

新型活化体系在 TPI 硫化胶中的应用

陆 霞,赵 健*,李树涛,陈占勋,王兆波,孟 晖

(青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:试验研究新型活化体系(助剂 B/硬脂酸)替代传统活化体系(氧化锌/硬脂酸)对反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)硫化胶性能的影响。结果表明:与传统活化体系相比,采用新型活化体系的 TPI 硫化胶的结晶度提高约 50%,结晶温度升高约 30℃;在新型活化体系中,助剂 B 用量为 2 份时,TPI 硫化胶的综合物理性能最佳。

关键词:反式 1,4-聚异戊二烯;活化体系;结晶;物理性能

中图分类号:TQ333.3;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0605-05

目前氧化锌是 NR 硫黄硫化体系中最常用的活化剂。在氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂组成的硫化体系中,氧化锌和硬脂酸形成硬脂酸锌,并与促进剂一起加速硫黄硫化。但是,在橡胶制品生产、处理和回收等环节中,锌的释放可能对环境、人体健康,尤其对水生生物造成不利影响。橡胶工业生产的新趋势是在制品中减少锌含量并寻找替代物。

反式 1,4-聚异戊二烯又称人工合成杜仲胶,与 NR 或 IR 具有完全相同的化学组成,但结构单元的空间构型相反,因而在性能上存在很大差异。TPI 的反式链节等同周期短,常温下以折叠链形式出现,在低于 60℃时即迅速结晶,是具有高硬度和高拉伸强度的结晶型聚合物^[1]。

中分子锚式两亲性非离子功能改质剂(助剂 B)是一种中心原子为硼的遥爪型有机脂类助剂,分子末端带有官能团,可与硬脂酸的羧基相互作用。用助剂 B 替代氧化锌与硬脂酸配合作为 TPI 硫化的活化体系,可杜绝橡胶制品在生产、处理和回收等环节中锌的释放。

本工作研究新型活化体系(助剂 B/硬脂酸)替代传统活化体系(氧化锌/硬脂酸)对 TPI 硫化胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

TPI,反式 1,4-结构摩尔分数大于 0.98,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为 80,青岛科大方泰材料工程有限公司产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品;助剂 B,青岛四维化工有限公司产品。

1.2 基本配方

TPI 100,炭黑 N330 40,防老剂 4020 3,微晶蜡 1,硫黄 5,促进剂 NOBS 1.5,活化体系 变品种、变量。

1[#] 配方(传统活化体系):氧化锌/硬脂酸 4/2;2[#] 配方:助剂 B/硬脂酸 1.6/0;3[#] 配方:氧化锌/硬脂酸 0/2;4[#] 配方(新型活化体系):助剂 B/硬脂酸 1.6/2。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A 型密闭模无转子硫化仪、AT-7000M 型电子拉力试验机和 GT-7012-A 型阿克隆磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS50~1 000 t 热压成型机和 LCM-3C2-G03-LM 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;DSC204F1 型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

先将开炼机辊温升至 80℃左右,辊距调至 1 mm,然后加入 TPI,待生胶包辊后依次加入氧化锌(或助剂 B)、硬脂酸、促进剂、防老剂、微晶蜡等

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50943026)

作者简介:陆霞(1985—),女,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的制备与性能研究。

* 通信联系人

小料→炭黑→硫黄→左右 3/4 割刀各 3 次→辊距调至 0.5 mm,薄通 5 遍→下片。

试样在平板硫化机上硫化,硫化温度为 150 ℃,硫化压力为 12 MPa,拉伸试样的硫化时间为 t_{90} ,磨耗试样的硫化时间为 $t_{90}+3$ min。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测定,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》进行测定,采用直角形试样。

1.5.2 结晶度(X_c)

DSC 测试升温速率为 10 ℃·min⁻¹,温度范围为 -10~+100 ℃,快速降温至 80 ℃,以 10 ℃·min⁻¹的速率降温至 -50 ℃,温度和熔融热均用高纯钢校正。

X_c 按下式计算^[2]:

$$X_c = \Delta H / \Delta H_0$$

式中, ΔH 为所测聚合物的熔融热, ΔH_0 为完全结晶聚合物的熔融热。计算 X_c 所用标准 ΔH_0 为 12.7 kJ·mol⁻¹。

2 结果与讨论

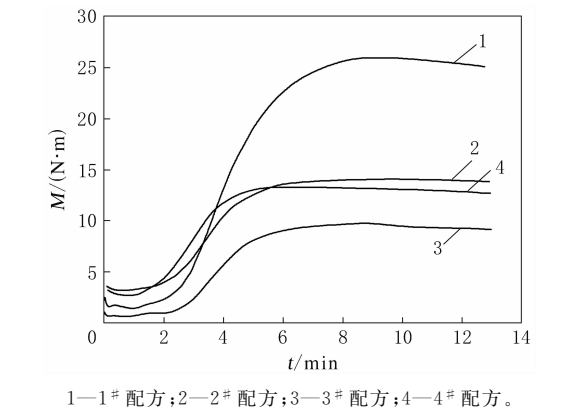
2.1 助剂 B 对 TPI 硫化胶性能的影响

采用新型活化体系替代传统活化体系作为 TPI 硫化的活化体系,对胶料配方进行相应调整。以 4 份氧化锌的纯胶配方作为参比配方,首先考察助剂 B 和硬脂酸两个变量对 TPI 硫化胶性能的影响,以确定助剂 B 的最佳配用组合。

活化体系对 TPI 胶料硫化特性的影响如图 1 和表 1 所示。

从图 1 和表 1 可以看出,4[#] 配方胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 最短。这是由于助剂 B 和硬脂酸组成了新型活化体系,更好地活化了促进剂和硫黄,提高了硫化效率。

通常用 $M_H - M_L$ 值表征胶料的交联程度。从表 1 可以看出,1[#] 配方胶料的 $M_H - M_L$ 值最大,添加助剂 B 的胶料 $M_H - M_L$ 值明显减小,表明胶料的交联程度有所下降。



1—1[#] 配方;2—2[#] 配方;3—3[#] 配方;4—4[#] 配方。

图 1 不同活化体系的 TPI 胶料的硫化曲线(150 ℃)

表 1 活化体系对 TPI 胶料硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$M_L / (N \cdot m)$	1.38	2.82	0.61	2.66
$M_H / (N \cdot m)$	26.01	14.04	9.70	13.39
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	24.63	11.22	9.09	10.73
t_{s1} / min	2.20	2.02	2.90	1.80
t_{90} / min	6.36	5.33	5.61	4.31

活化体系对 TPI 硫化胶拉伸强度的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,添加助剂 B 的 2[#] 和 4[#] 配方硫化胶的拉伸强度明显提高,其中助剂 B 单独作为活化剂使用的 2[#] 配方硫化胶拉伸强度最大。这可能是由于助剂 B 活化两相界面和内外润滑的作用促进了炭黑团聚体的细化并有助于其在 TPI 基体中均匀分散,从而使炭黑的补强作用增强所致。

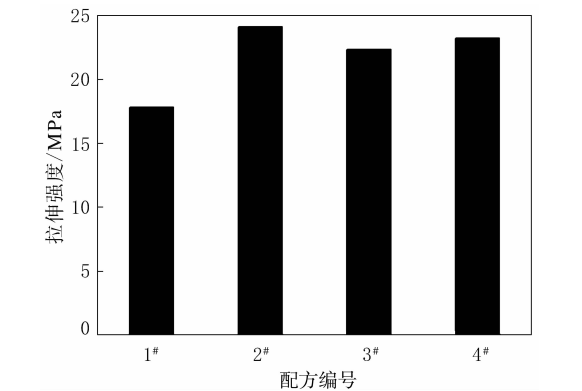


图 2 活化体系对 TPI 硫化胶拉伸强度的影响

活化体系对 TPI 硫化胶 DSC 曲线的影响如图 3 所示。

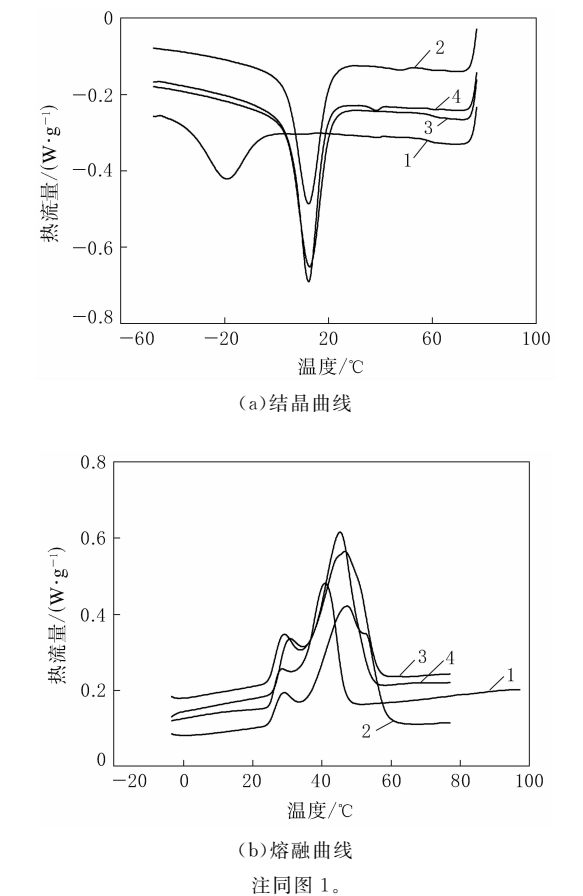


图 3 活化体系对 TPI 硫化胶 DSC 曲线的影响

活化体系对 TPI 硫化胶结晶参数的影响如表 2 所示。表中 T_{ma} 为 TPI 硫化胶中 α 晶型的熔融温度； $T_{m\beta}$ 为 TPI 硫化胶中 β 晶型的熔融温度； T_c 为结晶温度； ΔH_m 为硫化胶的结晶熔融热。

表 2 活化体系对 TPI 硫化胶结晶参数的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$T_{ma}/^{\circ}\text{C}$	28.4	29.0	29.1	30.8
$T_{m\beta}/^{\circ}\text{C}$	40.9	47.3	46.7	45.2
$T_c/^{\circ}\text{C}$	-19.2	12.2	12.7	12.3
$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	21.03	32.96	33.61	33.60
$X_c/\%$	11.26	17.65	18.00	18.00

从表 2 可以看出，与 1[#] 配方相比，添加助剂 B 的 2[#] 和 4[#] 配方硫化胶的结晶度提高约 50%，结晶温度升高约 30 °C，使其在使用温度范围内可以结晶，这有助于提高硫化胶的物理性能。另外，由于结晶度提高，结晶区域的缺陷相应减少，导致晶体熔点提高。结晶温度和结晶度同时提高，表

明 TPI 硫化胶中分子链的运动能力减弱，分子链之间形成了均匀的交联网络，分子链排列更规整，因此结晶度提高^[3]。分析认为，助剂 B 是一种中心原子为硼的遥爪型有机脂类助剂，具有活化两相界面和内外润滑的作用，能使炭黑细化及促进剂分散得更均匀，使 TPI 硫化胶形成更均匀的交联网络。

活化体系对 TPI 硫化胶撕裂强度的影响如图 4 所示。

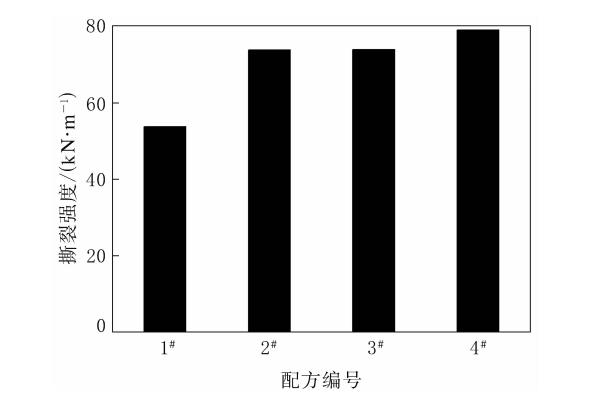


图 4 活化体系对 TPI 硫化胶撕裂强度的影响

从图 4 可以看出，4[#] 配方硫化胶的撕裂强度最大，这是由于助剂 B 与硬脂酸并用时 TPI 硫化胶的残余结晶有所增加，残留的微晶起到物理交联点的作用，从而使硫化胶的撕裂强度相应提高。

活化体系对 TPI 硫化胶阿克隆磨耗量的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出，4[#] 配方硫化胶的阿克隆磨耗量最小，耐磨性能最好，这是由于助剂 B 与硬脂酸并用时 TPI 的结晶度明显提高，从而使硫化胶的耐磨性能大大提高。

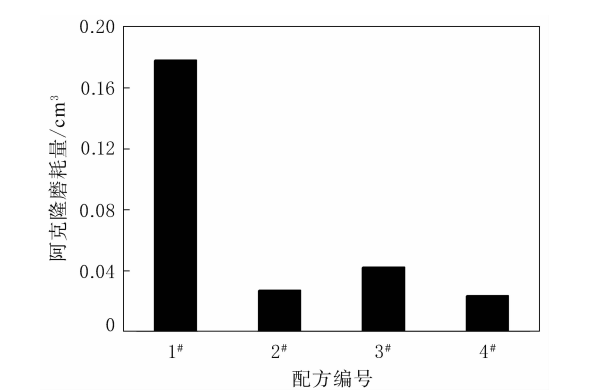


图 5 活化体系对 TPI 硫化胶阿克隆磨耗量的影响

综合分析图 2~5 可知,当助剂 B 与硬脂酸并用时 TPI 硫化胶的物理性能最好。这是由于当氧化锌与硬脂酸并用时生成可溶性锌盐,使硫化生成较短的交联键,但是破坏了 TPI 硫化胶的结晶性能^[4,5]。而助剂 B 作为表面活性剂与硬脂酸并用时形成了部分交联键,保护了 TPI 硫化胶的结晶,因此硫化胶的物理性能提高。

2.2 助剂 B 用量对 TPI 硫化胶性能的影响

助剂 B 用量(1,1.6,2 和 3 份)对 TPI 硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图 6 所示。

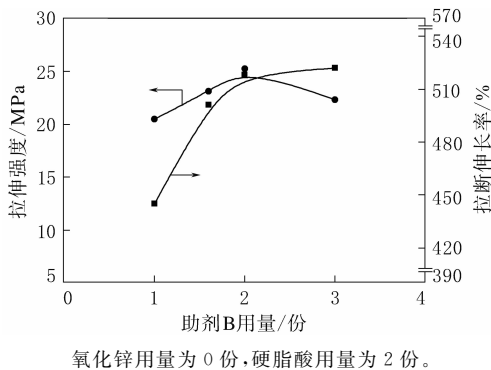


图 6 助剂 B 用量对 TPI 硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

从图 6 可以看出:随着助剂 B 用量的增大,TPI 硫化胶的拉伸强度先增大后减小,当助剂 B 用量为 2 份时,硫化胶的拉伸强度最大;而硫化胶的拉断伸长率先增大,当助剂 B 用量超过 2 份后则趋于不变。这是由于随着助剂 B 用量的增大,硫化胶的交联密度逐渐增大,交联点间相对分子质量减小,不利于链段的热运动和应力传递;此外,交联度过大时,结晶度下降,因此硫化胶的拉伸强度先增大后减小^[6]。

助剂 B 用量(1,1.6,2 和 3 份)对 TPI 硫化胶撕裂强度和阿克隆磨耗量的影响如图 7 所示。

从图 7 可以看出,随着助剂 B 用量的增大,TPI 硫化胶的撕裂强度变化范围很小,耐磨性能有所下降。这是由于助剂 B 用量增大,交联网络变密,限制了分子链的运动,影响了结晶度,导致硫化胶的耐磨性能下降。

综合分析图 6 和 7 可以看出,当助剂 B 用量为 2 份时,硫化胶的拉伸强度最大,只是撕裂强度稍低,因此当助剂 B 用量为 2 份时,TPI 硫化胶的

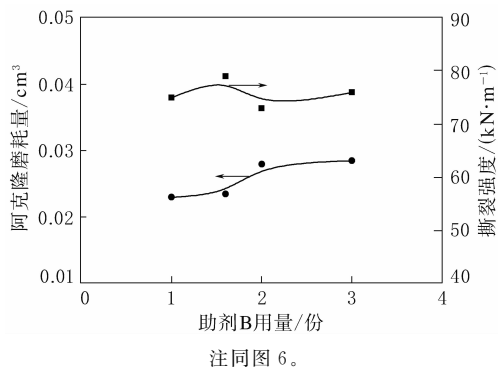


图 7 助剂 B 用量对 TPI 硫化胶撕裂强度和阿克隆磨耗量的影响

综合物理性能最好。这主要是受交联密度和结晶度影响^[7]。

3 结论

(1)与传统活化体系相比,采用新型活化体系可使 TPI 硫化胶的结晶度提高约 50%,结晶温度升高约 30℃。

(2)当助剂 B 与硬脂酸并用作为活化体系时,TPI 硫化胶的综合物理性能优于使用传统活化体系和单独使用助剂 B 的硫化胶。

(3)以助剂 B 与硬脂酸并用作为活化体系,当助剂 B 用量为 2 份时,TPI 硫化胶的综合物理性能最佳。

致谢:特此感谢教育部橡塑材料重点实验室开放课题的资助。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:6.
- [2] 付丙秀,周丽玲,李晨蔚,等. TPI 用量对 TPI/NR 并用胶微观结构的影响[J]. 橡胶工业,2009,56(12):716-720.
- [3] David R, Burfield, Kooi-Ling Lim. Differential Scanning Calorimetry Analysis of Natural Rubber and Related Polyisoprenes. Measurement of the Glass Transition Temperature [J]. Macromolecules, 1983, 7(16):1170-1175.
- [4] 严瑞芳. 杜仲胶研究新进展[J]. 化学通报,1991(1):1-6.
- [5] 严瑞芳. 一种古老而年轻的高分子——杜仲胶[J]. 高分子通报,1989,2(2):39-44.
- [6] 马祖伟. 反式聚异戊二烯的硫化特性及硫化胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2002,24(2):82-86.
- [7] 赵旭涛,刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2006:9.

Application of New Type of Activation System in TPI Vulcanizates

LU Xia, ZHAO Jian, LI Shu-tao, CHEN Zhan-xun, WANG Zhao-bo, MENG Hui

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of a new type of activation system (additive B/stearic acid) on the properties of trans-1,4-polyisoprene (TPI) vulcanizates were experimentally investigated, and compared with traditional activation system (zinc oxide/stearic acid). The results showed that, with a new activation system, the crystallinity of TPI vulcanizates increased by about 50%, and the crystallization temperature increased by about 30 °C. When the addition level of additive B was 2 phr, the comprehensive physical properties of TPI vulcanizates were the best.

Key words: trans-1,4-polyisoprene; activation system; crystallization; physical property

NEZ 自动化程控废轮胎处理生产线

通过专家考评

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

2011 年 8 月 26 日, 江阴耐驰机械科技有限公司 NEZ 自动化程控废轮胎处理生产线专家考评会在江苏省江阴市召开。来自中国橡胶工业协会的领导、南京金腾橡塑有限公司等多家企业的代表、北京工业大学教授以及受邀专家对生产现场进行了考察, 并做出如下评价。

(1) 该生产线采用自主创新的 42 项专利技术、10 项发明专利和 1 项国际专利, 联动自动化设计合理, 输送装置防尘与静音设计巧妙, 实现了单元控制、集中微机操作。

(2) 整胎破碎设备刀具可简便拆装, 刀具硬度设计合理, 其使用寿命比国外同类产品提高 3 倍以上。

(3) 搓丝机结构设计新颖, 与国外同类产品相比, 处理过程中硫化橡胶与钢丝骨架材料分离较为完全, 分离效果达到 95% 以上。

(4) 该生产线适合 125~375 μm 硫化胶粉工业化生产, 适合处理直径为 1.3 m 整胎或超出该尺寸分解破碎; 从全胎到 250 μm 胶粉能耗仅为 380 $\text{kW} \cdot \text{t}^{-1}$; 375 μm 胶粉能耗仅为 320 $\text{kW} \cdot \text{t}^{-1}$, 375 μm 胶粉产量比 250 μm 胶粉提高 30%。胶粉经江苏省产品质量监督检验研究院检测, 符合 GB/T 19208—2008《硫化橡胶粉》各项技术指标要求。

(5) 与工业国家同类产品相比, 该生产线的装

机容量小, 自动化程度高, 运行费用低。生产过程中均采用常温物理方法, 无“三废”排放, 工作面噪声实测小于 75 dB, 且具有多项自主创新技术支持, 属国内领先、国际先进水平。

此外, 与会专家建议该公司进一步收集国内外用户的使用意见, 完善刀具、产量、能耗等数据反馈意见, 改进系统化配置, 并在此基础上, 完成科学技术成果鉴定, 借行业淘汰落后产能和产品升级换代的契机, 尽快将该生产线在行业中推广应用。

(中国橡胶工业协会 废橡胶综合利用分会
曹庆鑫)

轴箱橡胶垫和转向架

中图分类号: TQ336.4+1 文献标志码: D

由齐齐哈尔轨道交通装备有限责任公司申请的专利 (公开号 CN 101791985A, 公开日期 2010-08-04) “轴箱橡胶垫和转向架”, 涉及的轴箱橡胶垫包括注胶孔, 注胶孔包括形成在橡胶层中的空腔、形成在上衬板上的第 1 孔以及形成在下衬板上的第 2 孔, 空腔、第 1 孔和第 2 孔相连通; 导电机构内置于注胶孔中, 其两端分别由第 1 孔和第 2 孔穿出, 与被导通的两部件接触。该轴箱橡胶垫和转向架使得轴箱橡胶垫既能克服上下衬板制造精度要求高及易产生磨耗、易与侧架和承载鞍接触不良的不足, 又能够实现导电功能。

(本刊编辑部 马 晓)