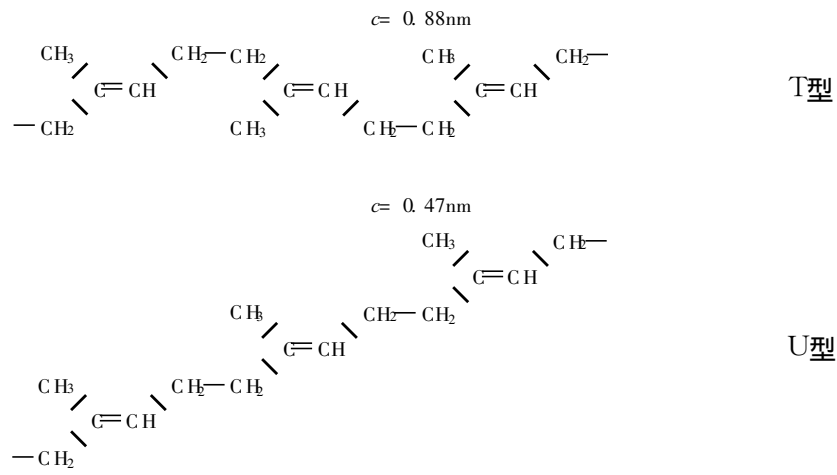
三叶橡胶分子量的范围较宽。据国外文献报道,绝大多数三叶橡胶分子量在 3万~300万之间,分子量分布指数为 2.8~10。国产 PB 86无性系树橡胶的 M_n 为 21.6万,国产实生树橡胶的 M_n 为 26.7万,分布指数为 7。

NR中有 10%~70%的凝胶不能被溶剂溶解。凝胶是由交联引起的,凝胶中含有松散凝胶及紧密凝胶。橡胶溶解达到平衡的时间大约需半个月。凝胶中含氮比较多,例如某生胶含氮量为 0.41%,其中可溶部分的含氮量为 0.03%,而不可溶的凝胶部分的含氮量为 0.36%。塑炼后松散凝胶被破坏,变成可以溶解的,但仍有部分粒径为 120nm 的紧密凝胶粒子不能溶解,但它们能分散在可溶性橡胶相中。NR的高生胶强度可能与这种凝胶有

关。

5.3 NR的聚集态结构

NR在常温下是无定形的高弹态物质,但在较低的温度下或应变条件下可以产生结晶。因此 NR是一种自补强橡胶,即不需添加补强剂自身就有较高的强度。NR的结晶为单斜晶系,晶胞尺寸为 $a = 1.246\text{nm}$, $b = 0.889\text{nm}$, $c = 0.810\text{nm}$, $T = V = 90^\circ$, $U = 92^\circ$,晶胞中有 4 条分子链,共有 8 个异戊二烯单元。其中每条分子链中的碳原子基本上呈平面锯齿状。根据计算,晶格中分子链的长度(即一个等同周期的长度)应为 0.913nm ,但实际仅为 0.810nm ,因此可以认为分子链不完全是平面锯齿,可能略有旋转。



6 NR的性能

6.1 NR的物理性能

(1)NR的物理常数 NR的物理常数如下:密度 $0.913\text{Mg}/\text{m}^3$;折光指数 (20°C) 1.5191 ;内聚能密度 $266.2\text{MJ}/\text{m}^3$;燃烧热 $44.8\text{kJ}/\text{kg}$;体积膨胀系数 $6.6 \times 10^{-4}/\text{K}$;热导率 $0.134\text{W}/(\text{m}^\circ\text{K})$;介电常数 2.37 ;体积电阻率 $10^5 \sim 10^{17}\Omega \cdot \text{cm}$;介电强度 $20 \sim 40\text{MV}/\text{m}$;比热容 $1.88 \sim 2.09\text{kJ}/(\text{kg}^\circ\text{K})$

(2)NR的热行为。生胶的玻璃化温度为 -72°C ,粘流温度为 130°C ,开始分解温度为

结晶 NR的密度为 $1.00\text{Mg}/\text{m}^3$ 。NR在拉伸应力作用下易发生结晶,一般认为拉伸结晶度最大可达 45% 。从理论上说,在 -72 (玻璃化温度 T_g) $\sim 30^\circ\text{C}$ (熔点 T_m)之间 NR均可以发生结晶,但实际上它在 $-50 \sim 10^\circ\text{C}$ 范围内才产生结晶。在 0°C 下结晶极慢,需几百小时,在 -25°C 下结晶最快,该温度下的半晶期仅为 2h ,该温度称为 T_c 。

杜仲橡胶为反式结构聚异戊二烯。它在常温下有较高的结晶度,因此室温下它是硬的非弹性体。这种反式结构有两种结晶形式,一种是 T型,另一种是 U型。T型结晶等同周期为 0.88nm ,U型为 0.47nm 。T型结晶属单斜晶系,U型结晶属斜方晶系。

200°C ,激烈分解温度为 270°C 。当 NR硫化使线形大分子变成立体网状大分子时,其玻璃化温度上升,也不会再发生粘流。

(3)NR的弹性 NR生胶及交联密度不太高的硫化胶的弹性较高,例如在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内其回弹值在 $50\% \sim 85\%$ 之间,而其弹性模量仅为钢的 $1/3000$ 。NR的弹性在通用橡胶中仅次于 BR。其高弹性的原因有三:① NR分子本身有较高的柔性,其主链是不饱和的,双键本身不能旋转,但与它相邻的 e 键内旋转较容易;② NR分子链上的侧甲基体积不大,而且每 4 个主链碳原子上才有一个,不密集,因此它对主链碳-碳键旋转没有

大的影响;③ NR为非极性物质,大分子间相互作用力较小,内聚能密度仅为 266.2M J/m³,分子间作用力对大分子链内旋转约束与阻碍不大,因此 NR的弹性较大

(4) NR的强度 NR生胶、混炼胶和硫化胶的强度都比较高。未硫化胶的拉伸强度称为生胶强度,适当的生胶强度对于橡胶加工成型是必要的。例如轮胎成型中上胎面胶时,胎面胶毛坯必须受到较大的拉伸,若胎面胶生胶强度低就易变形,使成型无法顺利进行。NR的生胶强度可达 1.4~ 2.5MPa,同样是聚异戊二烯的异戊橡胶,其生胶强度就没有 NR高。纯 NR硫化胶的拉伸强度为 17~ 25MPa,用炭黑补强后可达 25~ 35MPa。不论是生胶还是硫化胶,其拉伸强度都随温度上升而下降,详见表 3。NR的撕裂强度也较高,可达 98kN/m,其耐磨性能也较好。NR强度高的原因在于它是一种自补强橡胶,当拉伸时会使大分子链沿应力方向取向形成结晶,晶粒分散在无定形大分子中起到补强作用。其生胶强度高的原因除上述主要因素外,NR中微小粒子的紧密凝胶也可能有一定作用。

表 3 生胶在不同温度下的拉伸强度和扯断伸长率

试验温度 /℃	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 %
- 185	57.8	0
- 20	30.4	1 250
0	6.9	1 000
20	2.5	1 280
40	1.1	1 140
60	0.7	2 000
80	0.3	1 920

(5) NR的电性能 NR是非极性物质,是一种较好的绝缘材料。材料的电性能常用直流电压下电阻率,交流电压下的介电常数、介电损耗、介电强度来表征。绝缘体的体积电阻率在 10¹⁰~ 10²⁰Ω·cm 范围内,NR生胶的体积电阻率一般为 10¹⁵Ω·cm。当 NR经过硫化后,其绝缘性能下降,见表 4。

表 4 NR的电性能

项 目	硫化胶	生胶
体积电阻 Ω·cm	10 ¹⁴ ~ 10 ¹⁵	10 ¹⁵ ~ 10 ¹⁷
介电常数	3~ 4	2.37~ 2.45
介电损耗	0.5~ 2.0	0.16~ 0.29
介电强度 /MV·m ⁻¹	20~ 30	20~ 40

(6) NR的耐介质性能。介质通常指油类和液态的化学物质等。如果橡胶与介质之间没有化学作用,又不相容,则这种橡胶一定耐这种介质。如果有一个条件不满足,则这种橡胶就不耐这种介质。NR是非极性物质,按溶解度参数相近则相容的原则,它溶于非极性溶剂和非极性油中。NR不耐环己烷、汽油、苯等介质,未硫化胶可在上述介质中溶解,硫化橡胶则溶胀。NR不溶于极性的丙酮和乙醇,当然更不溶于水,它耐 10% 的氢氟酸、20% 的盐酸、30% 的硫酸和 50% 的氢氧化钠等。

6.2 NR的化学性质

6.2.1 链烯烃化学性质的一般特点

NR为二烯类橡胶,是不饱和碳链聚合物,它具有与低分子烯烃相类似的化学活性。

链烯烃的化学活性源于双键,尽管在离开双键的地方仍有链烷烃的特点。双键中有一个 σ键,一个 π键,π键是由两个 p 轨道交盖而成的,π键电子云不仅交盖程度比 σ键低,容易断开,而且分散在成键原子核连线的上、下层,比 σ键易流动,易受外界环境的影响,因此可将 π键看成是电子源,是路易斯碱。

链烯烃可与缺电子物质(路易斯酸)产生离子型亲电子加成反应,例如可与卤化氢反应。其反应分两步,第一步首先进攻卤化氢中的质子,与之结合形成正碳离子,这一步反应慢;第二步正碳离子与路易斯碱即卤负离子结合。

链烯烃形成正碳离子的速度为叔碳原子> 仲碳原子> 伯碳原子。正碳离子易发生重排,如仲正碳离子可排成叔正碳离子。

链烯烃与氧和过氧化物等反应就是自由

基反应的标志。有意义的是链烯烃产生自由基的容易程度仍然是叔碳原子>仲碳原子>伯碳原子。

链烯烃的反应活性点除双键外,还有双键的 T 碳上的氢,即 T 氢,它易于发生取代反应。各种基团中 T 氢脱氢速度为烯丙基>叔烷基>仲烷基>伯烷基>甲基>乙烯基。自然脱氢越容易的,越易发生 T 氢反应。

6.2.2 NR 的化学性质

NR 每 4 个主链碳原子便有一个双键,既可以发生自由基型反应,也可以发生离子型反应,主要取决于反应条件。自由基反应能力受分子中电子结构及周围取代基的影响,通常在自由基引发剂作用下产生自由基反应,或引起大分子中的双键加成或 T 位的 C-H 键断裂。对于 NR,双键的 T 位置上 C-H 键易于解离发生 T 氢取代反应,且该取代反应是主要的,双键的自由基加成反应则较少,也不是主要的。

NR 分子链中,1,4 聚合链节中双键旁边有 3 个 T 位置 (a,b,c),3 个位置上的 C-H 解离能是不相同的,其反应活性为 a>b>c。3 个 T 位置上的 C-H 解离能与反应难易程度见表 5。

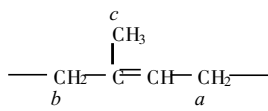


表 5 α 氢的活性

位置	C-H 解离能 / kJ·mol ⁻¹	C-H 断裂容易程度 (相对比较)
a	320.5	11
b	331.4	3
c	349.4	1

由于异戊二烯单元中的侧甲基具有推电子作用,从而使双键的电子云密度增大,并使 T 氢易于发生取代反应。a,b 两位与 c 位相比,前两者是仲氢而后者是伯氢,一般脱仲氢比脱伯氢容易,因此,a,b 两位的反应活性比 c 位大。a 位与 b 位相比,a 位活性大的原因

在于脱氢后所形成的大分子自由基更为稳定。NR 的热氧化反应是 T 氢自由基取代反应的典型例子。过氧化物 DCP 的硫化反应主要也在 T 位置发生,只有不足 20% 在双键上进行自由基加成。

法默 E H 根据他人及自己的研究成果提出马来酸酐与 NR 的作用也不是在 NR 的双键上,而是在 T 位置上取代了氢原子,马来酸酐本身的双键发生了加成反应,因此在有自由基引发剂存在下 NR 与马来酸酐的反应是取代加成反应。

二烯类橡胶一般用硫黄-促进剂硫化体系硫化。大量实践证明,NR 的硫化活性大于 BR,而 CR 一般不能用硫黄-促进剂体系硫化。这是由于它们结构不同的缘故。异戊二烯是 NR 的结构单元,丁二烯是 BR 的结构单元,氯丁二烯是 CR 的结构单元。异戊二烯由于有推电子的侧甲基,双键的电子云密度比不带任何侧基的双键上的电子云密度高,而聚丁二烯双键上电子云密度正常,聚氯丁二烯双键上电子云密度则较低。双键上电子云密度高的 T 位置上 C-H 键断裂比较容易,也就是说易于在 T 位置上发生取代反应。

在离子反应中,其聚合物的反应能力取决于双键的极化程度及其在离子型试剂影响下再发生极化的程度。NR 双键受甲基的作用,不仅其电子云密度较大,且易被极化,因此易于与亲电子试剂作用,产生离子加成,例如与 Ag⁺ 的加成反应,与卤化物的加成反应等。聚丁二烯的双键不像聚异戊二烯的双键那样容易被极化,产生亲电离子加成反应也就困难一些。聚氯丁二烯双键因氯的吸电子效应,电子云密度较低且轻微极化,因此氯丁二烯进行离子反应的速度更慢。

7 NR 的配合

NR 的生胶虽然具有良好的物理性能,但它必须经过适当配合、硫化后才能满足各种用途制品的需要。典型的配合一般包括硫

化体系、补强填充体系、防护体系和增塑体系。

其它配合剂还有粘合增进剂、粘合剂、防焦剂、润滑剂、均匀剂、阻燃剂、偶联剂、塑解剂、发泡剂、着色剂等。这些配合剂不像上述4个配合体系那样几乎是每个配方都有的，只是需要时才用。

7.1 硫化体系

硫化体系的作用是使 NR大分子产生交联。工业使用的硫化剂有硫黄、硫黄给予体、有机过氧化物、氨基甲酸酯、马来酰亚胺、树脂、醌和三嗪。其中硫黄是使用最为广泛的一种。

7.1.1 硫黄 促进剂硫化体系

硫黄 促进剂硫化体系是使用最为广泛的一种体系，该体系包括硫黄、促进剂和活性剂（一般为氧化锌和硬脂酸）。

硫黄粉是橡胶工业用硫黄的主要品种。不溶性硫黄是无定型的，不溶于二硫化碳，它在橡胶中的特点是不易喷霜，对粘合并利，另外也不易早期硫化，主要用于性能要求较高的胶料。

促进剂的品种、性能对胶料的加工性能和硫化胶的物理性能有着十分重要的影响。表 6列出了各类促进剂在 NR中的性能特点以及它们的使用简况。

表 6 各类促进剂在 NR中的性能特点及使用简况

类 型	典型例	硫化速度	酸碱性	150℃下正硫化时间 /min	典型例的临界温度 /℃	典型例在 121℃下的门尼焦烧时间 /min		使用简况
						纯胶	加入 50份 HAF	
噻唑类	M	准超	酸性	10~ 30	125	12	9	广泛使用
秋兰姆类	TM TD	超	酸性	5~ 10	105~ 120	13	6	作噻唑类及次磺酰胺类的第二促进剂；作硫黄给予体构成半有效或有效硫化体系
次磺酰胺类	CZ	准超 (后效)	中性	—	—	60	20	广泛使用；后效性
胍类	D	中	碱性	30~ 60	140	16	10	—
二硫代氨基甲酸盐类	ZDC	超超	酸性	5~ 10	—	—	—	—
硫脲类	NA-22	慢	中性	30~ 60	—	—	—	—
醛胺类	H	慢~ 中	碱性	30~ 60或 10~ 30	—	—	—	—
黄原酸盐类	ZIX	超超	酸性	5~ 10	—	—	—	适于室温硫化；胶乳中使用；固体胶很少使用

注：临界温度是指硫化过程中促进剂开始起作用的温度。

(1)普通、有效、半有效硫化体系。硫黄 / 促进剂体系按硫黄 促进剂比例不同又可以分为普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系。这 3个体系的配合及性能特点列于表 7。对耐热老化要求较高的制品应使用有效硫化体系。

(2)平衡硫化体系。平衡硫化体系是由 Wolff 提出的，它是指在硫黄 促进剂硫化体系中加入双(三乙氧基硅甲基丙基)四硫化物

(Si69)而组成的体系。在平衡硫化体系中，Si69 促进剂 硫黄配比很重要，采用 Si69 次磺酰胺 硫黄 (S)摩尔比为 1/1/1 或 1/1/1.2 较好。平衡硫化体系的特点是抗返原性优于普通硫化体系，相当于或优于半有效硫化体系；强度及耐疲劳性与普通硫化体系相当，优于半有效硫化体系及有效硫化体系。这是因为平衡硫化体系在正硫化之后相当长一段时间内多硫交联键的断裂速率与再生速率

保持动态平衡,使交联密度维持常量。平衡硫化体系与普通硫化体系和半有效硫化体系的对比见表 8

以 NR的载重轮胎胎面胶为例对 3种硫化体系进行比较。平衡硫化体系为 Si69 促进剂 M 硫黄 /(2.5/1.18/1.07),普通硫化体系为促进剂 M 硫黄 (0.6/2.5),半有效硫化体系为促进剂 M 硫黄 (1.4/1.4),结果平衡硫化体系的弹性明显地高于普通硫化体系及半有效硫化体系,而 t_g 及生热性明显低于普通硫化体系及半有效硫化体系,裂口增长比普通硫化体系和半有效硫化体系慢,而且 $100^{\circ}\text{C}\times 3\text{d}$ 老化后平衡硫化体系的强伸性能保持率较高。虽然平衡硫化体系成本较高,

但综合考虑,使用平衡硫化体系还是有益的。平衡硫化体系适于厚大制品的硫化。

7.1.2 硫黄给予体硫化体系

常用的硫黄给予体有秋兰姆类促进剂和二硫化二吗啡啉 (DTDM),它们在标准硫化温度下能放出活性硫从而起硫化作用。

秋兰姆中最常用的品种是二硫化四甲基秋兰姆。秋兰姆类的特点是焦烧时间短、易喷霜,用它部分或全部替代硫黄可构成半有效或有效硫化体系。

二硫化二吗啡啉部分或全部替代硫黄所组成的半有效或有效硫化体系的特点是不喷霜、不污染、焦烧时间长,物理性能也较好,抗返原性好。全 NR的胎面胶配方中,用 DTD

表 7 NR的硫黄硫化体系

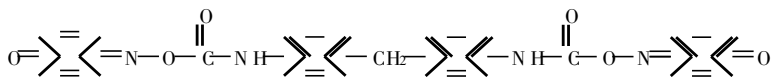
硫化体系	用量 /份		交联键类型	性能特点
	硫黄	促进剂		
普通硫化体系	2.0~ 2.4	1.2~ 0.5	主要为多硫键	初始力学性能较高,压缩永久变形较大,不耐热,不耐老化,易返原
有效硫化体系	0.4~ 0.8	5.0~ 2.0	单、双硫键为主	耐热、耐老化、不易返原、初始力学性能较低,疲劳寿命不如普通硫化体系,压缩永久变形较低
半有效硫化体系	1.0~ 1.7	2.5~ 1.2	介于普通硫化体系和有效硫化体系之间	耐热、耐老化、返原性介于普通硫化体系和有效硫化体系之间,拉伸强度、耐磨性、耐疲劳性接近于普通硫化体系,压缩永久变形及生热性接近于有效硫化体系

表 8 平衡硫化体系与半有效硫化体系和普通硫化体系的对比

配合及性能	硫化体系		半有效硫化体系		普通硫化体系	
组分用量 /份						
Si69	3. 6		0		0	
促进剂 CZ	1. 77		0		0. 8	
促进剂 TM TD	0		1		0	
硫黄	1. 72		0. 5		2. 5	
硫化时间 (143℃) /min	28	120	10. 5	120	26	120
邵尔 A 型硬度 /度	65	64	56	55	58	55
拉伸强度 /MPa	26. 9	21. 9	21. 6	18. 6	24. 7	16. 3
扯断伸长率 %	550	450	690	680	640	630
撕裂强度 /k N° m ^{- 1}	105. 9	42	86. 7	38. 8	86. 3	21. 4
300% 定伸应力 /M Pa	10. 9	10. 6	4. 6	3. 9	7. 3	4. 4
扯断永久变形 %	28	17	23	20	29	26
返原率 %	—	0	—	0	—	14. 6

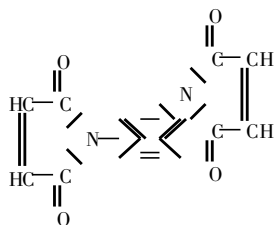
基本配方: NR 100;氧化锌 5.0;防老剂 4010N A 1.5;防老剂 D 1.0;石蜡 1.2;松焦油 4.5;ISAF 50

的半有效硫化体系,胶料贮存稳定性好,硫化胶的耐磨性、耐老化性、抗返原性、耐屈挠性和动态性能都有明显提高,而且还能提高 NR 与尼龙帘线的粘合性能。一般情况下, NR 的半有效硫化体系中 0.5 份 DTDM 相当于 1 份硫黄。采用 DTDM 的半有效硫化体系的 NR 配方例为: NR 100,氧化锌 5.0;硬脂酸 4.0;硫化剂 DTDM 0.5;硫黄 1.5;促进剂 NOBS 0.42;防老剂 A 1.0;防老剂 4010NA 1.0;防老剂 BLE 1.0;石蜡 1.2; ISAF 45;松焦油 4.5。该配方胶



有牌号为 Nover 920 和 Nover 924 的商品,配合时应加入促进剂 ZDMC,以提高交联效率,改善胶料性能。例如,在填充 50 份 HAF 的 NR 胶料中添加 6.7 份 Nover 和 2 份 ZDMC,其硫化胶性能与平行对比的有效硫化体系硫化胶相近。氨基甲酸酯硫化体系的特点是抗返原性好,耐热老化,加工安全,能改善与骨架材料的粘合性,但耐磨性比普通硫化体系低 10%~20%,初期耐疲劳性偏低,添加防老剂后则明显改善。回弹值比普通硫化体系硫化胶低 5%~10%,生热较高。该体系适于制造长时间硫化的厚制品及长期在较高温度下使用的制品。

(2) 马来酰亚胺硫化体系。这类硫化剂分单马来酰亚胺及双马来酰亚胺,后者效果较好。间亚苯基马来酰亚胺的结构为:



该类硫化剂需用硫化剂 DCP, DM 或 DTDM 作引发剂。在填充 40 份 HAF 的 NR 胶料中加入 3.5 份 4,4'-亚甲基双马来酰亚胺和 0.3 份 DCP,其硫化胶的强伸性能低于

料的性能(硫化条件为 $143^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$)如下: 拉伸强度 29.3 MPa;撕裂强度 117.7 kN/m;扯断伸长率 568%;磨耗量 (1.61 km) 0.198cm^3 。这些性能(扯断伸长率除外)均优于平行对比的普通硫化体系,耐老化性能也优于后者。

7.1.3 其它硫化体系

(1) 氨基甲酸酯硫化体系。氨基甲酸酯类硫化剂就是对醌单肟氨基甲酸酯(二异氰酸酯与对亚硝基苯胺的加成物),其代表性结构如下:

平行对比试验的普通硫化体系的硫化胶,但抗返原性好,耐热性能好,压缩永久变形较低。该体系适用于高温硫化。

(3) 有机过氧化物硫化体系。常用的有机过氧化物是过氧化二异丙苯(DCP)。该体系可与 NR 形成 C-C 交联,具有热稳定性好、抗返原、耐老化、动态性能好、压缩永久变形低等特点,但也存在易焦烧、硫化速度慢、热撕裂性能低、与抗臭氧剂不相容和硫化模具易结垢等缺点。

7.2 补强填充体系

NR 属于自补强橡胶,可以不用补强剂,但为了再进一步提高它的性能,或者为了改善工艺性能、降低成本,绝大多数 NR 配合中都使用补强剂或填充剂或者两者都用。作为橡胶用的补强剂和填充剂,其最重要的性质是一次粒子的大小(即比表面积的大小)、一次粒子的形态和粒子的表面性质。

炭黑是橡胶工业用最重要的补强剂。炭黑共有 9 个系列几十个品种。要根据制品的技术要求和制造工艺条件来选用炭黑,例如胎面胶对耐磨性和力学性能要求较高,因此应选用粒径小、比表面积大的炭黑,如 SAF、ISAF 和 HAF 等;如果对定伸应力和挤出性能要求较高,则可选用结构高的炭黑,如 SAF-HS、ISAF-HS 和 HAF-HS 等,或者选

用快压出炭黑 FEF;如果要求胶料导电性能好,则可采用结构更高的导电炭黑,如 CF、SCF等,或者选用乙炔炭黑;如果要求胶料弹性好、压缩永久变形低、生热低,则可选用粒径大的炭黑,如 MT炭黑和喷雾炭黑。实际应用中往往采用几种炭黑并用。

白炭黑是一种无机补强剂,在 NR中一般使用沉淀法白炭黑。白炭黑可以提高 NR的撕裂性能,减少龟裂扩展,防止胎面崩花掉块,改善耐屈挠性能,提高胎面与路面的抓着力,改善帘布与胶料的粘合性能。但填充白炭黑的 NR胶料发干、发硬且有迟延硫化的作用,一般采用加入白炭黑用量的 1%~3%的乙二醇或三乙醇胺等活性剂的方法加以克服。白炭黑胶料混炼时,氧化锌应在混炼后期加入或在第二段混炼时加入,这样可使挤出胶料表面光滑,降低收缩率,加快硫化速度,同时硫化胶的性能也得到改善。如果在白炭黑补强胶料中加入硅烷偶联剂或者采用预先用硅烷偶联剂改性的白炭黑,则胶料的强伸性能可进一步提高,且生热降低,压缩永久变形也降低。

基本上无补强作用的填充剂有碳酸钙、陶土、滑石粉、粉煤灰、油页岩灰等。它们在 NR中的作用主要是降低成本、改善工艺、调节硬度等。近年来又开发出了一些粒子微细化、表面活性化的新型无机填料,其性能比一般的无机填料要好,但仍然不及炭黑。

补强剂或填充剂在 NR中的用量均比较高,例如胎面胶中炭黑用量可达 40~50份。某些要求不高的工业制品填充剂可用到 100份以上。

7.3 防护体系

NR是不饱和橡胶,不耐老化,它的老化表现为外观变软、发粘,以主链断裂为主。在 NR的配合中应加入防老剂。目前广泛使用的防老剂是胺类防老剂。胺类防老剂中效果最好的是对苯二胺类,如 4010NA和 4020等。这些防老剂对热氧老化、臭氧老化、疲劳

老化和有害金属的催化老化有抑制作用。4010NA对皮肤有刺激作用,因此倾向于使用 4020,但这两种防老剂都存在着早期防护效果好、后期防护效果较差的问题,可采用与防护持续性好的防护剂并用的方法来予以改进。防老剂 DTPD属对苯二胺类,具有该类防老剂的优秀防护效能,而且防护持续时间长,但初期防护效果不如 4020或 4010NA好。防老剂 DTPD呈弱碱性,对硫化及焦烧无明显影响,不刺激皮肤,不喷霜,用量约为 1.5份。若与 4020或 4010NA等并用则老化全过程都有很好的防护效能。某些酮胺类防老剂效果也很好,如 AW、BLE和 RD等。现在已开发出防护效能比 4020和 DTPD更优的三嗪类防老剂,这类防老剂对焦烧性能无影响,其加工安全性优于任何一种对苯二胺类防老剂。酚类防老剂的防护效能比胺类防老剂低,但无污染性、无毒,主要用于浅色制品及食品工业制品中,常用的有 264和 SP等。橡胶防老剂的用量一般为 1~3份,用量太大反而会诱发氧化。

防护蜡是物理防护剂,它可喷出胶料表面,形成蜡膜,起隔离臭氧的作用。防护蜡是精选石蜡与一定宽度分子量分布的微晶蜡的混合物。防护蜡的效果优于一般石蜡和微晶蜡。一般石蜡是直链烃,易喷出、结晶,附着性低,易脱落;微晶蜡是有支链的烃,喷出慢,结晶细小,附着性较好。橡胶表面防护蜡膜的组成随温度变化而变化,当温度为 0℃左右时,只有碳数少的 C₁₈~C₂₄的烃喷出,当温度在 40℃以上时,低碳烃溶于橡胶,喷出表面的是 C₃₀以上的烃。由此可见,防护蜡既可在臭氧与橡胶起作用的温度范围(-5~55℃)内保持适当的喷出速度,形成蜡膜,又可使蜡膜具有较好的附着性。防护蜡用量一般为 1份左右。

7.4 增塑(软化)剂

增塑剂的作用是改善胶料加工性能,提高补强剂及填充剂的分散性,降低胶料粘度,

降低硫化胶硬度等。松焦油、芳烃油、古马隆、沥青、松香、机油、软化重油等都是 NR 常用的增塑剂。这类配合剂的用量一般为 5~15 份。

7.5 塑解剂

一般 NR 生胶的门尼粘度较高,必须经过塑炼。为了提高塑性,节省电力, NR 塑炼时常使用塑解剂。以往采用促进剂 M 或 DM 作塑解剂,但效果不理想。现在广泛使用的是五氯硫酚类塑解剂(如 SJ-103)或 2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(如 12-I)。当使用 SJ-103 时,开炼温度以 50~70℃为宜,密炼温度以 130~150℃为宜;使用 12-I 时,密炼温度应在 120℃以上。两种塑解剂的用量均为 0.1~0.3 份。

7.6 粘合增进剂

粘合增进剂是指一类能增进橡胶与骨架材料之间粘合的配合剂。在与镀铜钢丝、尼龙、聚酯纤维等骨架材料粘合时, NR 胶料中必须加入粘合增进剂。工业上最常用的有 3 类:第一类是树脂类,有间甲体系和间甲白体系,因间苯二酚与甲醛在硫化时生成树脂,增进了胶料与骨架材料的粘合力而得名。间甲白体系的配合量如下:间苯二酚(亚甲基接受体) 2.5~3.0,促进剂 H(亚甲基给予体) 1.6~2.0,白炭黑 15。间苯二酚和促进剂 H

在混炼时不易分散,易喷出,粘合不稳定,而且间苯二酚高温下冒白烟,对皮肤有刺激作用。为克服上述缺点,研制了亚甲基接受体 RE 和 RS,亚甲基给予体粘合剂 A 和 RH。可将粘合剂 A 与 RS 或 RE 并用,不用白炭黑,这对提高胶料与骨架材料的粘合强度也很有效,这就是间甲体系。第二类是钴盐类,包括环烷酸钴、硬脂酸钴、油酸钴、癸酸钴,还有效果更好的羧基硼酰化钴。钴是变价金属,能促进 NR 老化。一般钴盐类粘合增进剂的用量为 0.15~1.0 份。第三类是钴盐类与树脂类并用,它们有协同作用,比单用更为有效。

7.7 增硬剂

有些橡胶制品,如子午线轮胎胎圈中的三角胶,对硬度要求较高。如果以增大炭黑或硫黄用量来增大硬度,则会出现不易混炼、成型困难、易焦烧、硫黄喷霜等问题。而用树脂或塑料增硬,则在增硬的同时也能改善工艺性能。

苯甲酸是一种常用的增硬剂,但它有迟延硫化的作用。炼胶中加入苯甲酸时有粘辊、冒白烟等缺点。高苯乙烯是一种有效的增硬剂,例如将 20 份牌号为 HS-860 的高苯乙烯(日本瑞翁公司产品)加到 NR 配方中替代 20 份 NR,则硫化胶硬度可提高 18 度,而且加工性能也有改善。酚醛树脂类增硬剂也是一种有机补强剂,使用酚醛树脂的同时要配入相当于树脂用量 6% 的促进剂 H 才能有效增硬。在典型的 NR 配方中加入 5 份酚醛树脂 Koveforte 5211(德国巴斯夫公司产品),硬度可提高 22 度。Koveforte 5211 是子午线轮胎三角胶有效的增硬剂。

7.8 加工助剂

加工助剂是一类用量少,能大幅度改善加工性能,对物理性能无不良影响的配合剂,包括内、外润滑剂(如脱模剂、降粘剂、分散剂等)和均匀剂(如相容剂等)等。

武汉泾河化工厂生产的增塑剂 A 是一种不饱和脂肪酸锌盐。将 2.5 份增塑剂 A 加到填充 60 份 ISAF 的 NR/BR(60/40)并用胶中,可以使混炼胶的门尼粘度下降 15~20,混炼能耗降低 5%~10%,还可缩短混炼时间,便于压延、挤出,且半成品表面光滑,硫化不易返原,硫化胶生热低,老化后撕裂强度提高。有人认为这是因为它有物理增塑作用,也有人认为是润滑作用,其实这两种说法没有矛盾。

山西太原化工研究所生产的 SR 和 FR-1 两种润滑剂适用于以 NR 为主的配方胶料,加入 2.5 份就可提高胶料流动性,且对胶

(未完待续)