

配合剂对白色天然橡胶硫化胶变色和变黄的影响

翁国文, 张岩梅, 浦群, 蔡荣, 束龙

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要: 主要讨论各种配合剂对白色天然橡胶(NR)硫化胶变色和经紫外线照射后变黄的影响。结果表明 在白色 NR 硫化胶配合体系中, 钛白粉为最好的白色着色剂; 硫化体系可选普通硫磺硫化体系或 DTDMD 有效硫磺硫化体系; 普通硫磺硫化体系中促进剂以 TMTD, ZDC, TRA, TMTM, PZ, BZ 为好; 防老剂可选用 MB, 1010, 264, SPC; 填料可选用轻质碳酸钙、硫酸钡和白炭黑, 如选用白炭黑, 其对应的活化剂以丙三醇为好; 软化剂可选用白油、石蜡油、凡士林、机油; 紫外线吸收剂用量在 0.5 质量份以上。这样配制的白色 NR 硫化胶的白度较高, 在紫外线照射下胶料变黄程度也较小。

关键词: 白色天然橡胶; 硫化胶; 变色; 变黄; 配合剂

随着社会发展和人们生活水平提高, 白色、浅色和彩色橡胶制品应用范围在不断扩大, 而橡胶配合时一般需添加硫化体系、防护体系、增塑体系、填充补强体系等, 这些配合剂在一定程度上会影响橡胶制品的色彩。另外, 白色、浅色和彩色橡胶制品使用一段时间后(主要是户外使用, 例如胶鞋、胶布制品等)有时表面会发黄变色, 这不仅影响了产品外观, 而且对物理性能影响也较大。

天然橡胶(NR)是最早工业化的橡胶, 也是产量和消耗量最大的胶种, 其分子结构规整, 在拉伸和冷冻条件下能结晶, 具有自补强性, 纯胶硫化胶的拉伸强度高。它与丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)一样是不饱和碳链橡胶, 但不饱和度比 SBR 高, 因此硫化速度较快, 因双键和甲基取代基的影响, 双键附近的 α -亚甲基上的氢原子变得活泼, 易发生取代反应。由于 NR 具有上述特点, 容易与硫化剂发生硫化反应, 与氧、臭氧发生氧化、裂解反应, 与卤素发生卤化反应, 在催化剂和酸的作用下发生环化反应, 这些反应都会改变 NR 的性质。另外, NR 中的蛋白质、脂类等成份也对胶料颜色、物理性能和加工工艺产生一定的影响。

为了探讨配合体系对白色 NR 硫化胶颜色和变黄的影响, 进行了以下一组试验, 为白色、浅色和彩色橡胶制品胶料配合提供一些参考建议。

1 实验

1.1 原材料

NR(SCR5), 云南天然橡胶产业股份有限公司产品; 氧化锌, 扬州盛丰锌业有限公司产品; 硫化剂 DCP, 太仓塑料助剂厂产品; 硫磺, 临沂市鼎盛化工有限公司产品; 硫化剂 DTDMD, 青岛海德工贸有限公司产品; 钛白粉, 镇江钛白粉股份有限公司产品; 其它配合剂为常用的工业品。

1.2 主要试验仪器

XK-160 型开炼机, 无锡第一橡塑机械有限公司产品; GT-M 2000-A 型无转子硫化仪, 台湾高铁科技股份有限公司产品; 50 t 双层平板硫化机, 无锡第一橡塑机械有限公司产品; 紫外线箱, 自制, 功率 40 W, 外形尺寸 700 mm × 550 mm × 550 mm。

1.3 试样制备

制备工艺流程: 配料 → 塑炼 → 混炼 → 硫化特性测定 → 试片硫化 → 变色变黄测试。

为了保证胶料的洁净, 炼胶前须对开炼机进行清洗。塑炼在开炼机上完成, 辊距 0.5 ~ 1 mm, 辊温 50 ~ 60 °C, 采用一段薄通法, 薄通次数为 10 次。塑炼后直接混炼, 混炼也在开炼机上进行, 为了减少人为误差, 混炼采用母炼法, 就是将 NR 先与配方中不变的配合剂进行混炼制成母炼胶, 然后将母炼胶平分为几份, 再按试验配方设

计加入变化的配合剂。混炼辊距为 1.5 mm 左右、辊温为 50~60 °C,待配合剂全部加入后,按规定次数(6次)打卷、薄通打三角包(6个),增大辊距(2 mm 左右)下片,混炼胶停放 8~24 h。硫化特性测定是用 GT-M2000-A 型无转子硫化仪按国标测定胶料的 t_{10} 和 t_{90} ,测定的温度 143 °C。试片硫化在硫化机上进行,硫化条件:温度 143 °C,时间 t_{90} ,压力 15 MPa。

1.4 变色和变黄测试

1.4.1 变色测定

采用人工对硫化试片的变色进行对比评分。标样确定:取白度最高的 SBR1502 硫载体促进剂 TMTD 硫化胶(钛白粉用量为 10 份)变色分为 0 分,完全变色的变色分为 5 分,取变色程度较大的 SCR5 硫黄硫化硫化胶(促进剂 D,钛白粉用量为 10 份)变色分为 2 分,分值越高白度越低,变色程度越大。由 3~4 人组成评分小组,每人独立打分,最后结果取平均值。

1.4.2 变黄测定

从硫化胶片(厚为 2 mm 左右)上剪下长 100 mm、宽 20 mm 的试片 2 个,悬挂于紫外线箱中,经 40 W×24 h 的紫外线照射,试片取出后进行变黄评价。

采用人工对硫化试片的变黄进行对比评分。变黄标样确定:试验中取不变黄的变黄分为 0 分,取变黄程度最大的 SCR5 硫黄硫化硫化胶(促进剂 H,钛白粉用量为 10 份)变黄分为 5 分,同时在其间取 SCR5 硫黄硫化硫化胶(促进剂 CZ,钛白粉用量为 10 份)变黄分为 3 分为中间参照,分值越高变黄程度越高。由 3~4 人组成评分小组,每人独立打分,最后结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 着色剂品种的影响

橡胶常用的白色着色剂有氧化锌(锌白)、立德粉、钛白粉等,它们能赋予胶料白色和白色底色,从而便于进一步着色。3 种白色着色剂对 NR 硫化胶变色和变黄的试验结果见表 1。

从表 1 可以看出,着色剂对 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序是:钛白粉,立德粉,氧化锌;变黄程度由小到大的顺序是:钛白粉,氧化锌,立

德粉。钛白粉着色的 NR 硫化胶变色和变黄程度是最小的,立德粉和氧化锌着色的 NR 硫化胶的白度较钛白粉低,并且变黄程度也较钛白粉大,这是由于钛白粉白色着色力强,具有优良的遮盖力和着色牢度,耐候性、耐热性好,可赋予胶料良好的光稳定性。以下的试验采用钛白粉作为白色着色剂。

表 1 着色剂对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项目	氧化锌	立德粉	钛白粉
变色分	1.83	1.33	0.46
变黄分	1.2	1.47	0.57

注:试验配方为 SCR5 100,氧化锌 1.5,硬脂酸 1,促进剂 TMTD 1,硫黄 2.5,白色着色剂 10。

2.2 硫化体系种类的影响

NR 的硫化体系有硫黄硫化体系(又分为普通硫黄硫化体系、有效硫黄硫化体系和半有效硫黄硫化体系)、过氧化物硫化体系等。普通硫黄硫化体系是指目前生产中常采用的硫黄/促进剂/活性剂体系。有效硫黄硫化体系配合方式有低硫高促配合和无硫配合(高效硫载体配合)两种。过氧化物硫化体系是采用过氧化物作为硫化剂。本试验普通硫黄硫化体系采用硫黄/促进剂 ZDC/活性剂体系,有效硫黄硫化体系采用促进剂 TMTD 硫化体系和 DTDM 硫化体系,过氧化物硫化体系采用 DCP 硫化体系,对比试验的具体结果见表 2 所示。

普通硫黄硫化体系试验配方:SCR5 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 2.5,钛白粉 10,促进剂 ZDC 1;TMTD 有效硫黄硫化体系试验配方:SCR5 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,钛白粉 10,促进剂 TMTD 2.5;DTDM 有效硫黄硫化体系试验配方:SCR5 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,钛白粉 10,促进剂 BZ 1,硫化剂 DTDM 2.5;过氧化物 DCP 硫化体系试验配方:SCR5 100,DCP 2.5,钛白粉 10,硫黄 0.3。

从表 2 可以看出,不同硫化体系对 NR 硫化

表 2 硫化体系对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项目	普通硫黄硫化体系	TMTD 有效硫黄硫化体系	DTDM 有效硫黄硫化体系	DCP 过氧化物硫化体系
硫化剂颜色	黄色粉末	白色粉末	白色粉末	透明晶体
变色分	0.33	0.73	0.03	0.33
变黄分	0.5	1	0.1	1.5

胶变色程度由小到大的顺序是:DTDM, DCP, (硫黄, 与括号外产品具有同等变色程度, 下同), TMTD。不同硫化体系对 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序是: DTDM, 硫黄, TMTD, DCP。DTDM 有效硫黄硫化体系 NR 硫化胶的变色和变黄程度最小, DCP 硫化体系 NR 硫化胶变黄程度最大, TMTD 硫化体系 NR 硫化胶变色程度最大, 普通硫黄硫化体系 NR 硫化胶变色程度居中。这是由于白色胶料变色程度与配合剂、生胶本身的颜色、硫化时耐热分解性及胶料中某些物质的反应及反应产物有关, 生胶和配合剂的颜色越浅(越白或越透明)、纯度越高(杂质含量越少)、耐热性越高、反应性越小或反应产物的颜色越浅, 则胶料白度越高(变色程度越小)。变黄程度与胶料的耐紫外线老化及胶料中某些物质吸收紫外线产生变化有关。普通硫化体系成本低, 加工安全性较好, 且广泛应用, 变色变黄程度相对较小, 所以一般情况下白色 NR 硫化胶也可以采用普通硫化体系。

2.3 促进剂品种的影响

橡胶促进剂按化学结构、酸碱性(pH 值)及硫化速度进行分类可分为很多品种。加入促进剂, 能缩短硫化时间, 降低硫化温度, 减少硫化剂的用量并改善胶料性能。试验选用常用 14 种促进剂进行比较, 结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出, 不同促进剂 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序是: PX, PZ (TMTM,

TMTD, BZ), ZDC, TRA, M, DM, H, CZ (NOBS), NS, D。不同促进剂 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序是: TMTD, ZDC, TRA (TMTM), PZ (BZ), M (NS), PX (D), DM (NOBS), CZ, H。促进剂 TMTD 硫化胶变黄程度最小, 而促进剂 H 最大。

其中促进剂 TMTD, ZDC, TRA, TMTM, PZ, BZ 变黄分小于 1.5 分, 建议在白色 NR 耐变黄制品中优先采用; 促进剂 DM, NOBS, CZ, H 变黄分大于 2 分, 建议尽可能不用或少用; 促进剂 PX 的硫化胶变色的程度最小, 而促进剂 D 最大, 其中促进剂 PX, PZ, TMTM, TMTD, BZ, ZDC, TRA, M, DM 变色分小于 1 分, 在白色 NR 制品中可优先采用; 促进剂 H, CZ, NOBS, NS, D 变色分大于 1 分, 尽可能少用或不用。综合来看, 促进剂 TMTD, ZDC, TRA, TMTM, PZ, BZ 变黄和变色程度都较小, 可用于 NR 耐变黄白色制品。

2.4 防老剂品种的影响

橡胶防老剂也有很多品种, 在橡胶制品加工、贮存、使用过程中, 防老剂可延缓橡胶受热、光、氧、机械力、辐射、化学介质等外部因素作用而产生的老化, 常见的防老剂在普通硫黄硫化体系和 DTDM 有效硫黄硫化体系中对试验结果见表 4 所示。

从表 4 可以看出, 对于普通硫黄硫化体系, 不同防老剂 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序

表 3 促进剂对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项 目	DM	M	TRA	H	BZ	TMTD	CZ	NOBS	NS	PX	PZ	TMTM	D	ZDC
促进剂颜色	淡黄粉末	黄色粉末	白色粉末	透明晶体	白色粉末	白色粉末	淡灰粉末	淡黄粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	黄色粉末	白色粉末	白色粉末
变色分	0.83	0.6	0.53	1.17	0.3	0.3	1.33	1.33	1.67	0.27	0.3	0.3	2	0.33
变黄分	2.17	1.67	1	5	1.17	0.33	3	2.17	1.67	1.83	1.17	1	1.83	0.5

注: 试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 2.5, 钛白粉 10, 促进剂 1。

表 4 防老剂对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项 目	D	4010NA	4020	1010	RD	A	264	2246	DFC34	DNP	BLE	MB	SPC
防老剂颜色	淡灰粉末	褐色片	褐色颗粒	白色粉末	棕色片	紫红颗粒	白色粉末	白色粉末	淡灰粉末	紫色粉末	褐色液体	淡黄粉末	白色粉末
普通硫黄硫化体系 ¹⁾													
变色分	0.7	1.83	1.83	0.67	0.7	1	0.67	1.33	0.7	1.5	1.1	0.4	0.67
变黄分	1	3	4.33	0.5	0.5	2.67	0.83	3.83	1.67	2.67	4.33	0.07	0.1
DTDM 有效硫黄硫化体系 ²⁾													
变色分	0.93	1.67	1.83	0.37	0.67	1.77	0.83	0.57	0.33	1.5	0.83	0.67	0.6
变黄分	1	5	4.67	0.27	0.67	4.5	0.83	2	2	1.67	4.17	0.17	0.6

注: 1) 普通硫黄硫化体系试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 钛白粉 10, 促进剂 TMTD 1, 硫黄 2.5; 2) DTDM 有效硫黄硫化体系试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 钛白粉 10, 促进剂 BZ 1, DTDM 2.5。

是: MB, SPC (264, 1010), RD (D, DFC34), A, BLE, 2246, DNP, 4020 (4010NA), 不同防老剂 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序是: MB, SPC, 1010 (RD), 264, D, DFC34, DNP (A), 4010NA, 2246, BLE (4020)。对于 DTDM 有效硫磺硫化体系, 不同防老剂 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序是: DFC34, 1010, 2246, SPC, MB (RD), BLE (264), D, DNP, 4010NA, A, 4020, 不同防老剂 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序是: MB, 1010, SPC, 264, RD, D, DNP, 2246 (DFC34), BLE, A, 4020, 4010NA。

对于普通硫磺硫化体系, 防老剂 MB 的变色和变黄程度最小, 较小的还有防老剂 SPC, 1010, 264, 而对苯二胺防老剂 4020 和 4010NA 变色变黄程度较大, 这与防老剂的污染性及胺性反应性有关, 此外防老剂 BLE, 2246, DNP 变色程度也较大(大于 1), DFC34, DNP, A, 2246, BLE 变黄程度也较大(大于 1.5), 这里值得注意的是防老剂 2246 虽是酚类防老剂, 但变色和变黄程度都较大, 配合时需注意。

对于 DTDM 有效硫磺硫化体系, 防老剂 MB 的变黄程度最小, 防老剂 DFC34 的变色程度最小, 变色变黄程度较小还有防老剂 SPC, 1010, 264, 而对苯二胺防老剂 4020 和 4010NA 变色和变黄程度较大, 此外防老剂 DNP 和 A 变色程度也较大(大于 1), 防老剂 DNP, 2246, DFC34, BLE, A 变黄程度也较大(大于 1.5)。

总之, 在普通硫磺硫化体系和 DTDM 有效硫磺硫化体系的 NR 硫化胶中, 防老剂 MB, 1010, 264, SPC 变黄和变色程度都较小, 可用于 NR 耐变黄白色制品。

2.5 填料品种的影响

填料分为增量和增强两种类型, 增量主要是用来降低成本, 增强的作用主要是改善性能, 常用的品种有炭黑、陶土、轻质碳酸钙、硫酸钡、白炭黑等。白色胶料选用轻质碳酸钙、硫酸钡、白炭黑进行对比试验, 结果见表 5 所示。

由表 5 可以看出, 不同填料 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序是: 硫酸钡, 白炭黑/丙三醇, 轻质碳酸钙, 白炭黑/甘二醇, 白炭黑/三乙醇胺; 不同填料 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序

表 5 填料对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项 目	白炭黑			轻质碳酸钙	硫酸钡
	甘二醇	三乙醇胺	丙三醇		
变色分	1.2	1.66	0.7	0.83	0.46
变黄分	1.26	0.33	0.4	0.23	0.56

注: 试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 2.5, 钛白粉 10, 促进剂 TMTD 1, 防老剂 MB 1, 填料 50 (如为白炭黑另加活性剂 2 份)。

是: 轻质碳酸钙, 白炭黑/三乙醇胺, 白炭黑/丙三醇, 硫酸钡, 白炭黑/甘二醇。

总体来说, 填料品种对 NR 硫化胶变色和变黄的影响不如促进剂和防老剂品种的影响大, 硫酸钡填充胶变色程度最小, 白炭黑(三乙醇胺活化)填充胶料变色程度最大, 这与三乙醇胺有一定污染性有关。轻质碳酸钙填充胶的变黄程度最小, 白炭黑(甘二醇活化)填充胶变黄程度最大, 这提示我们在配方设计需注意。

2.6 增塑剂品种的影响

增塑剂主要作用是软化、增塑, 增加胶料流动性, 改善工艺性, 同时降低胶料成本和改善胶料的某些性能。表 6 是选用几种常用无污染或低污染性的增塑剂在 NR 变色和变黄对比试验的结果。

表 6 增塑剂对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项 目	机油	古马隆树脂	石蜡油	白油	凡士林
变色分	0.46	1	0.53	0.83	0.6
变黄分	0.23	0.43	0.73	0.13	0.1

注: 试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 2.5, 钛白粉 10, 促进剂 TMTD 1, 防老剂 MB 1, 增塑剂 3。

由表 6 可以看出, 不同增塑剂 NR 硫化胶变色程度由小到大的顺序是: 机油, 石蜡油, 凡士林, 白油, 古马隆树脂; 不同增塑剂 NR 硫化胶变黄程度由小到大的顺序是: 凡士林, 白油, 机油, 古马隆树脂, 石蜡油。

在变色程度上, 机油变色程度最小, 而古马隆树脂变色程度最大, 这与古马隆树脂本身有一定颜色有关, 因而要求白度较高的胶料最好不要用古马隆树脂作为增塑剂。而变黄程度上, 凡士林变黄程度最小, 而石蜡油程度最大, 但总体上变黄程度都较小(小于 1), 均可用于白色胶料中。

2.7 紫外线吸收剂用量的影响

紫外线吸收剂可较好减缓紫外线对胶料的老化作用, 选用紫外线吸收剂 UV-235 进行变量试验, 结果如表 7 所示。

从表 7 可知, 添加紫外线吸收剂不改变胶料的变色情况, 但能较好改善变黄现象, 为了减缓胶料变黄, 胶料中用量在 0.5 份以上。

表 7 紫外线吸收剂用量对 NR 硫化胶变色和变黄的影响

项 目	Uv-235 用量/份			
	0.2	0.5	0.8	1.2
变色分	0.4	0.4	0.4	0.4
变黄分	0.05	0	0	0

注: 试验配方为 SCR5 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 2.5, 钛白粉 10, 促进剂 TMTD 1, 防老剂 MB 1, 紫外线吸收剂 变量。

3 结 论

1. 对比不同的白色着色剂对 NR 变色变黄的影响, 钛白粉硫化胶变色变黄程度最小。
2. 对比不同硫化体系对 NR 胶料变色变黄的影响, 以 DTDM 硫化胶变色变黄程度最小, 硫黄

硫化体系也较小。

3. 对比不同的促进剂对 NR 胶料变色变黄的影响, 促进剂 TMTD, ZDC, TRA, TMTM, PZ, BZ 硫化胶变黄和变色程度较小, 这些促进剂可用于 NR 耐变黄白色制品。

4. 污染小或无污染的防老剂 MB, 1010, 264, SPC 对 NR 胶料变黄和变色影响较小。

5. 填料对 NR 硫化胶变色和变黄的影响不如促进剂和防老剂品种影响大, 轻质碳酸钙、硫酸钡和白炭黑都可以使用, 但采用白炭黑时应充分考虑其对应活化剂的影响。

6. 无色或浅色增塑剂白油、石蜡油、凡士林、机油对 NR 硫化胶变色和变黄的影响较小。

7. 添加紫外线吸收剂不改变胶料变色情况, 为了减缓胶料变黄, 胶料中用量宜在 0.5 份以上。

参考文献: 略

可替代丁苯橡胶的丁苯橡胶/ 蒙脱土纳米复合材料

青岛大学开发了采用乳液共沉法将纳米蒙脱土加到丁苯胶乳乳液中絮凝共沉生产丁苯橡胶/蒙脱土纳米复合材料(SBR/MMT 乳液共沉胶)的新技术。

纳米蒙脱土可由天然蒙脱土通过有效的有机化插层处理得到。蒙脱土是一种价廉的天然无机材料, 其原料来源十分丰富, 作为一种新型补强剂, 纳米蒙脱土在橡胶中的应用具有极大的优势和广阔的前景。

青岛大学在 2 m^3 凝聚中试装置上生产出纳米蒙脱土含量分别为 2.5%, 4% 和 8% 的 SBR/MMT 乳液共沉胶 SBR1502A, SBR1502B 和 SBR1502C, 并且作为纯胶按 SBR1502 的标准检验配方进行了性能测试。SBR/MMT 乳液共沉胶是一种插层型纳米复合材料, 胶中纳米蒙脱土与胶粒结合较好, 共沉胶 SBR1502A, SBR1502B 和 SBR1502C 的拉伸强度、撕裂强度、硬度、回弹性等与 SBR1502 基本相当, 拉断伸长率和拉断永久变形有所增大, 耐磨耗性能大幅度提高, 可以替

代 SBR1502。

采用目前工厂中常用的轮胎胎面胶和内胎胶配方, 用共沉胶替代 SBR1502 进行了应用试验。内胎胶的定伸应力、拉伸强度、硬度、回弹性和拉断永久变形等均有所提高, 耐磨性能、撕裂强度、拉断伸长率和压缩永久变形有所下降; 胎面胶的拉断伸长率提高, 定伸应力下降, 压缩永久变形有所增大, 耐磨性能显著提高, 其他物理性能与使用 SBR1502 基本相当。

青岛黄海橡胶集团有限责任公司用共沉胶代替 SBR1502, 进行了在半钢子午线轮胎胎面胶中的工业化应用评价试验。通过实验室小试、车间大料试验和轮胎试制及应用, 发现以 SBR1502A 或 SBR1502B 代替 SBR1502, 或以 SBR1502C 代替 SBR1502 及部分炭黑应用在半钢子午线轮胎胎面配方中, 效果良好, 胶料的物理性能、加工性能及成品轮胎的性能均能满足生产要求。

齐鲁石化公司在 SBR 装置上进行了 SBR/MMT 乳液共沉胶工业化生产试验。现有的 SBR 装置无需进行大的改动即可生产共沉胶, 且其生产成本明显下降。

宋国君