

新技术 新产品

NR/TPI 并用胶硫化体系的研究

付丙秀, 庄涛, 周丽玲

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 探讨天然橡胶(NR)/反式-1, 4-聚异戊二烯(TPI)并用胶的适宜硫化体系。结果表明, 在合适的混炼工艺条件下, 采用促进剂 NOBS 1 份、硫黄 2~3 份的普通硫化体系时, NR/TPI 并用胶的混炼加工特性、硫化特性均可达到预期水平; 拉伸强度、撕裂强度、回弹性、耐磨性等性能均保持较高的水平, 硬度和定伸应力大大提高, 拉伸伸长率有所降低, 耐屈挠龟裂性能及压缩生热性能得到改善。

关键词: 天然橡胶; 反式-1, 4-聚异戊二烯; 硫化体系; 促进剂

在网球及雨刷片胶料配方中主要采用天然橡胶(NR)以满足制品强度和生热性能要求, 同时还可并用少量丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)以提高耐磨性, 但并用硫化胶的生热有所增大, 难以满足制品的使用要求。反式-1, 4-聚异戊二烯(TPI)又称人工合成古塔波胶, 与 NR 或异戊橡胶(IR)具有相同的化学组成 $-(C_5H_8)_n-$, 但分子链中的链节为反式-1, 4 结构, 因此易于结晶, 熔点为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。TPI 与 NR, SBR, BR 等通用橡胶有很好的共混共硫化性能, 当 TPI 的用量占生胶的 20%~40% 时, 不仅能够保持或提高原胶的各项物理性能, 而且动态性能(特别是滚动阻力)、生热性能、耐疲劳性能以及耐磨性能等明显改善。硫化体系对硫化胶的性能有很大的影响, 本工作对 NR/TPI 并用胶的硫化体系进行了研究, 为 TPI 在网球及雨刷片中的应用打基础。

1 实验

1.1 原材料

NR, SIR 20, 印尼产品; TPI, 反式-1, 4-结构摩尔分数大于 98%, 青岛科大方泰材料工程有限公司产品; 炭黑 N330, 山东鲁化有限公司产品; 硫黄(S-80), 氧化锌(ZnO-80)、促进剂 D-80、促进剂 DM-80、促进剂 NOBS、促进剂 CZ-80、促进剂 TMTD-80、防老剂 RD、防老剂 4020, 莱茵化学有限公司产品; 其他材料均为工业市售品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 80, TPI 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 1, 防老剂 RD 1, 炭黑 N330 50。

促进剂变品种试验的硫化体系: 硫黄 2, 促进剂(变品种, 分别为促进剂 NOBS, CZ, M, TMTD) 1。

硫化体系变品种试验的硫化体系如下。
(1)普通硫黄硫化体系(CV): 硫黄 2.5, 促进剂 NOBS 0.6; (2)半有效硫化体系(SEV): 硫黄 1.5, 促进剂 NOBS 1.5; (3)有效硫化体系(EV): 硫黄 0.5, 促进剂 NOBS 3。

促进剂变量试验的硫化体系: 硫黄 2, 促进剂 NOBS 变量(分别为 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5)。

硫黄变量试验的硫化体系: 促进剂 NOBS 1.0, 硫黄 变量(分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6)。

1.3 试样制备

生胶先在开炼机上薄通 6 遍, 加料顺序: 塑炼胶→活性剂→促进剂→防老剂→填料→硫黄, 下片前薄通 3 遍, 打三角包 6 遍。混炼时间控制在 15 min 内以防止过炼, 混炼温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 主要设备与仪器

X(S)K-160 型开炼机, 上海轻工机械技术研究产品; HS-100T 型平板硫化机, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品; XLE-25 t 平板硫化

机, 青岛市第三橡胶机械厂产品; EK-2000M 型门尼粘度仪, 台湾育肯股份有限公司产品; EKT-2002GF 型压缩生热试验机, 台湾畔中科技有限公司产品; 401A 型老化试验箱, 上海实验仪器总厂产品; 橡胶硬度计, 上海电影机械厂产品; 橡胶厚度计, 上海电影机械厂产品; 冲击弹性实验机, 上海化工机修四厂产品; GT-M2000-A 型无转子硫化仪、AI-7000M 型电子拉力机、GT-7011-D 型屈挠实验机、GT-7012-A 型磨耗试验机, 台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.5 性能测试

混炼胶的硫化特性按 GB/T 16584—1996 测试, 振荡角度 $\pm 1^\circ$, 硫化仪温度为 150°C ; 门尼粘度按 GB/T 1232—1992 测试。硫化胶的拉伸强度按 GB/T 528—1992 测试; 撕裂强度按 GB/T 529—1999 测试, 采用直角型试样; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测试; 回弹性按 GB/T 1681—1991 测试; 热空气老化性能按 GB/T 3512—2001 测试; 屈挠龟裂性能按 GB/T 13934—1992 测试, 采用半圆形断面试样; 压缩升温试验按 GB/T 1687—1993 测试, 冲程为 4.45 mm , 负荷为 1 MPa , 温度为 55°C 。

2 结果与讨论

2.1 促进剂品种对 NR/TPI 并用胶性能的影响

TPI 和 NR 分子链中都含有双键, 可以用传统的硫磺/促进剂硫化体系进行硫化。为考察促进剂品种对并用胶性能的影响, 选用噻唑类(促进剂 M)、次磺酰胺类(促进剂 NOBS、促进剂 CZ)和秋兰姆类(促进剂 TMTD)进行了促进剂选择试验, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, 促进剂 NOBS 胶料的焦烧时间最长, 硫化速度相对较慢, 最大转矩介于促进剂 M 和促进剂 TMTD 胶料之间; 促进剂 CZ 胶料的最大转矩较大, 硫化速度介于促进剂 M 和促进剂 TMTD 胶料之间; 促进剂 M 胶料的硫化速度较慢, 焦烧时间较短, 最大转矩小, 说明其交联程度低; 促进剂 TMTD 胶料的硫化速度最快, 焦烧时间最短, 转矩最大。

从加工性能上看, 促进剂 M 胶料的门尼粘度最高, 难加工; 促进剂 NOBS 和促进剂 TMTD 胶

表 1 促进剂品种对 NR/TPI 并用胶性能的影响

项 目	促进剂			
	NOBS	CZ	M	TMTD
硫化仪数据(150°C)				
t_{10}/min	2.39	2.33	1.73	1.35
t_{90}/min	11.38	8.78	10.90	3.45
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.35	1.12	1.56	1.22
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.60	16.10	11.10	17.73
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	43.88	39.20	53.51	44.48
邵尔 A 型硬度/度	66	70	66	74
100%定伸应力/MPa	1.97	2.85	1.93	3.96
拉伸强度/MPa	23.98	23.13	23.50	21.93
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	91	54	57	58
回弹值/%	45	50	45	49
DIN 磨耗量/ cm^3	0.126 2	0.139 3	0.195 1	0.139 5

料的门尼粘度相差不大, 促进剂 CZ 胶料的最小。

从物理性能上看, 促进剂 M 硫化胶的拉伸强度保持在较高的水平, 仅次于促进剂 NOBS 硫化胶, 但由于其交联程度最低, 所以其回弹值、硬度及定伸应力都较低, 耐磨性能最差; 促进剂 TMTD 硫化胶的拉伸强度比较低, 回弹值、硬度及定伸应力较高, 可能是由于其交联程度高, 但对 TPI 结晶行为的破坏也最大, 拉伸强度反而会下降; 促进剂 NOBS 胶料的硫化速度慢, 不如前两者, 但其拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能最好, 分析原因可能是在交联密度提高的同时, TPI 分子中还有部分残余结晶存在; 促进剂 CZ 硫化胶的拉伸强度、硬度以及定伸应力等性能介于促进剂 NOBS 硫化胶与促进剂 TMTD 硫化胶之间。综合分析, 对于 NR/TPI 并用胶, 采用促进剂 NOBS 等次磺酰胺类促进剂能获得良好的综合性能。因此, 以下试验均选用促进剂 NOBS。

2.2 硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶性能的影响

采用不同硫化体系的并用胶具有不同的交联键结构, 硫化胶的性能也有显著差别。为考察硫化体系对 NR/TPI 并用胶性能的影响, 选择促进剂 NOBS/硫磺进行了 CV 硫化体系(高硫低促)、SEV 硫化体系(硫磺和促进剂用量比接近 1)和 EV 硫化体系(低硫高促)对比实验。

2.2.1 硫化特性及门尼粘度

硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶硫化特性及门尼粘度的影响见表 2。

由表 2 可以看出, CV 硫化体系胶料的硫化

表 2 硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶

硫化特性及门尼粘度的影响

项 目	硫化体系		
	CV	SEV	EV
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	69.62	75.39	77.04
硫化仪数据 (150 °C)			
t_{10}/min	3.05	3.92	3.42
t_{90}/min	12.15	9.57	10.37
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.51	1.77	2.07
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.95	17.35	18.22

速度最慢, 焦烧时间最短; SEV 硫化体系胶料的硫化速度最快, 焦烧时间最长; EV 硫化体系胶料的焦烧时间和硫化速度介于二者之间。三种硫化体系的 最大转矩和最小转矩的差别不是很大。EV 硫化体系胶料的门尼粘度最高, CV 硫化体系胶料较低, SEV 硫化体系胶料介于 EV 硫化体系和 CV 硫化体系胶料之间。这说明 CV 硫化体系胶料的加工性能好。

2.2.2 物理性能

硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响见表 3。

表 3 硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响

项 目	硫化体系		
	CV	SEV	EV
邵尔 A 型硬度/度	74	76	77
100%定伸应力/M Pa	3.86	4.52	4.97
300%定伸应力/M Pa	13.32	14.93	15.07
拉伸强度/M Pa	18.65	18.81	16.42
拉伸伸长率/%	474	428	354
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	49	55	44
回弹值/%	51	53	51
DIN 磨耗量/(cm ³)	0.140	0.139	0.160
老化后拉伸强度/M Pa	14.48	15.96	13.85

对于 NR/TPI 并用胶, 采用 CV 硫化体系和 SEV 硫化体系具有较高的拉伸强度和撕裂强度, 同时其他各项指标也保持在较高的水平。究其原因 是采用 CV 硫化体系或 SEV 硫化体系时, 硫化胶网络中含有较多的多硫交联键, 多硫交联键的键能低, 受力容易断裂, 断裂后易重新组合形成新的交联键, 起到传递体系应力的作用, 即主链改性的程度大, 交联键中弱键的存在可以减小应力集中, 使交联网络可以承受更大的应力。

2.2.3 屈挠性能

硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶屈挠性能的影响见图 1。

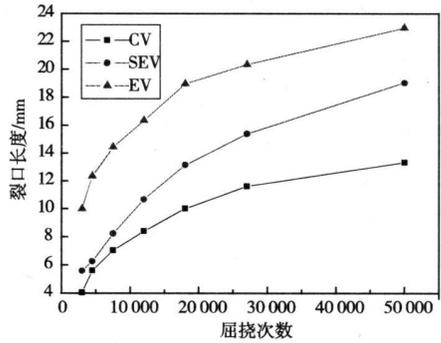


图 1 硫化体系种类对 NR/TPI 并用胶屈挠性能的影响

由图 1 可以看出, CV 硫化体系胶料的耐屈挠性能最好, 因为该硫化体系含有较多的多硫键, 断裂的多硫键会立即与附近的大分子、炭黑或自由基重新交联修补, 恢复承载能力, 从而使胶料保持较高的疲劳性能。

综上所述, 从对网球及雨刷等制品最为重要的力学强度和动态性能上考虑, 硫化体系选用 CV 硫化体系较好。

2.3 促进剂用量对 NR/TPI 并用胶性能的影响

2.3.1 硫化特性

添加促进剂可以缩短胶料硫化时间, 减少硫磺用量, 改善硫化胶的物理性能, 对胶料硫化特性的影响也很大。促进剂用量对胶料硫化特性的影响如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 随着促进剂用量的增大, 焦烧时间 t_{10} , t_{90} 呈减小趋势, 硫化速度加快, 最大转矩、最小转矩及其差值增大, 说明交联程度升高了。由实验可以看出增加促进剂用量能有效提高硫化速度, 从而提高生产效率。

2.3.2 物理性能

促进剂用量对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响见表 5 所示。

随着促进剂用量的增大, 促进剂与硫磺比值增大, 会使硫化胶网络结构中单硫、双硫交联键比例上升, 而多硫交联键比例下降, 硫磺在硫化反应中的交联效率提高。从表 3 中可以看出, 拉伸强度随促进剂用量增大而总体增大, 但促进剂用量大于 1 份后增幅较小; 300%定伸应力随促进剂用量增大而增大, 撕裂强度呈极大值分布; 回弹值随促进剂用量的增加而增大, 当促进剂用量大于 0.9 份后, 回弹值即可保持在较高水平。

表4 促进剂用量对 NR/TPI 并用胶硫化特性的影响

项 目	促进剂用量/份						
	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.5
硫化仪数据(150 °C)							
t_{10}/min	2.32	2.15	2.18	2.02	2.39	2.07	1.92
t_{90}/min	13.22	11.40	10.88	9.60	9.05	8.75	7.32
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.610	0.840	0.880	0.960	0.92	0.900	0.940
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.400	12.040	12.100	12.570	12.60	13.840	14.520
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.790	11.200	11.220	11.610	11.95	12.940	13.580

表5 促进剂用量对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响

项 目	促进剂用量/份						
	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.5
邵尔 A 型硬度/度	62	64	64	65	65	64	64
100%定伸应力/MPa	1.88	2.06	2.15	2.32	2.42	2.51	3.02
300%定伸应力/MPa	7.56	8.74	9.16	9.61	9.85	10.26	11.75
拉伸强度/MPa	18.04	18.39	19.36	20.75	21.35	20.85	21.58
拉伸伸长率/%	636	582	577	611	620	602	569
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	45	45	45	48	51	50	47
回弹值/%	55	57	57	57	58	59	59
DIN 磨耗量/cm ³	0.153 4	0.143 4	0.158 7	0.150 0	0.149 2	0.155 8	0.163 0
压缩永久变形/%	15.3	11.6	7.8	4.6	3.8	3.0	3.9
温升/°C	28.5	19.5	16.8	15.3	15.3	15.3	14.3
老化后拉伸强度 ¹⁾ /MPa	6.12	7.27	8.11	7.83	9.12	8.70	9.93

注: 1) 老化条件为 100 °C × 72 h.

促进剂用量为 1 份时撕裂强度出现极大值, 这与交联密度的变化有关, 交联密度过小时, 承担负荷的有效链太少, 因而撕裂强度不高, 交联密度过大会造成交联网络的局部应力集中, 不利于链运动和应力传递, 也会使撕裂强度降低, 只有适当的交联密度才能均匀负担载荷, 得到较高的撕裂强度。

压缩永久变形及温升随促进剂用量的增大呈下降趋势, 老化后拉伸强度呈上升趋势, 这可能与 TPI 分子中的残余结晶有关。综合分析, 促进剂 NOBS 用量在 1 份左右时硫化胶综合物理性能最佳。

2.4 硫黄用量对 NR/TPI 并用胶性能的影响

在胶料中加入硫黄, 分子链之间能产生交联形成三维网状结构, 提高胶料的性能。硫黄和胶料的交联键有单硫键、双硫键和多硫键交联键。改变硫黄用量会明显影响交联密度和交联键类型, 硫黄用量增大, 交联密度增大, 胶料的硬度和定伸应力也相应提高, 但是硫黄用量过大会出现喷霜, 反而会降低胶料的综合性能。硫黄用量对 NR/TPI 并用胶性能的影响如表 6 所示。

对 NR/TPI 并用胶来说, 交联反应不仅会形成交联键, 还会破坏并用胶中 TPI 链的规整性, 使其结晶度下降, 从而导致 NR/TPI 并用胶的性能变化规律不同于一般的并用胶。由表 4 中的数据可以看出, 随着硫黄用量的增大, 拉伸强度先降后升再下降, 而一般并用胶存在最大值, 这种特殊的变化规律与 TPI 的结晶特性有关。一般来说, 结晶度提高, 拉伸强度增大。当硫黄用量增大时, 交联反应一方面会破坏 TPI 的结晶, 使拉伸强度减小; 另一方面交联密度增大, 拉伸强度提高。当硫黄用量较小时, 结晶的破坏起主导作用, 此时拉伸强度下降, 直至出现最小值。当硫黄用量继续增大时, 交联密度的增大起主导作用, 此时拉伸强度提高。当硫黄用量过大时, 交联密度过高, 交联点之间的分子链段缩短, 不利于链段的热运动和应力传递, 有效网链数减少, 网络不能均匀承载, 从而使拉伸强度再次下降。

随着硫黄用量增大, 撕裂强度先升后降, 在硫黄用量为 2 份时达到最大值, 回弹值、硬度和定伸应力都随着硫黄用量的增大而增大, 究其原因, 交

表 6 硫黄用量对 NR/TPI 并用胶性能的影响

项 目	硫黄用量/份					
	1	2	3	4	5	6
硫化仪数据(150 °C)						
t_{10}/min	5.68	4.87	3.78	3.73	3.45	3.20
t_{90}/min	14.83	13.73	12.03	14.03	14.50	14.45
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.000	1.150	0.920	1.190	1.150	1.030
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.240	13.720	15.220	18.420	20.160	21.280
邵尔 A 型硬度/度	65	68	70	71	72	73
100%定伸应力/MPa	2.10	2.85	3.45	3.90	4.18	4.87
300%定伸应力/MPa	8.93	11.74	12.93	14.79	14.79	15.72
拉伸强度/MPa	20.22	18.60	19.02	18.45	17.87	14.64
拉伸伸长率/%	612	484	461	386	356	310
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	41	49	45	41	42	39
DIN 磨耗量/cm ³	0.130	0.137	0.148	0.161	0.168	0.162
回弹值/%	54	57	59	62	62	63
压缩永久变形/%	7.55	2.95	2.50	2.15	2.20	1.50
古特里奇压缩温升/°C	28.1	12.5	13.4	12.3	11.9	10.9
老化后拉伸强度 ¹⁾ /MPa	17.71	15.89	15.64	13.54	9.87	10.17

注: 1)同表 5.

联密度的上升会导致胶料的硬度增大, 回弹值上升。定伸应力的变化规律和硬度是一致的。古特里奇压缩生热呈下降趋势, 说明增大硫黄用量能降低硫化胶的生热。

磨耗量随硫黄用量的加大逐渐升高, 在硫黄用量为 5 份时出现最大值, 这是因为随着硫黄用量的增大, 键能较低而更容易遭到破坏的多硫键增多, 从而使胶料的耐磨性能下降。综合考虑硫化特性及物理性能, 硫黄用量以 2~3 份为佳。

3 结论

1 通过对促进剂 M、促进剂 NOBS、促进剂

CZ 和促进剂 TMTD 的考察对比, 发现选用促进剂 NOBS 的胶料的硫化速度及焦烧性能最佳。

2 通过对 CV 硫化体系、SEV 硫化体系和 EV 硫化体系进行研究, 选用 CV 硫化体系的胶料的综合性能最佳。

3 对促进剂 NOBS 进行变量试验, 研究表明其用量在 1 份左右时, 胶料的综合性能最佳。

4. 硫黄变量分析表明, 硫黄用量在 2~3 份时胶料的综合性能最佳。

参考文献: 略

漆彩型彩色橡胶颗粒

由陈俊红申请的专利(公开号 CN101041723, 公开日期 2007 年 9 月 26 日)“漆彩型彩色橡胶颗粒”提供了一种在废旧橡胶颗粒表面包覆一层彩色聚氨酯而制成漆彩型彩色橡胶颗粒的方法。在聚氨酯路面材料中使用该彩色橡胶颗粒可以有效降低生产成本。该彩色橡胶颗粒的生产方法是: 取 6 份聚氨酯胶浆, 在常温下加入催化剂、快干剂并充分搅拌, 再加入 100 份直径 1~2 mm 的废旧橡胶颗粒, 搅拌均匀, 等胶粒烘干后, 出料常温熟化, 即得成品。

王元荪

米其林发布节能报告

据英国《轮胎与配件》报道, 在 2009 年 6 月 5 日联合国世界环境日, 米其林公司发表了一篇报告, 介绍他们 2008 年推出的各种新型轿车轮胎和卡车轮胎的节能效果。据该公司计算, 这些新型轮胎已使燃料总消耗量减小了 6 670 万 L, 二氧化碳排放量减小 13.4 万 t。该公司指出, 这些新型轮胎在降低公路运输成本以及减少环境污染方面发挥了积极作用。米其林公司认为, 他们的轮胎设计目标是在有助于降低燃料消耗的同时, 高度保障轮胎的安全性和使用寿命。

郭 轶