

热处理对环氧化天然橡胶性能的影响

杨春亮, 黎 涛, 黎志平

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究了热处理对环氧化天然橡胶(ENR)和NR物理性能的影响。结果表明, 随加热时间的延长, ENR生胶门尼粘度、硫化胶定伸应力增大, 拉伸强度和扯断伸长率下降; NR硫化胶拉伸强度稍有下降, 生胶门尼粘度、硫化胶定伸应力和扯断伸长率基本保持不变。

关键词: 环氧化天然橡胶; NR; 热处理; 门尼粘度; 物理性能

中图分类号: TQ332.5; TQ332.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)07-0400-03

环氧化天然橡胶(ENR)是由NR胶乳在酸催化作用下与过氧化物反应制得。由于在部分NR分子链双键上引入环氧基团, 增强了橡胶分子的极性, 因此ENR的气密性、耐油性、粘性均显著提高^[1]。ENR不仅可用于制作耐油性和气密性要求较高的制品, 还可与其它高分子材料共混制成多种复合材料。

鉴于ENR存在性能不稳定及耐老化性能差等缺点, 本试验比较分析了ENR和NR经不同程度加热处理后加工性能和硫化胶物理性能的变化规律, 旨在为制定ENR贮运制度并改善制品生产工艺提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料

ENR, 牌号为ENR-50, 自制; NR, 广东湛江奋勇农场胶厂产品; 其余橡胶助剂均为市售产品。

1.2 胶料配方

胶料基本配方为: 生胶 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硫黄 1.5; 促进剂TMTD 0.24; 促进剂DM 1; 碳酸镁 0.3; 防老剂RD 1; 防老剂4010 1。硫化条件为143℃×10 min。

1.3 测试仪器

电热恒温干燥箱, 浙江诸暨电热仪器厂产品; 门尼粘度计, M200E型, 北京橡胶工业研究设计

院产品; 电子拉力机, TDL-1型, 上海利浦试验仪器厂产品; 电热平板硫化机, XLB-D型, 浙江湖州宏图机械有限公司产品。

1.4 性能测试

将ENR和NR置于电热恒温干燥箱中, 于100℃下加热, 在20 h内分段取出不同熟化程度的试样并按相应国家标准测定生胶门尼粘度及硫化胶300%定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率。

2 结果与讨论

2.1 加热时间对生胶门尼粘度的影响

加热时间对ENR和NR生胶门尼粘度的影响见图1。

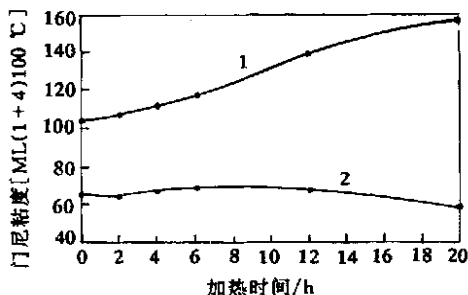


图1 加热时间对生胶门尼粘度的影响

1—ENR; 2—NR

从图1可以看出, 未热处理ENR的门尼粘度比NR大很多。随着加热时间的延长, ENR的门尼粘度先迅速增大, 12 h后增大幅度减小; NR的门尼粘度先略有增大, 12 h后反而稍有减小, 变化不明显。

ENR 的门尼粘度较高是由于在环氧化过程中产生的开环产物在分子内或分子间产生交联的缘故,随着加热时间延长,ENR 分子不断产生自交联,使其凝胶质量分数不断增大,因此其门尼粘度不断增大;而 NR 受热后由于醛基的存在而导致分子间交联与分子链断裂同时进行,短时间受热后其交联作用使门尼粘度有所上升,而长时间受热后,分子链断裂作用占优势使其门尼粘度下降。

2.2 加热时间对硫化胶定伸应力的影响

加热时间对 ENR 和 NR 硫化胶 300%定伸应力的影响见图 2。

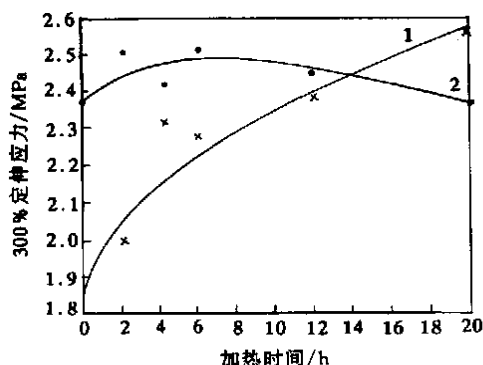


图2 加热时间对硫化胶定伸应力的影响

注同图1

从图2可以看出,未热处理 ENR 硫化胶的 300%定伸应力明显低于 NR。加热时间对 ENR 硫化胶 300%定伸应力的影响与 NR 有所不同,ENR 受热后硫化胶的 300%定伸应力快速增大;NR 硫化胶的 300%定伸应力始终变化不大。

硫化胶的定伸应力表征橡胶分子总交联密度,它们之间呈线性关系。由于 ENR 分子中的环氧基团占去橡胶分子上部分碳-碳双键,使交联密度较低,因此其受热初期的 300%定伸应力较低。随着加热时间的延长,ENR 分子不断开环自交联,使硫化胶总交联密度逐渐增大,因此其硫化胶定伸应力快速增大;NR 的碳-碳双键数量基本保持不变,因此其硫化胶的定伸应力在受热过程中基本不变。

2.3 加热时间对硫化胶拉伸强度的影响

加热时间对 ENR 和 NR 硫化胶拉伸强度的影响见图 3。

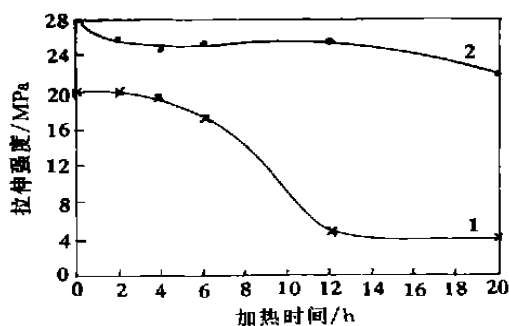


图3 加热时间对硫化胶拉伸强度的影响

注同图1

从图3可以看出,ENR 硫化胶的拉伸强度比 NR 小得多,随着加热时间的延长,ENR 硫化胶的拉伸强度先基本不变,随后迅速减小,最后趋于稳定;而 NR 硫化胶的拉伸强度则逐渐减小。

拉伸强度取决于橡胶的种类与分子结构的规整性^[3]。大分子支化使硫化后形成的网络结构不完整,产生裂纹,不利于拉伸强度的提高;过量的凝胶也会有同样的后果^[3]。ENR 硫化胶中有系列开环副产物,因而使其拉伸强度比 NR 硫化胶小。随着加热时间的延长,ENR 硫化胶发生断链、内交联、支化、互交联的程度加剧,一定时间后使拉伸强度迅速减小,最后由于开环程度变化不明显,使其拉伸强度的变化趋于平缓。而 NR 硫化胶受热后分子链断裂,使拉伸强度减小。

2.4 加热时间对硫化胶扯断伸长率的影响

加热时间对 ENR 和 NR 硫化胶扯断伸长率的影响见图 4。

从图4可以看出,随着加热时间的延长,ENR 和 NR 的扯断伸长率变化规律完全不相同,

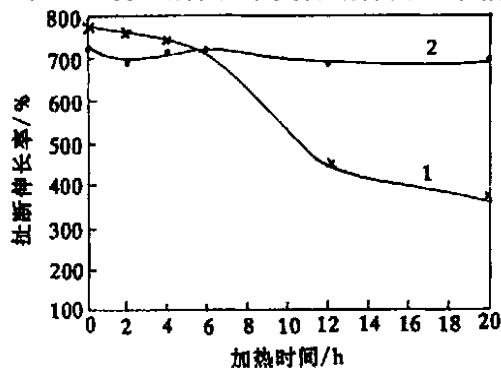


图4 加热时间对硫化胶扯断伸长率的影响

注同图1

开始时, ENR 硫化胶的扯断伸长率大于 NR 硫化胶, 一段时间后, NR 硫化胶的扯断伸长率大于 ENR 硫化胶。ENR 硫化胶的扯断伸长率随加热时间的延长而减小, NR 硫化胶则基本保持不变。

扯断伸长率表征硫化胶的网构特性, 网构以交联密度、交联键类型及其分布来表征^[3]。贮存前期, ENR 的交联密度较小, 故其扯断伸长率比 NR 大, 交联键类型不同和交联键在网构中的分布不均匀也是 ENR 扯断伸长率较小的原因。

3 结语

随加热时间的延长, ENR 生胶门尼粘度和硫

化胶 300%定伸应力增大, 拉伸强度和扯断伸长率则减小; 而 NR 除硫化胶拉伸强度减小外, 生胶的门尼粘度、硫化胶定伸应力和扯断伸长率则基本保持不变。

参考文献:

- [1] 黎志平. 环氧化天然橡胶性能研究[J]. 应用化学, 1996, 13(4): 10.
- [2] 蓝立文. 高分子物理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1985. 164.
- [3] 缪桂韶. 橡胶配方设计[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000. 103.

收稿日期: 2002-01-06

Effect of heating on properties of ENR

YANG Chun-liang, LI Tao, LI Zhi-ping

(South China Tropical Agricultural Product Processing Research Institute, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The effect of heating on the physical properties of ENR and NR was investigated. The results showed that as the heating lasted, the Mooney viscosity of ENR and the modulus of its vulcanizate increased, and the tensile strength and elongation at break of vulcanizate decreased; and the Mooney viscosity of NR and the modulus and elongation at break of its vulcanizate changed little, and the tensile strength of vulcanizate decreased slightly.

Keywords: ENR; NR; heating; Mooney viscosity; physical properties

双星内部掀起“科技创新”热

中图分类号: F27 文献标识码: D

2002年3月15~17日, 双星集团召开了2001年小改小革、管理技术创新和质量竞赛总结表彰会, 对6个先进单位、6个先进车间、24个先进班组、18名双星劳动模范及48名质量标兵给予了重奖。2001年, 双星劳动竞赛创新项目达899个, 创效益3164万元, 比上年增长57.2%。

双星集团为了从总体上增强名牌市场竞争实力, 提高双星技术创新, 探索新形势下的新技术和新领域, 公司内部再次掀起了“小改小革、管理技术创新”的热潮, 主要开展了如下工作。

(1) 开展质量劳动竞赛。根据国家经贸委和青岛市政府文件要求, 结合公司实际情况, 开展了“四无一好”(无投诉、无事故、无差错、无回修、全年服务好)质量劳动竞赛。要求既有贯穿全年的

劳动竞赛, 又有针对生产过程中的难点、热点开展质量竞赛; 既有车间、班组间比质量、比速度、比效益的劳动竞赛; 又有集团职能部门之间比监督、比检查、比服务的工作质量劳动竞赛。

(2) 抓技术创新、小改小革创新工作。重新制、修订了技术创新和小改小革项目, 并补充到2002年的创新方案中。

(3) 继续深化“争创内、外部市场无投诉, 向零缺陷、零质量损失目标迈进”的质量保证措施。按照出口鞋标准及当前国际要求, 重新制定质量指标和考核规定, 并严格按照规定执行。

(4) 用国际标准做好“三检”工作。在与名牌相比、与国际接轨方面及实现“五强”(强员工、强班组、强车间、强工厂、强名牌)目标上找差距, 并一一整改修订, 为与国际市场接轨做好铺垫。

(双星集团宣传处 张艾丽 瀚 海供稿)