

3 种流动分散剂在丁基橡胶胶料中的应用研究

蔡 翔,张丽芳,陈朝晖*

(华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

摘要:对比研究流动分散剂 RL16, WB16 和 AC617 对丁基橡胶胶料性能的影响。结果表明:3 种流动分散剂均能提高胶料的流动性和填料的分散性,RL16 和 WB16 的改善效果优于 AC617;加入 RL16 和 WB16 的胶料焦烧时间和 t_{90} 有所延长,硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力减小,拉断伸长率增大,而 AC617 对硫化胶的物理性能影响较小;加入 RL16 和 WB16 的硫化胶耐热空气老化性能和耐压永久变形性能有所下降,影响程度略高于 AC617。

关键词:流动分散剂;丁基橡胶;加工性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)02-0096-05

丁基橡胶(IIR)具有低透气性和高滞后性以及优异的耐热、耐候、耐臭氧和电绝缘性能,在轮胎内胎、水胎、硫化胶囊、电线电缆以及防水卷材等产品中广泛应用^[1]。但炭黑等填料在 IIR 中的分散性较差,使胶料的加工性能受到一定影响。流动分散剂作为一种重要的橡胶加工助剂,可以改善胶料的混炼、压延、挤出和模压等加工性能,而又基本不影响硫化胶的物理性能。RL16 和 WB16 是由脂肪酰胺和脂肪酸金属皂组成的流动分散剂,AC617 是一种低相对分子质量聚乙烯蜡加工助剂。本工作研究这 3 种助剂对树脂硫化 IIR 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,牌号 268,美国埃克森美孚公司产品。氯丁橡胶(CR),牌号 210,美国杜邦公司产品。流动分散剂:RL16,连云港锐巴化工有限公司产品;WB16,德国 Schill & Seilacher 公司产品;AC617,广州金昌盛科技有限公司提供。

1.2 试验配方

基本配方为:IIR 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 5,助交联剂 CR 5,树脂硫化剂 SP1055 12。

作者简介:蔡翔(1985—),男,湖南株洲人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料成型加工方面的研究。

* 通信联系人

流动分散剂用量如表 1 所示。

表 1 流动分散剂用量 份

组 分	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
RL16	0	1	2	3	0	0	0	0	0	0
WB16	0	0	0	0	1	2	3	0	0	0
AC617	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;KSHR100 型电热平板硫化机,科盛机械(深圳)有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7080-32 型门尼粘度仪、GT-TCS-2000 型电子拉伸试验机、GT-7042-RE 型橡胶弹性试验机和 GT-7017-M 型热空气老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XY-1 型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;CFT-500 型毛细管挤出流变仪,日本岛津公司产品。

1.4 试样制备

将 IIR 生胶在开炼机上塑炼包辊后,依次加入氧化锌、硬脂酸、炭黑 N330、流动分散剂、石蜡油、助交联剂 CR、硫化剂 SP1055,混炼均匀后,薄通 6 次出片,停放 24 h 后用 RPA2000 型橡胶加工分析仪测定胶料的硫化特性。

混炼胶在电热平板硫化机上硫化,硫化条件为 180℃×30 min。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

流动分散剂对 IIR 胶料门尼粘度的影响如图 1 所示。

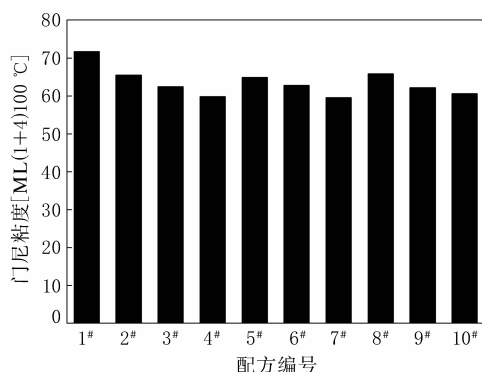


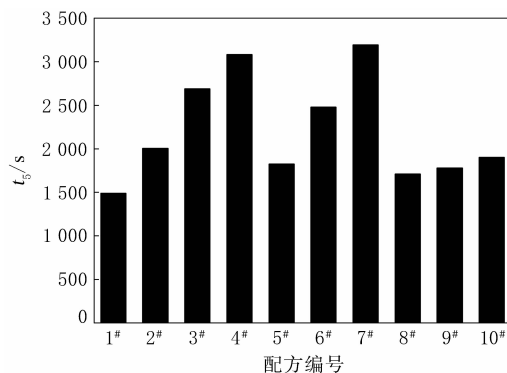
图 1 流动分散剂对 IIR 胶料门尼粘度的影响

从图 1 可以看出,与 1# 配方胶料相比,2#~10# 配方胶料的门尼粘度减小,表明流动分散剂 RL16, WB16 和 AC617 都有较好的润滑效果,提高了胶料的流动性,改善了加工性能。随着流动分散剂用量的增大,胶料的门尼粘度降幅增大。当流动分散剂用量相同时,添加 RL16 或 WB16 胶料的门尼粘度接近,且略低于添加 AC617 的胶料。这是因为 RL16 和 WB16 对 IIR 胶料能够同时起到内润滑和外润滑的作用,当胶料受到剪切作用时,一方面二者通过内润滑作用减小橡胶分子链之间以及橡胶与填料之间的摩擦,使橡胶分子链更容易滑移;另一方面,由于二者分子极性较高,与 IIR 在相容性上存在差异,使之能够部分迁移至胶料表面,在金属与胶料之间形成一层润滑膜,减小摩擦阻力,从而获得良好的流动性能^[2]。在开炼机混炼过程中,也有利于降低胶料的粘辊性。而 AC617 为低相对分子质量聚乙烯蜡,与 IIR 相容性较好,对胶料主要起内润滑的作用,通过减小橡胶分子链之间以及橡胶与填料之间的摩擦,使橡胶分子链更容易滑移,从而提高胶料的流动性。

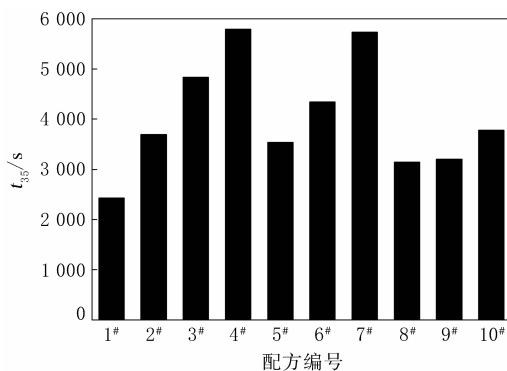
2.2 门尼焦烧时间

流动分散剂对 IIR 胶料门尼焦烧时间 t_5 和 t_{35} 的影响如图 2 所示。

从图 2(a)和(b)可以看出,与 1# 配方胶料相比,添加 RL16 或 WB16 胶料的 t_5 和 t_{35} 明显延长,在很大程度上改善了胶料的焦烧性能,提高了



(a) t_5



(b) t_{35}

图 2 流动分散剂对 IIR 胶料门尼焦烧时间 [ML1(127 °C)] 的影响

胶料的加工安全性,且加工安全性随着流动分散剂用量的增大而提高。这是因为 RL16 和 WB16 中的金属皂和酰胺基团使之呈弱碱性,对助交联剂 CR 分解产生的氯化氢以及溴化酚醛硫化树脂 SP1055 分解产生的溴化氢起到酸受体的作用,因此抗焦烧效果明显。

2.3 门尼松弛

生胶或混炼胶都是粘弹性材料,理想弹性材料在门尼粘度计转子停止转动后不会导致力矩减小,而理想粘性材料的力矩却立刻为零。前者在此过程中使材料储存形变能,后者则使形变能完全损耗。门尼形变力矩(M)与形变时间(t)的关系为

$$\lg M = \lg K + \alpha \lg t$$

在双对数曲线中,力矩对时间的函数关系为线性,其斜率(α)大小是材料粘弹性的量度, α 值接近零说明材料弹性好, α 值大则粘性大。也就是说 α 绝对值越大,截距($\lg K$)越小,门尼松弛曲线下的面积(A)越小,胶料的加工性能越好^[3]。

流动分散剂对 IIR 胶料门尼松弛数据的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,与 1[#] 配方胶料相比,2[#] ~ 10[#] 配方胶料的 K 和 A 减小, α 绝对值增大,表明

加入流动分散剂,胶料的加工性能改善,有利于提高胶片平整性和减小胶料挤出口型膨胀。当流动分散剂用量相同时,RL16 和 WB16 对 IIR 胶料加工性能的改善效果相近,且稍好于 AC617。

表 2 流动分散剂对 IIR 胶料门尼松弛数据的影响

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
K	48.1	43.8	38.6	33.6	45.8	45.5	37.7	47.0	45.6	41.4
α	-0.42	-0.44	-0.44	-0.45	-0.43	-0.45	-0.47	-0.44	-0.45	-0.48
A	880.3	746.0	661.7	625.6	753.9	729.4	684.7	813.3	742.3	728.2

2.4 Payne 效应

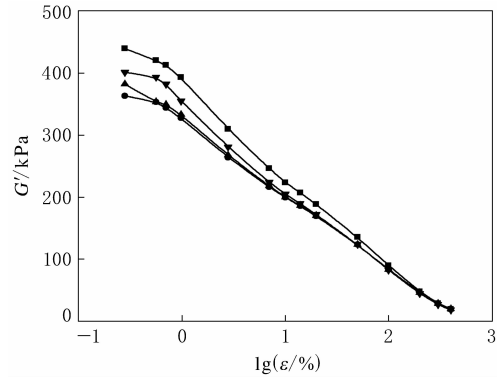
在聚合物-填料共混体系中,剪切储能模量 (G') 主要来自于 3 个方面的贡献:橡胶基体的模量、填料的流体力学效应(体积效应)和填料网络结构。在低应变下加工助剂对橡胶基体模量变化可以忽略不计,在相同填料用量下,填料的体积效应相同。因此, G' 在低应变下随着助剂的加入而降低主要归因于填料网络的减弱。流动分散剂对 IIR 胶料 G' 与应变(ϵ)关系曲线的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着应变的增大,4 种混炼胶的 G' 减小,并逐步趋同于基本相同的最小值。在低应变下,与 1[#] 配方胶料相比,添加流动分散剂胶料的 G' 减小,表明 Payne 效应减弱,即填料网络效应减弱,填料的分散性得到改善。其中添加 RL16 或 WB16 胶料的 G' 低于添加 AC617 的胶料,填料的分散性更好。

2.5 毛细管挤出流变性能

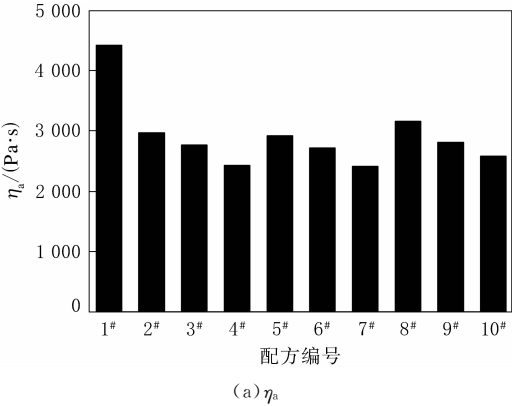
流动分散剂对 IIR 胶料表观粘度(η_a)和流动指数的影响如图 4 所示。

从图 4(a)和(b)可以看出,与 1[#] 配方胶料相比,在相同的挤出压力下,2[#] ~ 10[#] 配方胶料的 η_a 有所下降,流动指数增大,表明胶料的流动性改善,有利于加工。这是因为橡胶分子链易纠缠,导致粘度大,在加工温度下流动性较差,而加工助

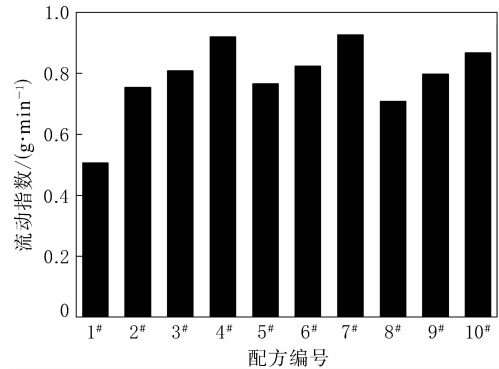


配方编号: ■—1[#]; ●—3[#]; ▲—6[#]; ▼—9[#]。测试条件为: 温度 100 ℃;频率 1 Hz;应变扫描范围 0.7%~400%。

图 3 流动分散剂对 IIR 胶料 G' -lg ϵ 曲线的影响



(a) η_a



(b) 流动指数

测试条件为:温度 100 ℃;压力 15.2 MPa。

图 4 流动分散剂对 IIR 胶料 η_a 和流动指数的影响

剂对胶料有一定的润滑作用,能够改善胶料的流动性能,这与门尼粘度测试结果相一致。RL16和WB16主要起降低与金属表面摩擦的外润滑作用,而AC617对胶料主要起内润滑作用,相比

而言,加入RL16和WB16胶料的流动性稍好。

2.6 硫化特性

流动分散剂对IIR胶料硫化特性的影响如表3所示。

表3 流动分散剂对 IIR 胶料硫化特性(180 ℃)的影响

项 目	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.98	1.88	1.76	1.72	1.79	1.75	1.69	1.79	1.78	1.67
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.62	8.08	7.12	6.44	8.11	7.12	6.27	8.50	8.35	8.02
t_{s1}/min	1.30	1.66	1.98	2.26	1.48	1.99	2.45	1.30	1.30	1.40
t_{s2}/min	2.32	3.08	3.99	4.80	2.80	3.98	5.27	2.37	2.41	2.69
t_{10}/min	0.98	1.16	1.20	1.20	1.06	1.20	1.23	0.93	0.95	1.00
t_{90}/min	18.14	19.83	20.19	21.22	19.44	20.30	20.78	18.42	18.77	19.50

从表3可以看出,与1#配方胶料相比,2#~10#配方胶料的 M_L 和 M_H 有所减小,且降幅随流动助剂用量的增大而增大,这与流动分散剂能改善胶料流动性和具有一定润滑增塑效果有关。添加RL16或WB16胶料的焦烧时间和 t_{90} 略有延长,表明二者提高了胶料的加工安全性,但同时也在一定程度上减慢了胶料的硫化速度。这是因为

呈弱碱性的RL16和WB16能够与胶料中的助交联剂CR和树脂硫化剂SP1055分解产生的氯化氢和溴化氢发生反应,但也因此降低了酸性物质催化树脂硫化IIR的作用,导致IIR胶料的 t_{90} 延长。

2.7 物理性能

流动分散剂对IIR硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 流动分散剂对 IIR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
邵尔 A 型硬度/度	67	65	64	63	65	64	63	65	64	64
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0	1.8	1.7	1.9	1.9	1.7	2.0	1.9	1.9
300%定伸应力/MPa	8.0	7.1	5.6	4.9	6.8	5.9	4.8	7.4	7.2	7.1
拉伸强度/MPa	14.3	15.0	14.4	14.0	15.0	14.5	13.9	14.4	13.8	13.6
拉断伸长率/%	555	636	714	767	666	700	760	563	571	578
拉断永久变形/%	12	18	20	20	16	16	20	14	16	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	37	39	40	40	38	39	39	38	35	35
回弹值/%	9	9	9	10	9	9	9	9	9	9
溶胀指数	2.24	2.30	2.42	2.49	2.29	2.41	2.45	2.25	2.25	2.29
压缩永久变形 ¹⁾ /%	27	29	30	34	29	31	34	27	28	29
150 ℃×70 h 热空气老化后										
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+2	+3	+3	+2	+3	+3	+2	+2	+3
100%定伸应力变化率/%	+13	+14	+15	+18	+14	+16	+17	+12	+15	+14
300%定伸应力变化率/%	+17	+23	+26	+30	+21	+24	+25	+19	+20	+22
拉伸强度变化率/%	-8	-7	-5	-4	-6	-4	-5	-9	-8	-6
拉断伸长率变化率/%	-22	-27	-32	-36	-28	-33	-35	-24	-28	-30

注:1)150 ℃×22 h,压缩率为30%。

从表4可以看出,与1#配方硫化胶相比,添加RL16或WB16硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力减小,拉断伸长率、拉断永久变形、撕裂强度和溶胀指数有所增大,拉伸强度和回弹值变化不明显。这主要是因

为RL16和WB16使胶料硫化略有延迟,在相同的硫化时间内,胶料的硫化程度相对较低。相对而言,AC617对硫化胶的主要物理性能影响较小。添加3种流动分散剂的硫化胶压缩永久变形总体增大,且随着流动分散剂用量的增大而增大。

其中 RL16 和 WB16 对硫化胶压缩永久变形的影响程度略大于 AC617,这是由于加入 RL16 或 WB16 使硫化胶的交联密度有所减小,导致压缩永久变形有所增大。

经热空气老化后,4 种硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力增大,而拉伸强度和拉伸伸长率减小,这可能是由于试样在老化过程中继续发生了硫化,导致交联密度增大。其中添加 RL16 和 WB16 的硫化胶老化后 100%定伸应力和 300%定伸应力及拉伸伸长率的变化率稍高于 AC617 硫化胶。

3 结论

(1)流动分散剂 RL16, WB16 和 AC617 能够提高 IIR 胶料的流动性和改善填料分散性, RL16 和 WB16 的改善效果优于 AC617。

(2)对于树脂硫化的 IIR 胶料, RL16 和 WB16 具有明显的延迟焦烧作用,胶料的 t_{90} 也有所延长,硫化胶的定伸应力减小,拉伸伸长率增大,而 AC617 对硫化胶的物理性能影响较小。

(3)RL16 和 WB16 使硫化胶的耐热空气老化性能和耐压缩永久变形性能有所降低,影响程度略高于 AC617。

参考文献:

- [1] 崔小明. 我国丁基橡胶的生产现状及发展前景[J]. 中国橡胶, 2007, 23(23): 17-19.
- [2] Schulz H, Mannheim L S. Problem Solving with Processing Promoters for Silica and Carbon Black Compound [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51(6): 402-409.
- [3] 刘冬, 王庆富, 宗成中, 等. 聚丁二烯生胶基本性能的研究[J]. 弹性体, 2008, 18(6): 40-44.

收稿日期: 2011-08-31

Application of Three Flow Dispersing Agents in IIR Compound

CAI Xiang, ZHANG Li-fang, CHEN Zhao-hui

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influences of flow dispersing agent RL16, WB16 and AC617 on the properties of IIR compound were investigated. The results showed that, the compound flowability and filler dispersity were improved by adding the three flow dispersing agents, and RL16 and WB16 were better than AC617. With RL16 or WB16, the scorch time and t_{90} of compound extended, the tensile stress at 100% and 300% elongation decreased, and the elongation at break increased, while AC617 had little effect on the physical properties of vulcanizate. In addition, the thermal aging property and resistance to compression set were slightly decreased with RL16 or WB16, but AC617 had little impact.

Key words: flow dispersing agent; IIR; processability

6 kV 级潜油泵用电力电缆乙丙橡胶绝缘材料及其制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.4 文献标志码: D

由无锡天安特种电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 101759935A, 公开日期 2010-06-30)“6 kV 级潜油泵用电力电缆乙丙橡胶绝缘材料及其制备方法”, 涉及的 6 kV 级潜油泵用电力电缆三元乙丙橡胶(EPDM)绝缘材料配方为: EPDM 100, 弹性体 5~15, 超细滑石粉 40~

70, 改性煅烧陶土 30~60, 四(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸 1.5~5, 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 1~2.5, 二盐基硬脂酸铅 3~8, 氧化锌 6~18, 硬脂酸 2~6, 聚乙烯蜡 3~8, 石蜡 3~8.5, 石蜡油 18~30, 环氧大豆油 9~20, 偶联剂 1~4, 红丹粉 9~19, 硫化剂 1.5~5, 助硫化剂 1~5。该产品具有耐高温(120℃)、电缆运行寿命更长的特点。

(本刊编辑部 赵敏)