

发泡剂和硫化体系对 NR/SBR 并用海绵胶性能的影响

毕雪玲¹, 田 斌², 王付胜¹, 王洁炜¹, 周 琼¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国船舶工业总公司, 北京 100080)

摘要:探讨发泡剂和硫黄硫化体系对 NR/SBR 并用海绵胶硫化-发泡特性和物理性能的影响。结果得出,应根据海绵胶的硫化-发泡工艺和物理性能要求选用发泡剂 AC 和 DDL 系列;采用发泡剂 DDL105,硫化体系的硫黄用量为 1~1.2 份、促进剂 CZ 用量为 0.5 份,海绵胶的硫化与发泡速度匹配性好,拉伸强度较高,回弹性较好。

关键词:海绵;发泡剂;硫化体系;NR;SBR

中图分类号:TQ336.4+6;TQ330.38+7/+5

文献标识码:A

文章编号:1000-890X(2004)07-0399-04

发泡剂和硫化体系在海绵制品的硫化-发泡成型中起着至关重要的作用。本工作探讨了发泡剂和硫黄硫化体系对 NR/SBR 并用海绵胶硫化-发泡特性和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#] 烟胶片, 马来西亚产品; SBR, 牌号 1502, 齐鲁石化公司产品; 发泡剂 AC, 上海向阳化工厂产品; 发泡剂 DDL101, DDL103 和 DDL105, 由碳酸氢钠和发泡剂 AC 与多种化学助剂复合而成, 济南奥科化工股份有限公司产品。

1.2 基本配方和混炼工艺

基本配方: NR 60, SBR 40, 碳酸钙 20, 白炭黑 30, 氧化锌 4, 硬脂酸 0.5, 硫黄 1, 促进剂 CZ 0.5, 促进剂 TMTD 0.2, 防老剂 264 1, 环烷油 5, 发泡剂 DDL105 10。

混炼工艺: NR 在辊温为 40~45 °C 的开炼机上塑炼后, 与 SBR 在高速捏合机中捏合; NR/SBR 并用胶在开炼机上返炼, 依次加入硬脂酸、氧化锌、防老剂、硫黄、补强填充剂、环烷油、发泡剂和促进剂混炼均匀, 将辊距调至 0.2~0.5 mm, 薄通 5~8 次, 下片。

1.3 设备与仪器

SK-168 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB 型平板硫化机, 青岛第三橡胶机械厂产品; EK-2000P 型硫化仪, 台湾优肯科技股份有限公司产品; 邵氏硬度计和 XH-10 型橡胶厚度计, 上海险峰电影机械厂产品; LLT-250 型拉力试验机, 广州实验仪器总厂产品; 热分解试验仪, 自制。

1.4 性能测试

发泡剂热分解发气量在热分解试验仪上测试, 计算式为:

$$V = 298[(p_2 + p_0)(V_2 + V_0) - (p_1 + p_0)(V_1 + V_0)]/p_0 m T$$

式中, V 为试样热分解发气量 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), p_0 为标准大气压力 (MPa), p_1 为空白试验的空气膨胀压力 (MPa), p_2 为试样热分解的气体压力 (MPa), V_0 为加热瓶和连接管总容积 (mL), V_1 为空白试验的空气膨胀体积 (mL), V_2 为试样热分解的气体体积 (mL), m 为试样质量 (g), T 为室温 (K)。

海绵性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 发泡剂

2.1.1 热分解特性

发泡剂的热分解特性曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, 与强放热型发泡剂 AC 相比, DDL 系

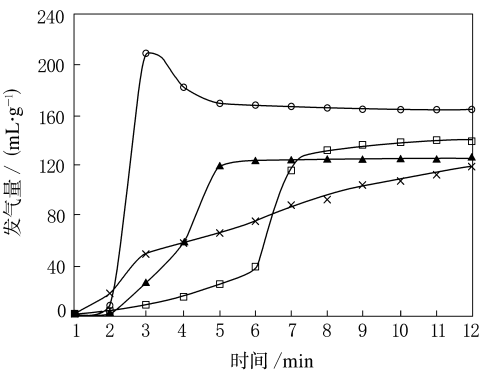


图1 发泡剂的热分解曲线

○—发泡剂 AC; □—发泡剂 DDL101; ▲—发泡剂 DDL103;
×—发泡剂 DDL105。

列复合型发泡剂热分解平稳,分解速度较慢,发气量较小。在 DDL 系列发泡剂中,发泡剂 DDL105 分解平稳,分解速度适中,是放-吸热型发泡剂;发泡剂 DDL101 和 DDL103 后期分解速度快,是吸-放热型发泡剂。

2.1.2 对胶料性能的影响

发泡剂种类对胶料性能的影响如图 2 和表 1 所示(除发泡剂品种外,试验配方其余同基本配方)。从图 2 和表 1 可以看出,发泡剂 AC 和发泡剂 DDL 系列胶料的硫化与发泡速度匹配性均较好;与发泡剂 AC 胶料相比,发泡剂 DDL 系列胶料的 t_{90} 和 90%最大发泡压力对应的时间较短, t_{90} 对应的转矩和 90%最大发泡压力较小,说明发泡剂 DDL 系列胶料的发气量较小,硫化和发泡速度较快,这与 DDL 系列发泡剂热分解特性试验结果有一定差异,这可能是由于 DDL 系列发泡剂的分解温度较低,胶料中其它配合剂有促进其分解作用的缘故。

从表 1 还可以看出,与发泡剂 AC 海绵相比,发泡剂 DDL 系列海绵的拉断强度较高,硬度较低,回弹性较差,密度较大;在发泡剂 DDL 系列海绵中,不同发泡剂海绵的性能优势也不同。因此,应根据 NR/SBR 并用海绵胶的硫化-发泡工艺及物理性能要求选用发泡剂 AC 和 DDL 系列。

2.2 硫黄硫化体系

2.2.1 硫黄用量

NR/SBR 并用胶一般采用硫黄硫化体系硫化。硫黄用量对胶料性能的影响如图 3 和表 2 所

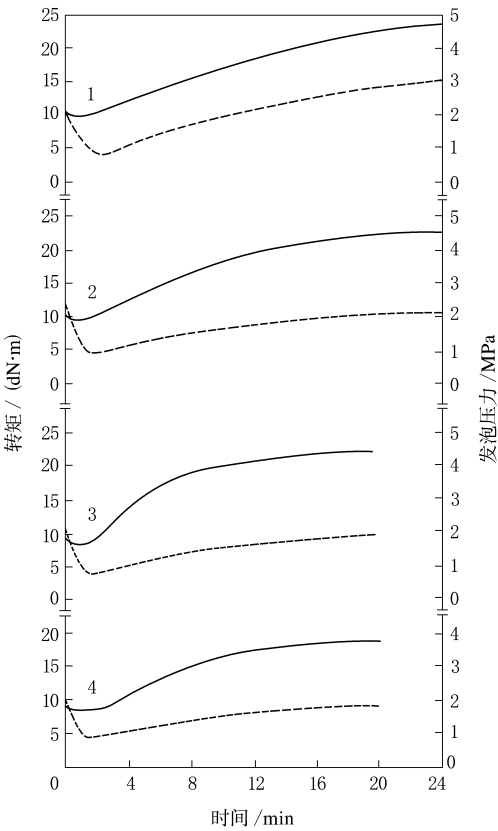


图2 发泡剂种类对胶料硫化和发泡曲线的影响

发泡剂:1—AC;2—DDL101;3—DDL103;4—DDL105。
实线—硫化曲线;虚线—发泡曲线。

表1 发泡剂种类对胶料性能的影响

项 目	发泡剂			
	AC	DDL101	DDL103	DDL105
硫化-发泡特性 ¹⁾				
t_{90} /min	19.8	15.3	13.3	12.5
t_{90} 对应的转矩/ (dN·m)	22.7	21.1	17.5	21.0
90%最大发泡压力/ MPa	28.3	19.4	16.8	17.1
90%最大发泡压力 对应的时间/min	20.9	15.1	13.3	14.8
海绵性能 ²⁾				
密度/(Mg·m ⁻³)	0.501	0.600	0.682	0.689
邵尔 A 型硬度/度	33	31	26	31
拉断强度/MPa	3.4	3.9	3.7	4.2
回弹值/%	52	45	38	43

注:1)测试条件为 160℃/10 MPa;2)硫化-发泡条件为 160℃/10 MPa×8 min。

示(除硫黄用量外,试验配方其余同基本配方)。从图 3 可以看出,硫黄用量为 0.7 和 1 份时,胶料的硫化与发泡速度匹配性较好;硫黄用量为 1.3

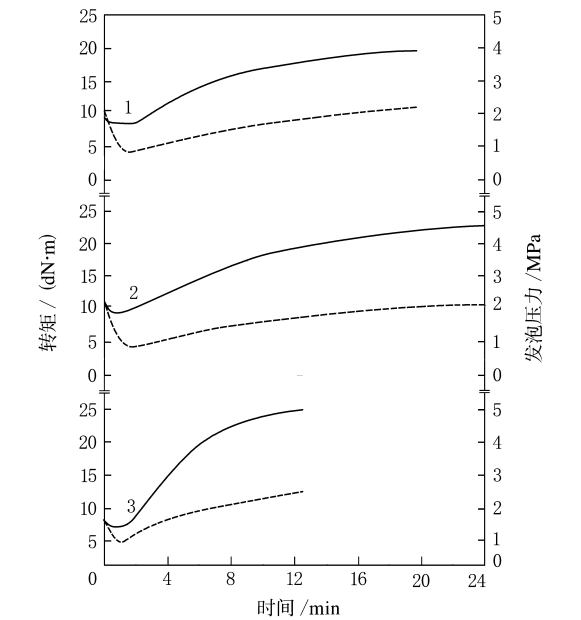


图 3 硫黄用量对胶料硫化 and 发泡曲线的影响
硫黄用量:1—0.7 份;2—1 份;3—1.3 份。
实线和虚线注同图 2。

项 目	硫黄用量/份		
	0.7	1	1.3
硫化-发泡特性 ¹⁾			
t_{90}/min	14.5	15.3	10.6
t_{90} 对应的转距/ $(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.4	21.1	24.2
90%最大发泡压力/MPa	19.2	19.4	23.9
90%最大发泡压力对应的 时间/min	14.4	15.1	14.7
海绵性能 ²⁾			
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.570	0.646	0.687
邵尔 A 型硬度/度	26	31	34
拉断强度/MPa	3.0	3.6	4.6
回弹值/%	38	43	53

注:同表 1。

份时,胶料的硫化与发泡速度匹配性较差。

从表 2 可以看出,硫黄用量增大, t_{90} 对应的转矩增幅总体大于 90%最大发泡压力对应的转矩增幅;海绵的拉断强度和硬度提高,回弹性变好,密度增大。这表明硫黄用量较大时,胶料的硫化速度大于发泡速度,不易制得高发泡性海绵。

2.2.2 促进剂用量

为保证胶料早期硫化速度,促进剂 TMTD 用量不变,促进剂 CZ 用量对胶料性能的影响如图 4 和表 3 所示(除促进剂 CZ 用量外,试验配方其余

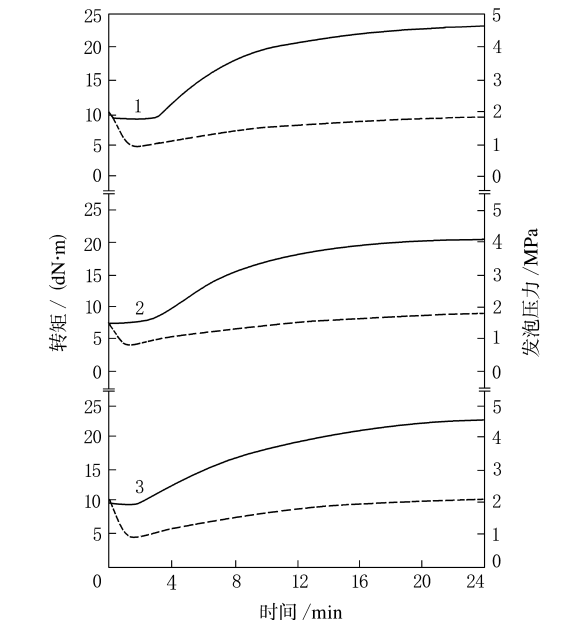


图 4 促进剂 CZ 用量对胶料硫化 and 发泡曲线的影响
促进剂 CZ 用量:1—1.5 份;2—1 份;3—0.5 份。
实线和虚线注同图 2。

项 目	促进剂 CZ 用量/份		
	0.5	1	1.5
硫化-发泡特性 ¹⁾			
t_{90}/min	15.3	14.7	14.3
t_{90} 对应的转距/ $(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.1	21.0	21.3
90%最大发泡压力/MPa	18.4	18.6	20.0
90%最大发泡压力对应的 时间/min	15.1	14.2	14.4
海绵性能 ²⁾			
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.646	0.641	0.800
邵尔 A 型硬度/度	31	32	36
拉断强度/MPa	3.6	3.9	4.7
回弹值/%	43	41	38

注:同表 1。

同基本配方)。从图 4 和表 3 可以看出,随着促进剂 CZ 用量增大,胶料的硫化 and 发泡曲线及硫化-发泡特性数据变化不大;海绵的拉断强度和硬度提高,回弹性变差,密度呈增大趋势。说明促进剂 CZ 用量增大,胶料的发泡性降低,因此促进剂的用量不宜大。

总的说来,硫化体系的硫黄用量为 1~1.2 份、促进剂 CZ 用量为 0.5 份、促进剂 TMDT 用量为 0.2 份,胶料的硫化与发泡速度匹配性较好,海绵的拉断强度较高和回弹性较好。

3 结论

(1)不同发泡剂的 NR/SBR 并用海绵胶性能优势不同,应根据海绵胶的硫化-发泡工艺及物理性能要求选用发泡剂 AC 和 DDL 系列。

(2)采用发泡剂 DDL105,硫化体系的硫黄

用量为 1~1.2 份、促进剂 CZ 用量为 0.5 份、促进剂 TMTD 用量为 0.2 份,NR/SBR 并用海绵胶的硫化与发泡速度匹配性和综合物理性能较好。

收稿日期:2004-01-08

Effect of blowing agent and curing system on properties of NR/SBR foam

BI Xue-ling¹,TIAN Bin²,WANG Fu-sheng¹,WANG Jie-wei¹,ZHOU Qiong¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. China's General Boats and Ships Industry Company, Beijing 100080, China)

Abstract: The effect of the blowing agent and curing system on the curing-blowing behavior and physical properties of NR/SBR foam was investigated. The results showed that the AC and DDL series blowing agents should be selected based on the requirements for the curing-blowing behavior; and the better match between curing and blowing speeds and the higher tensile strength and rebound resilience of NR/SBR foam were obtained by using DDL105 blowing agent, 1~1.2 phr of sulfur and 0.5 phr of CZ.

Keywords: foam; blowing agent; curing system; NR; SBR

炭黑行业结构调整成效显著

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标识码: D

目前,我国年产 1.5 万~2.0 万 t 湿法造粒炭黑生产线产能已占总产能的 70%,实际产量已超过总产量的 60%,炭黑工业产品结构调整成效显著。

近年来,我国炭黑工业进入高速发展阶段,主要表现在以下几方面。一是产品结构调整成效显著。2000 年前,国内炭黑产品以干法造粒为主,大部分企业生产的橡胶用炭黑只有 5~8 个品种,而目前湿法造粒炭黑比例已超过 60%,部分具备一定规模的企业已能生产 20 多个橡胶用炭黑品种,基本满足了市场需求。对绿色轮胎所需的高性能炭黑和特种炭黑的研发也有显著成效,如中橡集团炭黑工业研究设计院开发的 DZ 系列低滞后炭黑已达到美国同类产品水平。另外,部分企业已将研发导电炭黑、色素炭黑等特种炭黑列入下一步发展目标。二是产能和水平不断提高。1999 年,全国炭黑总产能为 85 万 t,产量为 58.2 万 t,而 2003 年总产能达 170 万 t,产量达 101.8

万 t。2000 年前,具有 5 万 t 年产能力的炭黑企业只有 1 家,目前已发展到 9 家。2003 年全国新增炭黑产能约 38.5 万 t,全部来自年产 1.5 万~2.0 万 t 湿法造粒炭黑生产线。

尽管如此,原料匮乏和价格不断攀升以及产品品种方面的差距仍是炭黑行业面临的最大困难。为此,中国橡胶工业协会对炭黑行业提出 6 项要求。(1)加大专用炭黑研发力度。目前国内炭黑行业实际开工率仅为 60%,能力明显过剩,但专用炭黑品种仍不能满足需求,应加速研发低滞后炭黑、子午线轮胎用炭黑、汽车配件用炭黑等专用炭黑品种。(2)扩大出口,同时探讨原料油进口办法。(3)培育发展炭黑行业知名品牌。(4)加快自主知识产权产品的开发。(5)提高生产集中度。目前国内炭黑年生产能力在 1 万 t 以下的企业约占半数以上,产能占总产能的 16%,企业结构和规模严重不合理,应加快产业改造步伐。(6)实施清洁生产和安全生产。

(摘自《中国化工报》,2004-05-10)