

后效性促进剂对高压胶管胶料性能的影响

刘 勇, 吴锡惠, 姜景波, 林 芳, 郭平平

(陕西延长石油西北橡胶有限责任公司, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 分别采用复合硫化体系和低硫高促硫化体系, 研究次磺酰胺类促进剂 CZ, NS, NOBS 和 DZ 以及噻唑类促进剂 M 和 DM 对高压胶管丁腈橡胶(NBR)胶料性能的影响。结果表明: 含次磺酰胺类促进剂 NBR 胶料的综合物理性能、焦烧性能和粘合性能较含噻唑类促进剂 NBR 胶料好; 含噻唑类促进剂 NBR 胶料的耐油性能与含次磺酰胺类促进剂胶料相当。

关键词: 促进剂; 噻唑类; 次磺酰胺类; 硫化体系; 丁腈橡胶; 高压胶管

中图分类号: TQ336.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)02-0095-05

高压胶管的使用压力日趋增大, 这对高压胶管胶料的物理性能、粘合性能、压缩永久变形和焦烧性能提出了更高的要求。高压胶管内层胶的物理性能对胶管整体质量起着重要作用, 高压胶管胶料除了必须具有良好的物理性能外, 还必须是在高压胶管生产过程中具有良好的工艺性能和硫化性能。工艺性能主要指自粘性、管坯的挺性、流动性和挤出性等。硫化特性包括硫化速度、抗焦烧性、硫化平坦性、抗硫化返原性等^[1]。因此, 硫化剂和促进剂的选择对高压胶管胶料配方设计至关重要。

本工作将后效性次磺酰胺类促进剂 CZ, NS, NOBS, DZ 和噻唑类促进剂 M, DM 分别应用于两种不同的硫化体系中, 研究后效性促进剂对高压胶管丁腈橡胶(NBR)胶料硫化特性、物理性能、粘合性能和耐油性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号 2865F, 丙烯腈质量分数为 0.28, 德国朗盛公司产品; 橡塑共沉胶, 牌号 NV5075, 结合丙烯腈质量分数为 0.16, 上海新赛可德国际贸易公司提供; 炭黑 N550, 美国卡博特化工有限公司产品。

作者简介: 刘勇(1986—), 男, 四川射洪人, 陕西延长石油西北橡胶有限责任公司工程师, 学士, 主要从事胶料配方和新产品研发工作。

1.2 基本配方

(1) 复合硫化体系。NBR 100, 炭黑 N550 105, 氧化锌 6, 硬脂酸 1, 胺类防老剂 3, 古马隆树脂 5, 增塑剂 DOS 15, 硫化剂 DCP 2, 后效性促进剂 1, 其他促进剂 3.7。

(2) 低硫高促硫化体系。NBR 100, 炭黑 N550 105, 氧化锌 6, 硬脂酸 1, 胺类防老剂 3, 古马隆树脂 5, 增塑剂 DOS 15, 硫黄 1.5, 后效性促进剂 0.6, 其他促进剂 3.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D 型平板硫化机(400 mm×400 mm), 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; AGS-X 型电子拉力机(拉力范围 10 N~10 kN), 岛津苏州设备有限公司产品; LX-A 型橡胶硬度计, 上海市轻工业局标准计量管理所试验工厂产品; MN-2000 型自动门尼粘度计, 上海登杰机器设备有限公司产品; JTC-10 型台式测厚机, 江都市精艺试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

采用两辊开炼机进行混炼, 辊筒转速比为 1:1.2, 加工工艺为: 调节辊距至 0.2~0.5 mm, NBR 和古马隆树脂薄通压合 $\xrightarrow{8\text{ min}}$ 调节辊距至 1~1.5 mm, 加入部分炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂等 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 调节辊距至 2~4 mm, 加入剩余炭黑和增塑剂 $\xrightarrow{10\text{ min}}$ 加硫化剂等 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 调节辊距至

0.2~0.5 mm,薄通3遍 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 调节辊距至2~4 mm,打卷竖放混匀下片。

1.5 性能测试

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测定;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;压缩永久变形按 GB 1683—1981《硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测定方法》进行测定,试验条件为 100 ℃×22 h,压缩率 25%;焦烧性能按 GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测定;粘合强度按 GB/T 16586—1996《硫化橡胶与钢丝帘线粘合强度的测定》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

两种硫化体系中,促进剂品种对高压胶管胶料硫化特性的影响如表 1 和 2 所示。

表 1 复合硫化体系中促进剂品种对高压胶管胶料硫化特性的影响(151 ℃)

项 目	噻唑类促进剂		次磺酰胺类促进剂			
	M	DM	CZ	NS	NOBS	DZ
$M_L/(dN \cdot m)$	2.70	2.53	1.77	1.69	1.79	1.79
$M_H/(dN \cdot m)$	19.63	20.19	14.58	15.22	16.38	16.35
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	16.93	17.66	12.81	13.53	14.59	14.56
t_{s1}/min	2.62	3.06	4.59	4.52	4.33	3.96
t_{s2}/min	3.46	4.04	6.46	6.56	6.40	6.38
t_{10}/min	3.24	3.85	5.38	5.18	5.44	5.47
t_{50}/min	7.09	7.96	9.30	10.48	11.28	12.68
t_{90}/min	24.13	25.41	24.73	30.25	31.43	31.74

表 2 低硫高促硫化体系中促进剂品种对高压胶管胶料硫化特性的影响(151 ℃)

项 目	噻唑类促进剂		次磺酰胺类促进剂			
	M	DM	CZ	NS	NOBS	DZ
$M_L/(dN \cdot m)$	2.34	2.56	1.77	1.77	1.71	1.91
$M_H/(dN \cdot m)$	21.68	22.09	18.72	18.81	18.97	18.49
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	19.34	19.53	16.95	17.04	17.26	16.58
t_{s1}/min	4.04	4.53	6.57	6.51	6.62	6.84
t_{s2}/min	4.54	5.05	7.77	7.77	7.11	8.69
t_{10}/min	4.51	5.03	7.54	7.53	7.63	8.19
t_{50}/min	5.92	6.53	10.10	10.36	10.51	13.18
t_{90}/min	10.65	11.65	17.31	18.35	18.37	24.34

从表 1 和 2 可以看出,含噻唑类促进剂 NBR 胶料的转矩和最大转矩与最小转矩之差比含次磺酰胺类促进剂胶料大,说明噻唑类促进剂效果较好,胶料交联程度较高。含次磺酰胺类促进剂胶料的硫化速率比含噻唑类促进剂胶料小,这是因为在并用多硫化物促进剂的两种硫化体系中,促进剂 M 和 DM 的硫化临界温度相对较低,且分子本身含有的硫化促进基团与多硫化物中的硫化促进基团产生协同作用。

2.2 物理性能

两种硫化体系中,促进剂品种对高压胶管胶料物理性能的影响如表 3 和 4 所示。

从表 3 和 4 可以看出:复合硫化体系中,含噻

表 3 复合硫化体系中促进剂品种对高压胶管胶料物理性能的影响

项 目	噻唑类促进剂		次磺酰胺类促进剂			
	M	DM	CZ	NS	NOBS	DZ
邵尔 A 型硬度/度	86	86	80	80	81	80
100%定伸应力/MPa	8.0	8.3	5.8	5.8	6.2	6.0
拉伸强度/MPa	16.3	16.8	15.7	15.1	15.4	15.3
拉断伸长率/%	263	254	321	305	307	317
拉断永久变形/%	5	5	8	8	6	6
压缩永久变形/%	45	51	49	52	48	46
100 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	90	83	85	84	85	85
拉伸强度/MPa	18.2	17.0	16.3	16.3	17.2	16.2
拉断伸长率/%	219	213	270	268	291	277
拉断永久变形/%	7	6	6	8	6	5

注:硫化条件为 151 ℃×60 min。

表 4 低硫高促硫化体系中促进剂品种对高压胶管胶料物理性能的影响

项 目	噻唑类促进剂		次磺酰胺类促进剂			
	M	DM	CZ	NS	NOBS	DZ
邵尔 A 型硬度/度	83	83	83	82	84	84
100%定伸应力/MPa	7.7	8.0	7.0	7.6	7.4	7.4
拉伸强度/MPa	16.7	16.2	16.2	16.9	16.2	16.3
拉断伸长率/%	276	260	318	315	296	261
拉断永久变形/%	4	4	2	4	2	1
压缩永久变形/%	50	53	52	53	55	52
100 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	85	83	85	86	89	87
拉伸强度/MPa	17.2	16.9	17.5	15.5	15.4	15.2
拉断伸长率/%	218	218	225	200	176	176
拉断永久变形/%	5	5	4	4	2	2

注:同表 3。

唑类 NBR 胶料的定伸应力、拉伸强度比含次磺酰胺类促进剂硫化胶大;低硫高促硫化体系中,两种胶料的定伸应力和拉伸强度相差不大。这主要是由于促进剂 M 和 DM 为酸性准速级,硫化速度快,交联程度高^[2]。含次磺酰胺类促进剂硫化胶具有较大的拉伸强度和拉断伸长率以及较低的拉断永久变形,综合物理性能较好。

从表 3 和 4 还可以看出,与低硫高促硫化体系胶料相比,复合硫化体系胶料的压缩永久变形较小,热空气老化后的拉断伸长率较大。两种硫化体系中含促进剂 DZ 胶料的压缩永久变形均较小。这是由于橡胶的压缩永久变形与硫化胶的结构、交联键类型和交联密度有关,对于同一种橡胶,硫化胶的交联键键能越大,其压缩永久变形就越小^[3]。复合硫化体系硫化胶中不仅有 $-S-$ 和 $-S_2-$ 键,还有 $C-C$ 键。 $C-C$ 键键能高,键长短,耐热性能好,因此复合硫化体系胶料的耐热老化性能和压缩永久变形性能较好。

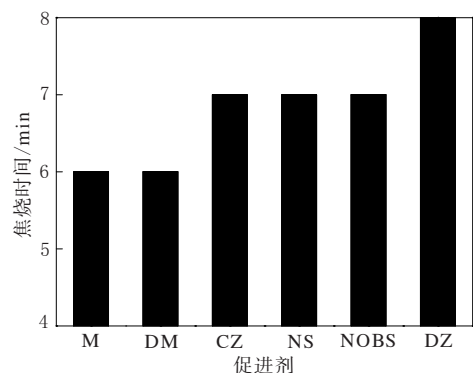
综上所述,含次磺酰胺类促进剂 DZ 硫化胶的综合物理性能较好。

2.3 焦烧性能

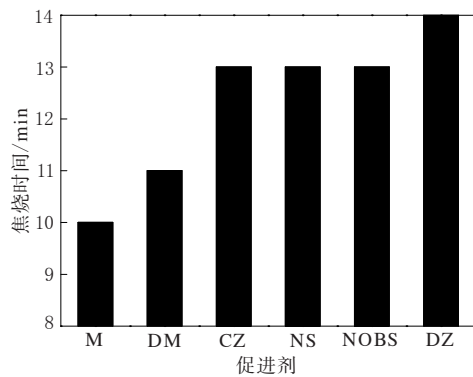
高压胶管胶料的挤出温度为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,两种硫化体系中, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下促进剂品种对高压胶管胶料焦烧性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温条件下,两种不同硫化体系中,含次磺酰胺类促进剂胶料的焦烧性能均比含噻唑类促进剂胶料好,含促进剂 DZ 胶料表现得最为突出,含促进剂 CZ,NS,NOBS 胶料的焦烧性能相近。

文献[4]报道,次磺酰胺类促进剂的促进基团与噻唑类促进剂相同,但其还有防焦基团和活性基团,因此克服了含噻唑类胶料焦烧时间短的缺点。王冰等^[5]指出,促进剂 DZ 分子含有 2 个环己基及 1 个苯环,位阻效应最大,其次为促进剂 DM,CZ,NS,M,其中促进剂 DM 和 CZ 相差不大,促进剂 NS 稍小,促进剂 M 相差最大,这决定了促进剂 DZ 具有最大的加工安全性和防焦烧效果。因此,选用次磺酰胺类促进剂可以使高压胶管胶料在挤出过程中无焦烧之虞,保证挤出工艺过程中的安全性。



(a) 复合硫化体系



(b) 低硫高促硫化体系

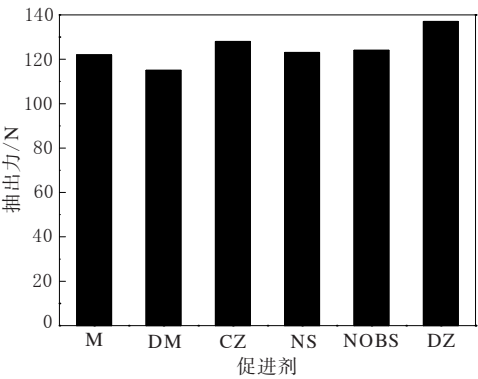
图 1 促进剂品种对 NBR 胶料焦烧性能的影响

2.4 粘合性能

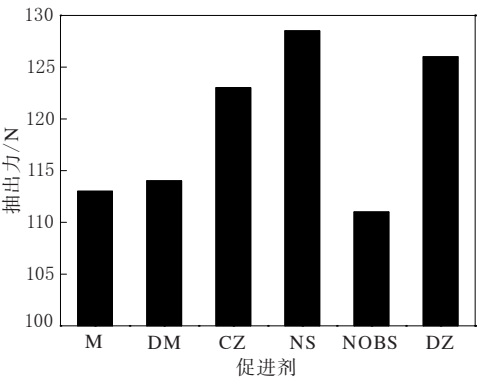
两种硫化体系中,促进剂品种对高压胶管胶料粘合性能的影响如图 2 所示。镀铜钢丝直径为 0.295 mm ,强度为 $2\ 750\text{ MPa}$ 。

从图 2 可以看出,两种硫化体系中,含次磺酰胺类促进剂(NOBS 除外)NBR 硫化胶与镀铜钢丝间具有较好的粘合性能。复合硫化体系中,含促进剂 DZ 胶料的抽出力最大,粘合效果最好;含噻唑类促进剂 NBR 胶料与镀铜钢丝也具有较大的粘合力;低硫高促硫化体系中,含噻唑类促进剂 NBR 胶料的抽出力较小。

橡胶与镀铜钢丝间粘合力大小主要取决于硫黄在金属表面吸附中心的吸附量,含次磺酰胺类促进剂胶料之所以具有较好的粘合效果,主要是因为次磺酰胺类促进剂硫化临界温度高达 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,具有较长的诱导期,硫化平坦范围宽,可保证橡胶在硫化前有足够的时间形成足够多的吸附活性中心,起硫后又能很快达到正硫化点^[6]。含



(a)复合硫化体系



(b)低硫高促硫化体系

图2 促进剂品种对NBR硫化胶粘合性能的影响

次磺酰胺类促进剂DZ的NBR胶料诱导期较长,其焦烧时间较长,胶料在硫化前有足够的流动时间^[7],这样就有足够的时间保证吸附活性中心的形成和硫黄的吸附,保证了硫黄与镀铜层之间的充分反应,有利于提高粘合强度。因此,在高压胶管胶料配方的设计中,为保证胶料与镀铜钢丝之间的粘合,选用次磺酰胺类促进剂较为适宜,其中以促进剂DZ粘合效果最优。

2.5 耐油性

两种硫化体系中,促进剂品种对高压胶管胶料耐油性能的影响如表5所示。

从表5可以看出,NBR硫化胶在1[#]标准油中浸泡后的体积变化率均为负值,在3[#]标准油中浸泡后的体积变化率均为正值。苯胺点表征油品中芳香族成分与脂肪族成分的比例,苯胺点低的油容易使橡胶溶胀,苯胺点高时,则不易使橡胶溶胀^[2]。1[#]标准油的苯胺点较高,且NBR为极性橡胶,对1[#]标准油抗溶胀能力强,小分子物质被部分抽出。3[#]标准油的苯胺点相对较低,容易扩

表5 促进剂品种对高压胶管胶料
浸油后体积变化率的影响 %

项 目	噻唑类促进剂		次磺酰胺类促进剂			
	M	DM	CZ	NS	NOBS	DZ
复合硫化体系						
1 [#] 标准油 ¹⁾	-11	-11	-10	-11	-10	-10
3 [#] 标准油 ²⁾	+2	+2	+4	+3	+2	+3
低硫高促硫化体系						
1 [#] 标准油 ¹⁾	-9	-8	-11	-11	-10	-10
3 [#] 标准油 ²⁾	+2	+1	+3	+3	+2	+2

注:1)130℃×72h;2)100℃×72h。

散渗入NBR硫化胶,使其溶胀。

从表5还可以看出,含噻唑类促进剂NBR胶料在高温下的耐油抽出性和耐油溶胀性与含次磺酰胺类促进剂的NBR胶料相当。

3 结论

- (1)与次磺酰胺类促进剂相比,含噻唑类促进剂M和DM的NBR胶料的硫化速率较大,交联密度相对较大。
- (2)复合硫化体系中,含噻唑类NBR胶料的定伸应力、拉伸强度比含次磺酰胺类促进剂硫化胶大;低硫高促硫化体系中,两种胶料的定伸应力和拉伸强度相差不大。
- (3)含噻唑类促进剂的NBR硫化胶在高温下的耐油抽出性和耐油溶胀性与含次磺酰胺类促进剂NBR硫化胶相当。

参考文献:

[1] 刘森培. 高压胶管内胶力学特性及配方设计[J]. 天津橡胶, 1994(4):9-13.

[2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 52-54.

[3] 禹权, 黄承亚, 叶素娟. 高定伸、低压缩永久变形丁腈橡胶性能的研究[A]. 2006年橡胶新技术交流暨信息发布会. 青岛: 2006-10-25. 187-188.

[4] 张胡松, 彭华龙. 次磺酰胺类硫化促进剂的研究及应用进展[J]. 广州化工, 2010, 38(5): 80-81.

[5] 王冰, 刘玉梅, 宗成中. 促进剂对氯化丁基胶力学及阻尼性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(9): 43-45.

[6] 杨艳平, 姬新生. 硫化体系对全钢载重子午线轮胎钢丝粘合性能的影响[J]. 轮胎工业, 2008, 28(5): 282-285.

[7] 吴小华, 李吉波, 贾德民. 直接粘合体系在尼龙纤维-微孔橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业, 1992, 39(1): 9-12.

Effect of Delayed Action Accelerator on Properties of Rubber Compound for High-Pressure Hose

LIU Yong, WU Xi-hui, JIANG Jing-bo, LIN Fang, GUO Ping-ping

(Shanxi Yanchang Petroleum Northwest Rubber Co., Ltd., Xianyang 712023, China)

Abstract: In complex curing system and low sulfur and high accelerator curing system, the effect of sulfonamide accelerator CZ, NS, NOBS, DZ and thiazoles accelerator M, DM on the properties of NBR compound for high-pressure hose was investigated. The results showed that, the comprehensive physical properties, scorch safety and adhesion property of the compounds with sulfonamide accelerators were better than those with thiazoles accelerator, and the oil resistance was similar.

Key words: accelerator; thiazoles; sulfonamides; curing system; NBR; high-pressure hose

橡胶工业转型升级瞄准“智造”

中图分类号: TQ33 文献标志码: D

用高新技术改造橡胶工业,提升生产自动化水平,变“制造”为“智造”,从依靠劳动力向依靠智力支撑转变,是我国橡胶工业转型升级的方向,也是促进经济增长方式转变的重要抓手和有效手段。这是 2013 年 11 月 8 日于福建厦门召开的 2013 年度全国橡胶骨架材料市场及技术论坛传递出的信息。

据中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英介绍,2013 年炭黑等行业全面亏损,即使是效益创近 5 年最好水平的轮胎行业,利润率也只有 4.85%。今后一段时期,我国橡胶工业中低速度增长将成为常态,橡胶工业已经进入必须依靠调整转型、创新驱动,速度换挡、质量提升的发展阶段。

我国橡胶工业是在劳动密集型模式上发展起来的,行业自动化程度及覆盖面还不高。虽然一些龙头企业已经采用了自动化设备和生产线,产品核心竞争力得以提升,但大量中小企业生产设备老化,自动化程度低,产品质量缺乏竞争力,生产效率难以得到有效提升。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐表示,变“制造”为“智造”是橡胶工业未来的希望所在。也只有这样,橡胶工业才能加快转型升级,提升生产效率、技术水平和产品质量,降低能源、资源消耗,实

现绿色化、高端化发展。

智能制造最典型的技术是机器人技术。国际领先的橡胶加工企业都以成型工序为重点,通过计算机技术、光机电一体化技术和机器人技术,实现了从炼胶到成品全过程完全的自动化、联动化、智能化,有效解决了生产质量、性能、稳定性、安全性、节能环保以及效率等各方面的问題。

射频识别(RFID)芯片数据采集技术是现阶段比较容易实施的智能制造技术。这项技术可以建立原材料环节到翻新环节的系统,解决橡胶加工企业原材料、密炼、半成品、成型、硫化、质检、仓储物流、销售、翻新等各环节的管理问题,达到产品制造、使用全流程的数字化、网络化和信息化。

此外,数字化炼胶车间总体设计新技术也被业界普遍看好。数字化炼胶车间利用物联网设计理念和可视化监控方式,是成套智能装备的高度集成,涵盖了物料输送、自动配料、生胶破碎和配送、高速一步炼胶、气体净化和处理,充分实现了总体设计功能。采用该技术可一次完成连续在线生产,生产效率提高 30%、能耗降低 20%、人员减少 50%,且胶料加工质量更有保障。

为推动产业升级,即将出台的《轮胎行业准入条件》将把重视投资强度和劳动生产率放在重要位置,而对规模的规定将放在次要位置。

(摘自《中国化工报》,2013-11-11)