

NR/NBR 并用胶硫化体系的研究

王小萍 张安强 曹 斌 贾德民

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要 考察了几种典型硫化体系及硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 配合对 NR/NBR 并用胶硫化胶力学性能的影响。结果表明, 采用普通硫化体系、半有效硫化体系的效果明显优于有效硫化体系及无硫黄硫化体系。通过正交试验对硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 的配合进行了初步研究, 发现硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 以 1.0/1.0/0 配合可使并用胶硫化胶各项力学性能获得良好的平衡。

关键词 NR, NBR, 并用, 硫化体系, 力学性能

NR 因具有优良的力学性能和加工性能已成为轮胎行业主要使用胶种, 但传统的 NR/BR/SBR 并用已不能适应现代汽车轮胎对高抗湿滑性、高耐磨性和低滚动阻力等综合性能的要求^[1]。Nordsied K H 的研究^[2]指出, 获得理想胎面胶的途径之一是开发不相容聚合物的并用胶, 使之具备两相结构。NBR 因玻璃化转变温度在 0℃左右, 故可赋予胎面胶所需的抗湿滑性能^[3]。为了使 NR/NBR 并用胶硫化胶获得较好的综合力学性能, 本工作对 NR/NBR 并用胶用硫化体系^[4,5]进行了初步研究。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1# 标准胶, 牌号为 STR5LA0, 泰国产品; NBR, 牌号为 Zeon-N41, 日本产品; 其它为国产常用原材料。

1.2 主要设备和仪器

XK-160 型双辊开炼机; 25 t 平板硫化机; LH-II 型硫化仪; XLL-2500N 型橡胶拉力试验机; LX-A 型硬度计。

1.3 试样制备和性能测试

分别将 NR 和 NBR 塑炼, 尔后在 XK-160 型开炼机上按常规顺序加入配合剂混炼。用硫化仪测定 t_{10} 和 t_{90} , 并按 t_{90} 用平板硫化机在 143℃温度下制备试样。

硫化胶力学性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 不同硫化体系对 NR, NBR 及其并用胶硫化胶力学性能的影响

不同硫化体系对 NR/NBR 并用胶硫化胶力学性能的影响见表 1。

从表 1 可以看出, 以 NR 为主的并用胶, 在采用有效或无硫黄硫化体系时, 因交联键以低硫键为主, 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度较低, 扯断伸长率较高; 而在采用半有效或普通硫化体系时, 交联键中以多硫键为主, 其中具有能在早期断裂的弱键, 因而可减轻应力集中的程度, 并有利于主链的结晶, 使交联网络能均匀承受较大的应力, 故硫化胶拉伸强度较高。因此可以认为, 采用半有效或普通硫化体系的并用胶硫化胶的综合力学性能较好, 其中尤以采用硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 硫化体系的并用胶硫化胶的综合力学性能最佳。

不同硫化体系对 NR 和 NBR 单一胶种硫化胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出, 采用普通硫化体系的 NBR 硫化胶的力学性能明显优于采用半有效硫化体系的 NBR 硫化胶; 而对 NR 硫化胶而言, 结论正好相反。这说明硫黄和促进剂都有一个适当的用量水平。

综上所述, NR 和 NBR 各自所适用的硫化体系不尽相同, 二者之间由于极性相差较大而造成并用胶在微观上不相容。因此, 有必要寻求一个适用的硫化体系, 使并用胶在微观上具有适当的交联网络, 而在宏观上具有良好的综合力学性能。

作者简介 王小萍, 女, 29 岁。讲师。1994 年在华南理工大学获高分子材料专业硕士学位。主要从事高分子材料应用研究工作。已发表论文 3 篇。

表 1 不同硫化体系对 NR/NBR 并用胶硫化胶力学性能的影响

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
硫黄用量/份	0	0.3	1.5	1.5	1.5	1.5	3	3	3	2
促进剂 TMTD 用量/份	3	0.1	0.3	0.1	0	0	0.1	0.1	0.1	0
促进剂 D 用量/份	2	0	0	0	0	1.0	0	0	1.3	0
促进剂 DM 用量/份	0	0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	1.0	0	0
促进剂 CZ 用量/份	0	4.0	0	0	2.0	0	0	0	0	1.2
硫化仪数据(143℃)										
t_{10}/min	5.5	8.0	4.0	4.0	4.0	5.0	4.5	5.0	4.0	7.0
t_{90}/min	13.5	16.5	5.5	6.5	8.0	8.0	9.0	11	20	12.5
硫化胶性能(硫化条件: 143℃× t_{90})										
拉伸强度/MPa	10.6	15.3	17.5	17.4	18.8	18.6	17.7	16.0	13.6	20.8
300%定伸应力/MPa	5.08	6.13	11.2	10.7	10.9	10.8	15.1	14.0	—	13.7
扯断伸长率/%	548	591	453	473	465	482	357	344	267	443
扯断永久变形/%	12	12	20	20	16	24	17	20	10	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25.6	35.4	40.7	43.6	78.3	83.4	46.5	37.8	42.2	51.6
邵尔 A 型硬度/度	58	59	66	69	60	69	70	73	70	69

注:基本配方:NR 80;NBR 20;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 4010NA 1;炭黑 N660 50;芳烃油 5。1[#]胶料采用无硫黄硫化体系;2[#]胶料采用有效硫化体系;3[#]~6[#]胶料采用半有效硫化体系;7[#]~10[#]胶料采用普通硫化体系。

表 2 不同硫化体系对 NR 和 NBR 单一胶种硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
NR/NBR 并用比	100/0	100/0	0/100	0/100
硫化胶性能(硫化条件: 143℃× t_{90})				
拉伸强度/MPa	24.5	14.0	17.2	20.2
300%定伸应力/MPa	12.2	7.9	9.5	18.2
扯断伸长率/%	529	438	470	332
扯断永久变形/%	28	20	14	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	79.5	22.4	42.9	43.1
邵尔 A 型硬度/度	63	53	63	59

注:基本配方其它组分同表 1。11[#]和 13[#]胶料采用硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 为 1.5/1.0/1.0 配合;12[#]和 14[#]胶料采用硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 为 3.0/1.0/1.0 配合。

2.2 硫化体系的优化

为确定硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 的合适用量,采用正交试验方法安排试验^[6],选用 L₉(3⁴)正交试验表,忽略交互作用。硫化体系试验因素、水平以及正交试验结果分别见表 3 和 4。

表 3 硫化体系试验因素水平

因 素	水 平		
	1	2	3
A	1.0	1.5	2.0
B	1.0	1.2	1.5
C	0	0.5	1.0

注:A 为硫黄用量,B 为促进剂 CZ 用量,C 为促进剂 DM 用量,单位均为份。

表 4 硫化体系正交试验结果

试验 次数	因 素			拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
	A	B	C		
1	1	1	1	23.8	101.4
2	1	2	2	24.2	98.5
3	1	3	3	24.9	97.1
4	2	1	2	25.8	93.3
5	2	2	3	25.2	90.9
6	2	3	1	25.3	91.2
7	3	1	3	24.7	88.0
8	3	2	1	24.2	88.9
9	3	3	2	24.5	88.7

注:基本配方同表 1,其余同表 3。

从表 4 可以看出,硫化体系的变化对硫化胶拉伸强度的影响并不显著,而对撕裂强度的影响较大,因此本试验以撕裂强度为评价指标进行分析。硫化胶撕裂强度的极差分析及优选结果见表 5。

表 5 撕裂强度的极差分析及优选结果

撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	因 素		
	A	B	C
第 1 组	297.0	282.7	281.5
第 2 组	275.4	278.3	280.5
第 3 组	265.6	277.0	276.0
极差值	31.4	5.7	5.5
较优水平	A ₁	B ₁	C ₁

从表 5 可以看出,以撕裂强度为评价指标时硫化体系的较优配合为 A₁B₁C₁,即硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 配比为 1.0/1.0/0,在此配合下,硫化胶的力学性能为:拉伸强度 23.8

MPa; 撕裂强度 101.4 kN·m⁻¹; 300%定伸应力 11.1 MPa; 扯断伸长率 560%; 扯断永久变形 30%; 邵尔 A 型硬度 63 度。

2.3 硫化参数试验结果

采用较优配比硫化体系(即硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 配比为 1.0/1.0/0)的 NR, NBR 及 NR/NBR 并用胶的硫化参数的试验结果见表 6。

项 目	配方编号		
	15 [#]	16 [#]	17 [#]
NR/NBR 并用比	100/0	0/100	80/20
<i>t</i> ₉₀ /min	10.0	11.0	8.0
<i>t</i> ₁₀ /min	6.0	6.5	4.5
(<i>t</i> ₉₀ — <i>t</i> ₁₀)/min	4.0	4.5	4.0

注: 基本配方见表 1。

从表 6 可以看出, 采用较优配比硫化体系的 NR, NBR 及 NR/NBR 并用胶的硫化速度基本相同, 说明并用胶中两相的硫化速度基本同步, 这也是使并用胶硫化胶具有良好力学性能的重要前提条件。

3 结论

(1)对于 NR/NBR 并用比为 80/20 的并用胶而言, 采用半有效硫化体系或普通硫化体系, 可使并用胶硫化胶获得较好的综合力学性能。

(2)若以获得较好的撕裂强度为目的, 采用硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM 配比为 1.0/1.0/0 的配合, 可使并用胶硫化胶各项力学性能得到良好的平衡。测得的硫化参数也表明, 此时并用胶中两相的硫化速度基本相同。

参考文献

1 Sattelmeyer R. Novolak resins in tread compounds. Kautsch. Gummi Kunstst., 1994 47(9): 659

2 Nordsiek K H. The “integral rubber” concept——an approach to an ideal tire tread rubber. Kautsch. Gummi Kunstst., 1985, 38 (3): 178

3 Futamura S. 能量滞后损失过程的变形指数概念. 姚钟尧译. 橡胶译丛, 1992, 72(1): 1

4 Tinker A J. Crosslink distribution and interfacial adhesion in vulcanized blends of NR and NBR. Rubber Chem. Technol., 1990 63 (4): 503

5 Takino H, Iwama S, Yamada Y, *et al.* Effect of processing additives on carbon black dispersion and grip property of high performance tire tread compound. Rubber Chem. Technol., 1997, 70(1): 15

6 姚钟尧. 试验设计. 广州: 华南理工大学出版社, 1997. 32

收稿日期 1999-05-05

Study on Curing systems of NR/NBR Blends

Wang Xiaoping, Zhang Anqiang, Cao Bin and Jia Demin
(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The effects of different curing systems and sulfur/accelerator CZ/ accelerator DM on the physical properties of NR/NBR vulcanizates were investigated. The results showed that the effectiveness of conventional curing system or semi-efficient curing system was much higher than that of efficient curing system or non-sulfur curing system. A primary study was made on the sulfur/accelerator CZ/ accelerator DM formula with the orthogonal test. It was found that the well balanced physical properties of NR/NBR vulcanizate were obtained when 1.0/1.0/0 of sulfur/ CZ/ DM blending ratio was used.

Keywords NR, NBR, blend, curing system, physical property