

平衡硫化体系硫化天然橡胶的性能研究

孟宪德 王名东* 纪奎江

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

马培瑜

(化工部海洋涂料研究所 266071)

摘要 对平衡硫化(EC)体系硫化天然橡胶(NR)的性能进行了研究,并与半有效硫化(SEV)体系和传统硫化(CV)体系硫化 NR 进行了对比,结果表明,EC 体系返原作用略高于 SEV 体系,明显低于 CV 体系,硫化6h 时的返原率依次为7.7%,0.4%和34.0%;与 SEV 和 CV 体系相比,EC 体系 NR 硫化胶拉伸强度、撕裂强度和300%定伸应力高,生热低,耐磨性和耐屈挠性好,EC 体系 NR 硫化胶的耐热氧化性能优于 SEV 体系,更优于 CV 体系。

关键词 天然橡胶,硫化体系,平衡硫化

以硫黄为硫化剂的传统硫化(CV)体系硫化天然橡胶(NR)时,返原作用是一直存在的问题。为了避免或减少返原作用,保证厚制品的硫化均匀性,除采用低温长时间硫化外,还可采用有效硫化(EV)体系或半有效硫化(SEV)体系替代 CV 体系。但是,由于交联结构的不同,用 EV 或 SEV 体系硫化的硫化胶具有较低的强度和耐屈挠性,而这些性能对某些制品来说是非常重要的。Wolff^[1,2]使用硫黄与双(3-三乙氧基甲基硅烷基丙基)四硫化物(Si69)组成的平衡硫化(EC)体系,可使正硫化后多硫交联键的断键速率和再成键速率相平衡,保持交联密度的恒定,较好地避免或减少了返原作用的产生。为了更好地利用 EC 体系,本文详细地研究了用 EC 体系硫化 NR 在长达6h 的硫化过程中硫化胶物理机械性能的变化及硫化胶的化学应力松弛行为,并与 SEV 和 CV 体系进行了对比。

1 实验

1.1 主要原材料与配方

NR (1号烟片),马来西亚产;Si69(平

均硫含量 22.6%,凝固点 -28°C ,闪点 218°C),德国迪高莎公司产品;硫黄、促进剂和补强剂,国产(工业级)。基本配方见附表。

附表 胶料基本配方

组 分	EC 体系	SEV 体系	CV 体系
NR	100	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	2	2	2
软化剂	4.5	4.5	4.5
防老剂	2.5	2.5	2.5
补强剂	48	50	50
硫黄	1.72	0.5	2.5
促进剂	1.77	1	0.8
Si69	3.6	0	0

1.2 混炼胶和硫化胶的制备

将 NR 在6英寸开炼机上薄通12次后,依次加入活性剂、补强剂、促进剂和硫化剂等,薄通8次后下片。混炼胶在 143°C 下,于平板硫化机上硫化,制得硫化胶试样。

1.3 分析测试

硫化返原率的测定。使用国产 LH-Ⅱ型硫化仪测定混炼胶的硫化曲线,然后按照下式计算硫化返原率:

* 本院92届毕业生。

$$\text{硫化返原率}(\%) = \frac{M_{\max} - M_t}{M_{\max} - M_{\min}} \times 100$$

式中 $M_{\max}$ ——最大转矩;

$M_{\min}$ ——最小转矩;

M_t ——硫化至时间 t 时的转矩。

化学应力松弛的测定。使用上海仪器厂生产的 YS-1 型应力松弛仪测定硫化胶的连续化学应力松弛, 试样尺寸为 $2\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$, 测试条件为: 伸长率 50%, 温度 120°C , 气氛 空气。

物理机械性能的测定。拉伸性能按 GB528—82 测定, 撕裂强度按 GB530—81 测定, 耐磨性按 GB1689—82 测定, 耐屈挠性按 HG4-836—76 测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化返原

图1示出了采用不同硫化体系硫化 NR 的硫化曲线。EC, SEV 和 CV 体系硫化 NR 的返原率在硫化 2 h 时分别为 0, 0 和 14.6%; 硫化 6 h 时分别为 7.7%, 0.4% 和 34.0%。可见, EC 体系的返原作用略高于 SEV 体系, 但远低于 CV 体系。

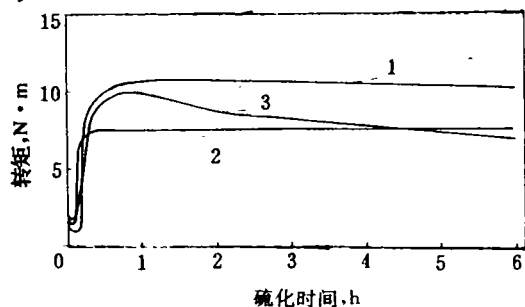


图1 不同硫化体系硫化 NR 的硫化曲线

1—EC 体系; 2—SEV 体系; 3—CV 体系

后图注同

2.2 拉伸性能

不同硫化体系 NR 硫化胶的拉伸强度和 300% 定伸应力与硫化时间的关系分别如图2和3所示。从中可见, 在不同硫化时间下, EC

体系的拉伸强度和 300% 定伸应力均高于 SEV 和 CV 体系, 而且随硫化时间延长而降低的幅度与 SEV 体系相近, 明显地小于 CV 体系。虽然在正硫化时 CV 体系硫化胶的拉伸强度高于 SEV 体系, 但经长时间硫化后, 又低于 SEV 体系。

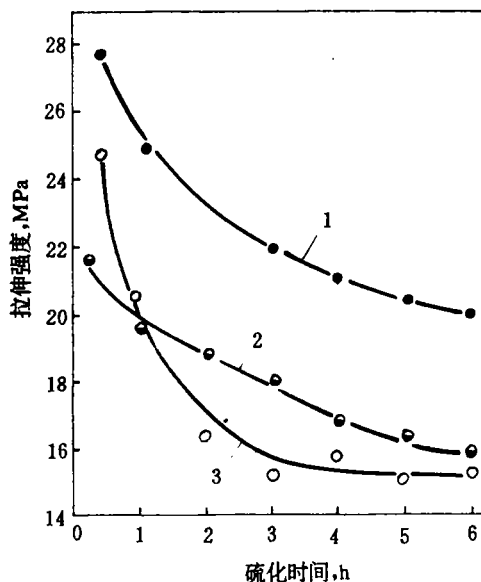


图2 不同硫化体系 NR 硫化胶的拉伸强度与硫化时间的关系

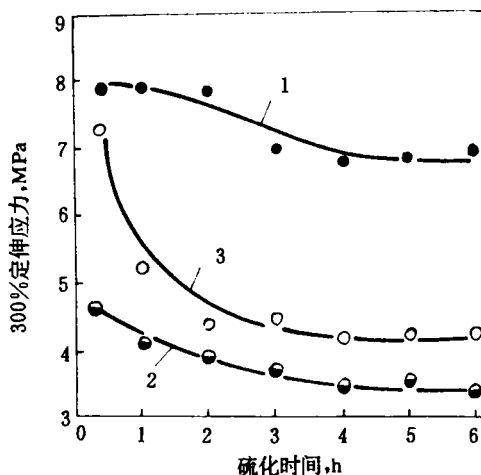


图3 不同硫化体系 NR 硫化胶的 300% 定伸应力与硫化时间的关系

2.3 撕裂强度

图4为不同硫化体系NR硫化胶的撕裂强度与硫化时间的关系。可见,以不同硫化体系硫化NR,硫化胶的撕裂强度均随硫化时间的延长而降低,但在不同硫化时间下,EC体系硫化胶的撕裂强度均高于SEV和CV体系。

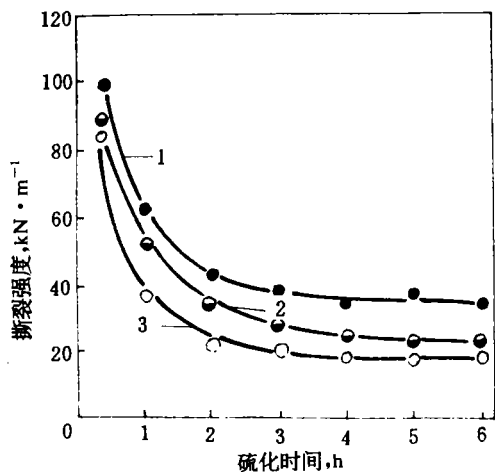


图4 不同硫化体系NR硫化胶的撕裂强度与硫化时间的关系

2.4 耐磨性

由图5可见,不同硫化体系硫化胶的耐磨性均随硫化时间的延长而降低,但EC体系硫化胶的耐磨性优于SEV和CV体系硫化胶。比较图5和2可见,随着硫化时间的延长,耐磨性的降低与拉伸强度的下降有较好的一致性,说明拉伸强度的下降是导致耐磨性降低的主要原因之一。

2.5 耐屈挠性

EC体系NR硫化胶的耐屈挠性优于CV体系,更优于SEV体系,见图6。众所周知,多硫交联键硫化胶的耐屈挠性优于单硫和双硫交联键硫化胶。根据EC体系硫化胶具有好的耐屈挠性和高的拉伸强度,可以推断其交联键为多硫交联键^[1]。

2.6 生热

不同硫化体系NR硫化胶的生热性与硫

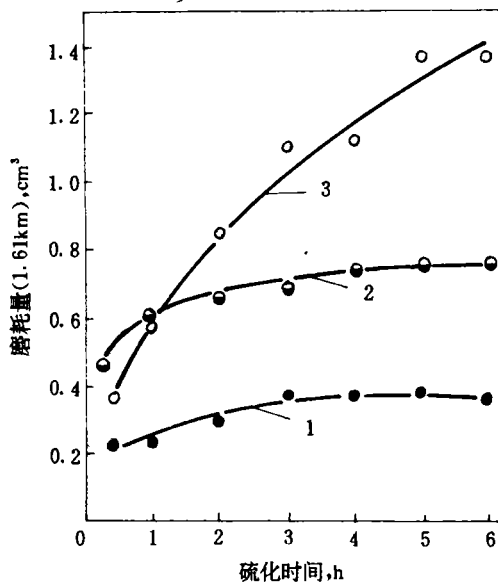


图5 不同硫化体系NR硫化胶的耐磨性与硫化时间的关系

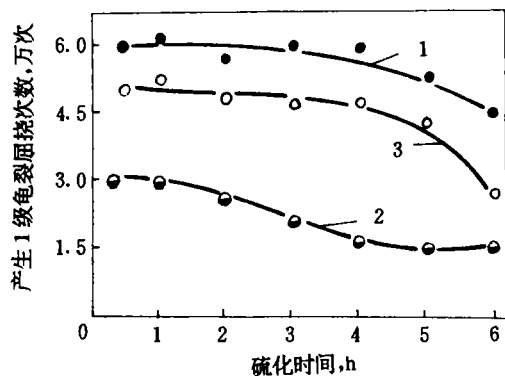


图6 不同硫化体系NR硫化胶的耐屈挠性与硫化时间的关系

化时间的关系如图7所示。从图7可见,EC体系NR硫化胶的生热性低于SEV和CV体系;正硫化时CV体系的生热性低于SEV体系,但随着硫化时间的延长又高于SEV体系,并在约3h处有一峰值。

2.7 化学应力松弛行为

不同硫化体系硫化NR的化学应力松弛曲线见图8。从中可见,EC,SEV和CV体系

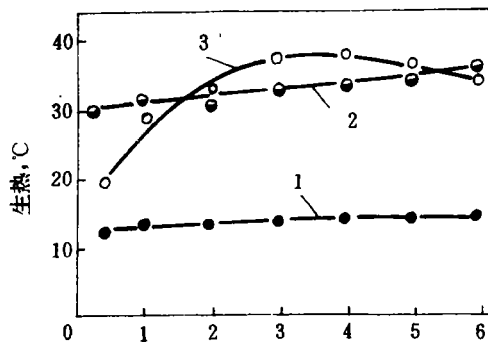


图7 不同硫化体系NR硫化胶的生热性与硫化时间的关系

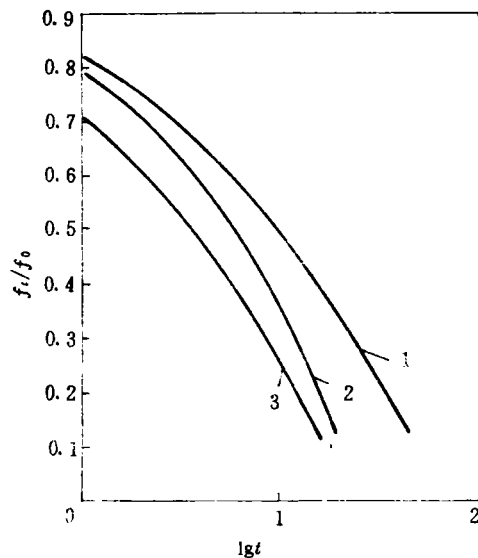


图8 不同硫化体系NR硫化胶的化学应力松弛曲线

时间单位为h

NR硫化胶,在120℃时的化学应力松弛的半衰期分别为10.0、6.1和3.7h,与它们的热氧老化活化能的大小顺序一致^[3],表明EC体系硫化胶的耐热氧老化性优于SEV和CV

体系^[4]。

3 结论

(1)EC体系硫化NR的返原作用略高于SEV体系,但显著低于CV体系,硫化6h时的返原率分别为7.7%、0.4%和34.0%;

(2)在不同硫化时间下,EC体系NR硫化胶的拉伸强度、300%定伸应力和撕裂强度均高于SEV和CV体系,耐磨性和耐屈挠性优于SEV和CV体系,生热低于SEV和CV体系;

(3)EC、SEV和CV体系NR硫化胶的化学应力松弛的半衰期分别为10.0、6.1和3.7h,表明EC体系硫化胶的耐热氧老化性能优于SEV和CV体系。

参考文献

- 1 Wolff S. A new development for reversionable sulfur-cured NR compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1979;32(10):760
- 2 Wolff S. Abhängigkeit des eigenschaftsbildes von OTR-laufflächenmischungen von vernetzungs- und verstärkungsparametern. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1983;36(11):969
- 3 Meng Xiande, Wang Mingdong *et al.* Chemical stress relaxation behavior of NR vulcanized with equilibrium cure system. In: Yamagata University *ed.*, International symposium on fracture and durability of polymers and composites. Fracture durability of polymers and composites. Qingdao, 1994. Yamagata: Yamagata University, 1994; 181
- 4 Tan E H *et al.* Dynamic behavior of compounds containing highly reinforcing carbon blacks with equilibrium cure system. In: ACS, Rubber Division *ed.*, ACS, 131st MRD Symposium, ACS, 131st MRD, Montreal, Canada, 1987, Montreal; ACS Rubber Division, 1987; Paper No. 47

收稿日期 1994-12-03

Study on Properties of NR Vulcanizate Cured with Equilibrium Curing System

Meng Xiande, Wang Mingdong and Ji Kuijiang

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Ma Peiyu

(Marine Paint Institute, Qingdao 266071)

Abstract The properties of NR vulcanizate cured with EC system were studied and compared with those cured with SEV system or CV system. The results showed that the reversion of EC system was a little higher than that of SEV system, but remarkable lower than that of CV system, and the reversion rates of their vulcanizates (cure: $143^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$) were 7.7%, 0.4% and 34.0% respectively; the NR vulcanizate cured with EC system was better than those cured with SEV or CV system in terms of tensile strength, tear strength, 300% modulus, heat build-up, abrasion and flex resistance. The heat ageing property of EC vulcanizate was better than that of SEV vulcanizate, and much better than that of CV vulcanizate.

Keywords NR, curing system, equilibrium curing

征求1996年广告

在广大广告刊户的支持下,《橡胶工业》和《轮胎工业》1995年的广告刊载工作获得了很大进展,使广大刊户得到了很好的社会效益和经济效益,为读者和用户提供了方便。

两刊1996年广告征集工作现已开始,为了维护刊户利益,尽管广告设计、制作和印刷费用几乎月月涨,但我们决定1996年两刊广告刊登费仍按1995年价格不变。希望广大刊户抢占先机,尽早来人或来函、来电与编辑部联系,以获得理想版面。

《橡胶工业》编辑部广告部
《轮胎工业》