

均匀剂在橡胶中的作用机理及应用实例

龚利敏

(美国耀星国际股份有限公司北京办事处 100101)

摘要 详细介绍了均匀剂的组成及原理。借助差热分析及傅立叶转变红外光谱等手段,分析了均匀剂的作用机理。以80%和100%氯化丁基橡胶轮胎内衬层配方以及运砂管内衬层为例,说明 STRUKTOL 均匀剂在橡胶工业中应用的优越性。

关键词 均匀剂,差热分析,傅立叶转变红外光谱

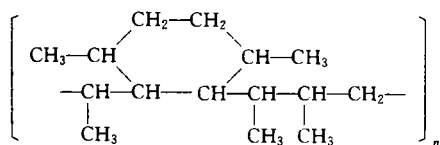
1 均匀剂的组成及原理

均匀剂由不同极性的低分子量聚合树脂混合组成,它可以促进不同分子量、不同粘度和不同极性的聚合物快速混合。均匀剂的增容作用或表面活化作用可缩小聚合物共混体中相的尺寸。

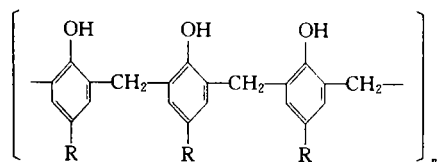
几年前,均匀剂家族已介绍给橡胶工业,这些产品用于提高不同极性和粘度的弹性体之间的混合性。均匀剂在多种胶料中可改善高聚物相的分布(即均匀性),并减小各批料之间的质量差异。

均匀剂是不同极性的脂肪族和芳香族树脂的混合物。脂肪族树脂是无极性的,而酚醛树脂的极性很强。

脂肪族树脂结构如下:



酚醛树脂结构如下:



R=H, C₄H₉, C₈H₁₇, 等。

在聚合物混合过程中,由各种不同极性物质组成的混合物具有润湿不同聚合物界面

的功效。同时由于它的高分子特性确保了其在混炼温度下可保持较高的粘度,并保证混炼所需的剪切力,因此可提高塑炼和混炼功效,改善炭黑、短纤维和废胶粉等填料的分散。这种功效使分散和加工特性通过高效率的混炼达到最优化,在获得质量稳定的胶料的同时,缩短了混炼时间。

均匀剂的主要作用是在提高混炼效率的同时改善工艺性能。此外它们可以赋予胶料更高的粘性,以改善缺乏粘性或易出兜之胶料的加工工艺性能。

均匀剂有三种产品:

STRUKTOL 40MS 是一种深色、高芳香烃含量的物质,MS 代表低污染性。

STRUKTOL 60NS 是一种极性较低的琥珀色物质,通常用于浅色制品。

STRUKTOL TH10 是均匀剂中的极品,它是一种由芳香族、脂肪族和酚醛树脂组成的浅色混合物,不仅具有极高的均匀效能,而且赋予胶料更好的粘性。

“T”代表增粘剂,“H”代表均匀剂。

为了便于控制和称量,这三种产品均为半固态低熔点的块状树脂或易于粉碎的锭状树脂。大多数用户认为锭状更方便一些。另外,在选择的时候除了考虑分散体种类及混炼温度外,还要考虑相应的最佳运输方式。

例如,在开炼机上以低温混炼时,块状树

脂更适合一些,而在密炼机内高温混炼时,锭状树脂更易于控制。

每种弹性体都有一种或几种适用的增塑剂。表1列出了几种通用弹性体及其适用的增塑剂。影响增塑效果的重要因素为溶解度参数。增塑剂的溶解度参数与弹性体越接近,其增塑效果越好。

表1 几种弹性体和增塑剂溶解度参数的比较

溶解度参数	弹性体	增塑剂	均匀剂
聚氨酯			
11.0	丁腈橡胶(高丙	极性醚类	
	烯腈含量)	高极性酯类	
	丁腈橡胶(中丙		
	烯腈含量)		
10.0	丁腈橡胶(低丙		
	烯腈含量)		
	氯丁橡胶	低极性酯类	STRUKTOL 40MS
	丁苯橡胶	芳香族	STRUKTOL 60NS
9.0	天然橡胶		
	顺丁橡胶		
	丁基橡胶	环烷烃	
	三元乙丙橡胶		
8.0		石蜡类	
	乙丙橡胶		

两种弹性体的溶解度参数或粘度相差越大,越难以混合均匀。加入增塑剂有利于提高不同树脂混合的相容性,从而提高均匀性。

起均匀作用的增塑剂有易迁移喷出的缺点。为克服迁移缺点,同时仍保持其均匀作用,均匀剂应为分子量较高的增塑剂的同系物(即树脂)。

均匀剂混合物中含有与弹性体中脂肪烃、环烷烃和芳香烃类似的组分,因此它们具有润湿效能,并可在混炼时减少能量消耗,提高混炼效率和均匀性。

均匀剂在不同高聚物的共混过程及补强填料的分散过程中可充分发挥其润湿功效,同时,在密炼过程中还可使胶料的剪切力仍

保持稳定,以确保获得最佳的分散效果和加工性能。

均匀剂的功能归纳如下:

在混合弹性体中,提高混合物的均匀性;提高每车料之间的一致性;降低能量消耗,缩短混炼时间;改善坯料的表面性能;使加工特性(挤出、压延等)标准化;提高粘性;改善填料的分散。

在单一弹性体中,有助于塑炼;提高加工的一致性;提高粘性;改善填料的分散;改善半成品的表面质量。

2 均匀剂的作用机理

尽管均匀剂的效能已在生产实践中得到了充分的证实,但人们对其机理却尚不十分清楚,研究方法也只限于“自造”的实验方法。如 SCHILL & SEILACHER 公司采用的“红白”胶对比实验方法。

为研究橡胶与均匀剂之间的作用机理,我们采用 NBR 和 EPDM 这两种极性差别最的聚合物进行实验,以证实其最大的效力。

2.1 差热分析

将已知结构的树脂加入到100℃的密炼机内混炼5min,用差示扫描量热分析(DSC)来解释实验结果。

DSC 分析图(见图1)是热量-温度曲线,

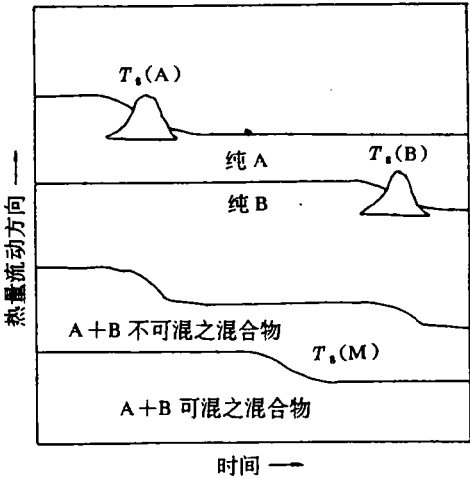


图1 DSC 谱图

通过该曲线可以判断出玻璃化温度(T_g)或熔融温度(T_m)。

对于混合物来说有两种极限状态:不能混合的两种聚合物混合之后,其相界非常明显,玻璃化转变温度和宽度与相应的纯体一致;可混合的两种聚合物在混合之后,从理论

上说,应只有一个玻璃化转变,其温度应介于相应的两种纯体之间。两种树脂混合的 DSC 分析见图2。在极性相似的混合体系中通常只能观测到一个玻璃化转变,类似于单一聚合物的情况。

烃树脂具有相对较低的溶解度参数,在

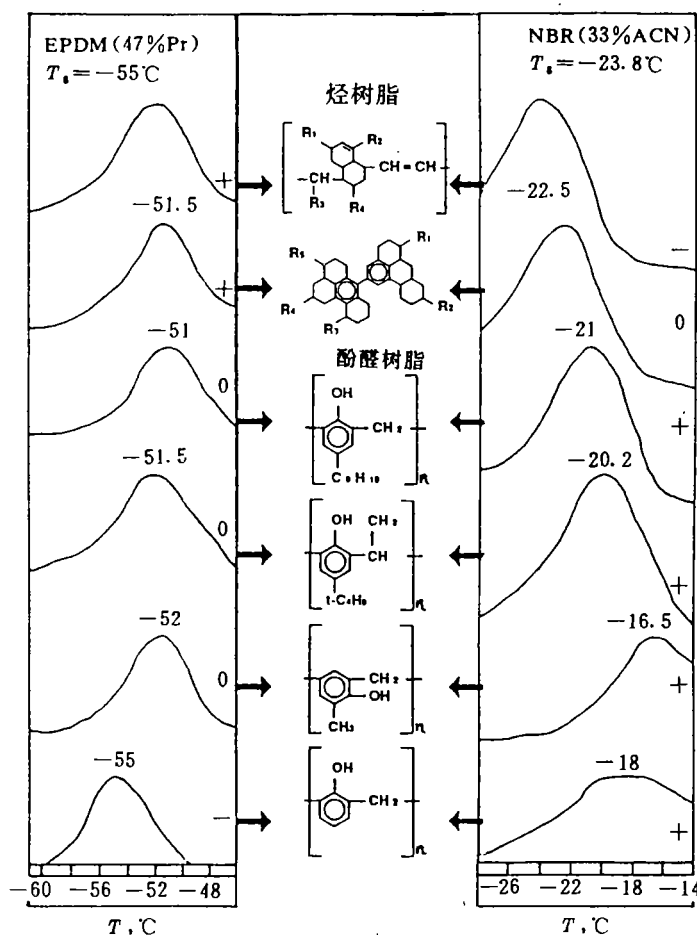


图2 二元树脂体系玻璃化转变温度

---可混;——不可混;0—部分可混

EPDM 中可溶解,从而导致橡胶-树脂混合物的 T_g 上升。

在极性的 NBR 中,纯的烃树脂不能溶解,因此产生两个相。但是如果树脂中含有一定量的芳香官能团(如第二种树脂),该树脂和聚合物就会表现出一定的相容性,使 T_g 略有上升,并使其转变范围变宽。

酚醛树脂在 EPDM 中的溶解度很低。随着烃分子链的增长,它在非极性的 EPDM 中的溶解性就会提高。含有 C_8 和 C_9 分子链的酚醛树脂玻璃化温度最高(在图中未显示出来)。含有这种树脂的聚合物相将在约 50°C 的时候出现一个峰值,这意味着这个体系相与相之间实际上是未充分相容的。

NBR-酚醛树脂体系只有一个玻璃化转变温度,甚至取代基为直链 C_8 和 C_9 的树脂也同样如此。这种体系的均一性不会随脂肪链取代基的改变而改变,尤其是酚醛树脂取代基为小分子链的羟基基团,玻璃化温度的变化及转变范围的加宽更加显著。

2.2 傅立叶变换红外光谱分析

这种分析方法非常灵敏,在光谱中,吸收

光谱的位置依原子团的振动方式而定,在两个官能团之间作用强烈的情况下(如NBR与树脂),两极变化的瞬间会引起显著的光谱变位。 OH -拉伸振动时波数变化约 $200-300\text{cm}^{-1}$,这是在缔合状态下发生变化的显著标志。而 OH -弯曲振动时波数变化却不十分明显(见图3)。

$C\equiv N$ 的吸收光谱变化取决于羟基和腈

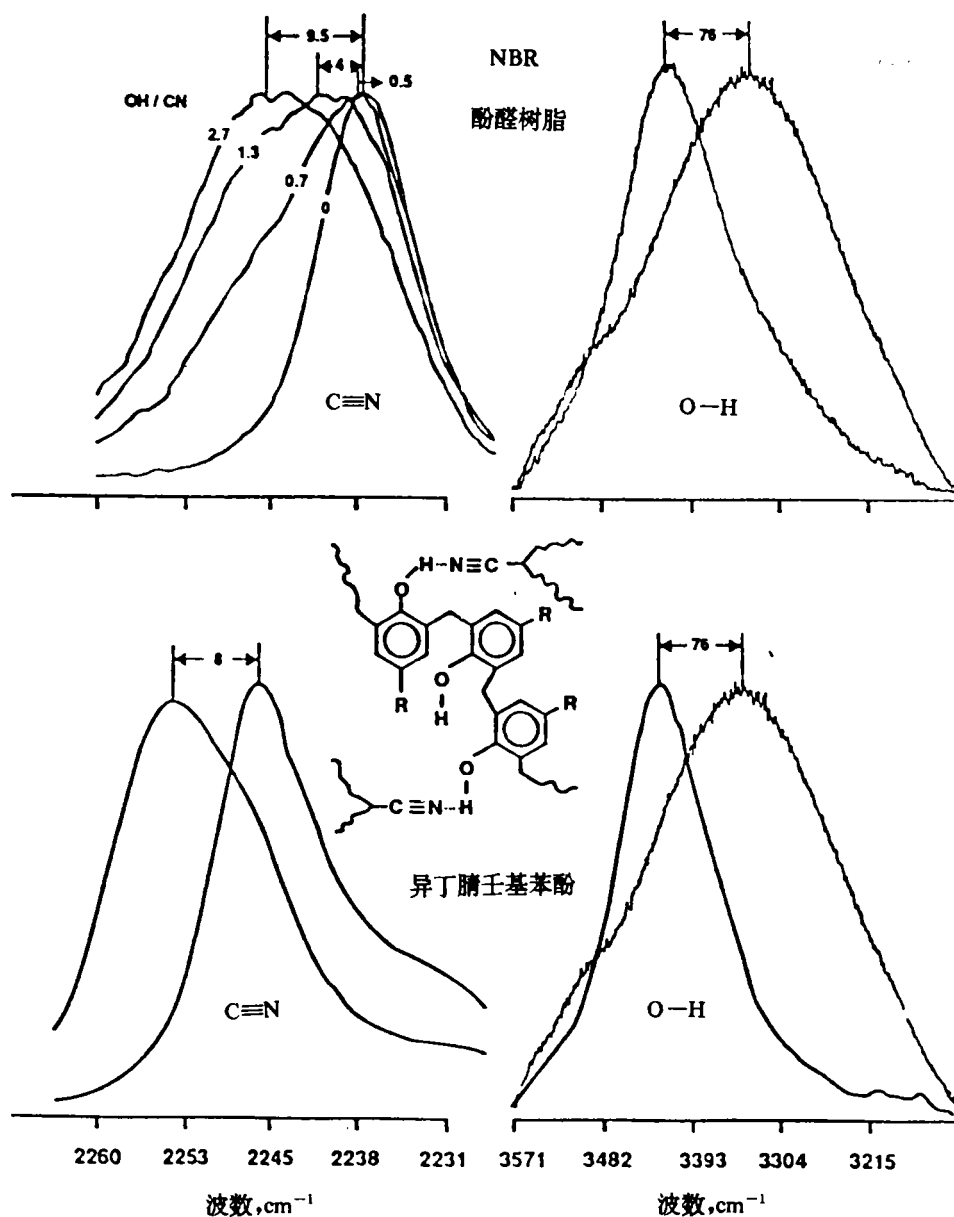


图3 NBR-酚醛树脂体系的红外光谱带的移动

基之比,并倾向于发生较高的振动频率,甚至相对于不同的 OH/CN 比会显示出明显的肩形峰。

这样的离散振动状态在低分子量的标准试样的共混中也可以观察到。这些离散振动状态的重叠导致 CN 吸收光谱的加宽。

树脂极性的影响可由其浓度对 T_g 的影响

得到证实(见图4)。

在 NBR 中,树脂的极性越强,玻璃化转变温度就越高。在 EPDM-树脂体系中,树脂极性的影响因树脂与非极性 EPDM 之间作用力较小而不十分明显。

脂肪族树脂或苯酚树脂在不易混的混合物中,以其对不同物相的溶解性而分别分布

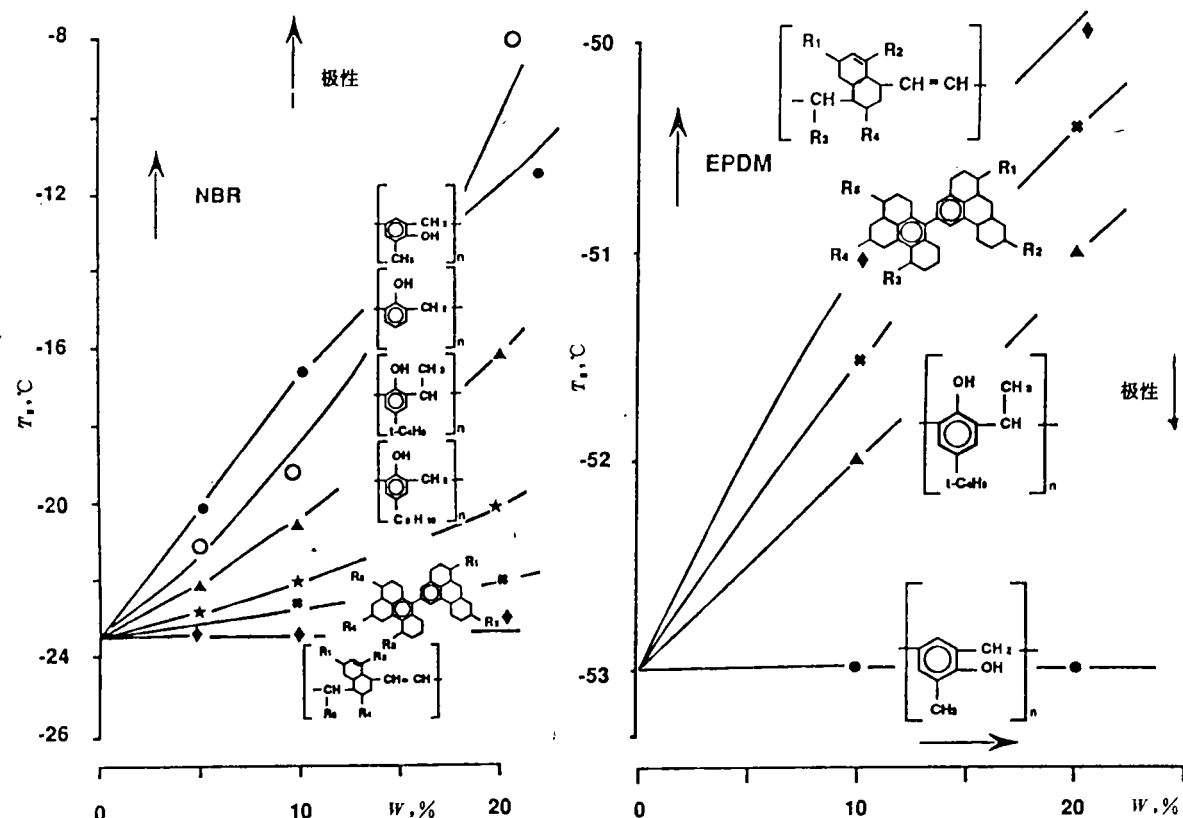


图4 玻璃化转变温度与树脂浓度的关系曲线

于两相中,从而使其易于混合,这些都直接影响到每个聚合物相的 T_g 位置(见图5)。

树脂混合物(如众所周知的均匀剂)作为助剂在胶料中能充分分散,且其对 T_g 位置和宽度的影响正如我们所预期的那样系对每种单独的化合物产生影响的加和。

3 实际应用举例

3.1 均匀剂在卤化丁基内衬层中的应用

卤化丁基橡胶用量大为实际加工增加了

很多困难,如硫化胶和未硫化胶的粘合力低、压延工序中产生夹气现象等。

EXXON 公司的 Pat Grossa 做了大量的工作以解决含量为80%和100%的氯化丁基橡胶胶料在加工中存在的问题。均匀剂在含量为80%和100%的氯化丁基橡胶胶料中的用量为4和15份(用它代替加工油),基本配方如下:氯化丁基橡胶1066/天然橡胶 SMR20 80/20或100/0;炭黑 N660 65;矿质橡胶 5;DUREZ29095树脂 4;硬脂酸 2;氧化

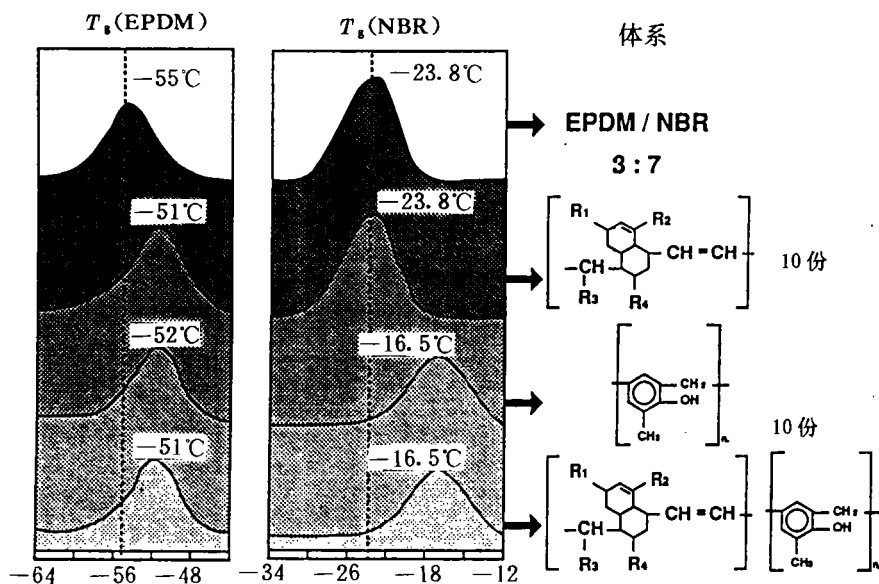


图5 含树脂及树脂混合物的 EPDM/NBR 共混物的玻璃化转变温度

锌 3; 硫黄 0.5; 促进剂 MBTS 1.5; STRUKTOL 40MS 和 Sunthene 410 油用量见表 2。加料顺序如下: 高聚物 + 4 份 STRUKTOL $\xrightarrow{1\text{min}}$ 炭黑、油及剩余的 STRUKTOL $\xrightarrow{2.5\text{min}}$ 矿质橡胶、硬脂酸及 DUREZ 29095 树脂 $\xrightarrow{3.5\text{min}}$ 压砷加压 $\xrightarrow{143^\circ\text{C} \times (4-5)\text{min}}$ 排胶。值得注意的是, 硫化剂应在冷辊上加入。试验结果列于表 2 和 3。

试验结果表明, 在含 80% 氯化丁基橡胶的内衬胶料中, 均匀剂可提高胶料的焦烧安全性, 显著提高胶料自粘性及对通用隔离胶料的粘性。在含 80% 和 100% 氯化丁基橡胶胶料中, 均匀剂可提高胶料的气密性。

随着子午线轮胎结构的改进, 溴化丁基橡胶的用量将越来越大, 如果在配方中用 STRUKTOL 40MS 均匀剂全部或部分取代操作油, 其显著优点在于: ① 提高加工安全性; ② 提高屈挠性; ③ 提高粘合力; ④ 提高热老化性。

3.2 均匀剂在运砂管内衬层中的应用

加有 HAF 炭黑的天然橡胶和顺丁橡胶

的并用胶可赋予其制品高弹性和良好的耐磨性。运砂胶管内衬层的实际配合如表 4 所示。

此胶料的加工采用二段混炼工艺, 母炼胶在实验室密炼机上制备, 硫化剂在开炼机上加入。5 份均匀剂在第一混炼段同橡胶一起加入。母炼胶的混炼周期为 2.5, 3.5, 4.5 和 5.5 min, 最后在开炼机上的加工时间为 2 min。从工厂实际经验中得知, 挤出效果最佳的胶料门尼粘度为 87, 混炼周期也以此来确定。表 5 为在实验室测得的物理机械性能。

从表 5 可以看出, 母炼胶的对比配方在加工 4.5 min 之后才能达到所要求的门尼粘度, 而试验配方加工仅 2.5 min 即可达到同等的效果。

能量消耗图(图 6)表明, 均匀剂加入胶料之后, 由于混炼效率的提高, 会使最初的能量消耗略有提高。而另一方面, 混炼效率的提高则会显著地缩短混炼时间并使总的能耗降低(见表 6)。

从表 6 可以看出, 加入均匀剂后, 混炼时间缩短 44%, 能耗降低 50%。

通过对炭黑分散状况的检验, 可以看出

表2 80%氯化丁基橡胶配方胶料的工艺性能

性 能	配 方 特 征		
	Sunthene 410油 8份 STRUKTOL 40MS 0份	Sunthene 410油 4份 STRUKTOL 40MS 4份	Sunthene 410油 0份 STRUKTOL 40MS 15份
流变仪数据(160℃)			
$M_L, N \cdot m$	10	11	10
$M_H, N \cdot m$	37	37	33
t_2, min	4.3	4.6	5.5
t_{90}, min	15.8	15.3	16.5
门尼焦烧(135℃), min	12.5	15	19
$ML(1+4)100^\circ C$	56	63	63
自粘合强度 ¹⁾ , kPa	69	48	152
对加层胶 A 的 粘合强度 ²⁾ , kPa	83	76	110
对加层胶 B 的 粘合强度 ²⁾ , kPa	83	96	152
透气性 $Q(66^\circ C)$	0.0049	0.0041	0.0035
拉伸140%疲劳破坏, kc	154	163	169
自剥离力(100℃), $kN \cdot m^{-1}$	26.2T	27.8T	25.7T
对加层胶 A 的剥离力(100℃) ²⁾ $kN \cdot m^{-1}$	4.4TT	5.6TT	8.7TT
对加层胶 B 的剥离力(100℃) ²⁾ $kN \cdot m^{-1}$	2.1I	4.7I	11.9I

注:1)160℃×20min 硫化;2)160℃×25min 硫化;T—胶料撕裂,无脱层;TT—靠近界面有薄的胶层撕裂;I—界面脱离;P—界面脱离伴随脱皮。

表3 100%氯化丁基橡胶配方胶料的工艺性能

性 能	配 方 特 征		
	Sunthene 410油 8份 STRUKTOL 40MS 0份	Sunthene 410油 4份 STRUKTOL 40MS 4份	Sunthene 410油 0份 STRUKTOL 40MS 15份
透气性 $Q(66^\circ C)^{1)}$	0.0027	0.0027	0.0020
拉伸140%疲劳破坏, kc	187	242	267
自剥离力(100℃) ²⁾ , $kN \cdot m^{-1}$	22.0T	28.2T	25.4T
对加层胶 A 的剥离力(100℃) ²⁾ $kN \cdot m^{-1}$	5.6I	8.0TT	8.7--19.2T/I
对加层胶 B 的剥离力(100℃) ²⁾ $kN \cdot m^{-1}$	2.8I	7.7I	10.5--21.0T/I

表注同表2。

缩短混炼时间对胶料质量的影响。实验证明加入 STRUKTOL 40MS 的胶料,其炭黑分散状况与对比配方胶料相比提高很多。STRUKTOL 40MS 的另一个效果就是使胶料的物理性能更加稳定。从图7(拉伸强度分布图)可以看出,未加 STRUKTOL 40MS 的对比配方胶料在混炼4.5min 之后,其性能值

的分布在其平均值的±7%范围内;而加入 STRUKTOL 40MS 的试验配方胶料在混炼2.5min 之后,其性能值的分布在其平均值的±5%范围内。如混炼时间提高到5.5min,则分布范围可提高到±4%。

在不用重新设计配方的前提下,均匀剂为配方工程师提供了解决许多加工问题的捷

表4 运砂管内衬层的实际配方 份

原材料	对比配方	试验配方
天然橡胶 RSS1	45	45
顺丁橡胶	55	55
N330炭黑	60	60
芳烃油	5	2
氧化锌	3	3
硬脂酸	1.7	1.7
防老剂	0.8	0.8
均匀剂	0	5
促进剂 NOBS	0.74	0.74
不溶性硫黄分散体 (61%)	3.74	3.74
脂肪酸酯	0	2

表5 运砂管内衬层胶料的物理机械性能

性 能	对比配方	试验配方
ML(1+4)100℃	87	87
挤出速度, g·min ⁻¹	138	147
硫化胶性能(硫化条件: 150℃×20min)		
拉伸强度, MPa	22	22
回弹值, %	52	50
扯断伸长率, %	380	520
邵尔 A 型硬度, 度	66	66
撕裂强度, kN·m ⁻¹	72	75
磨耗量(1.61km), cm ³	42	50
最适混炼周期, min	4.5	2.5

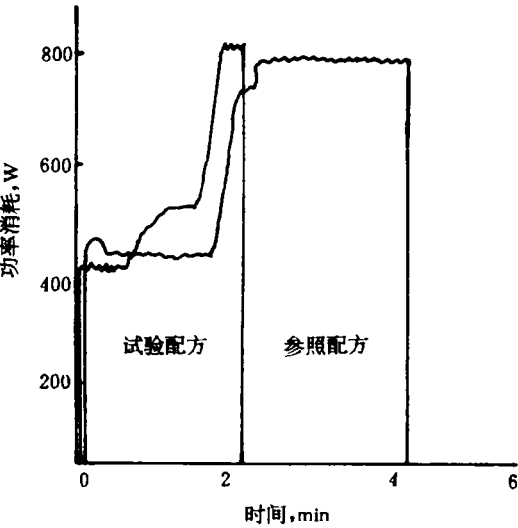
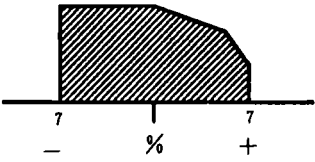
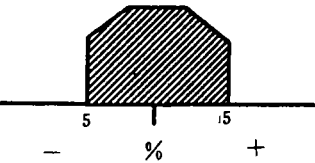


表6 均匀剂对胶料工艺性能的影响

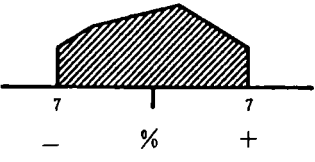
项 目	无均匀剂	有均匀剂
混炼周期, min	4.5	2.5
能耗, kW·h	0.52	0.26
挤出速度, g·min ⁻¹	138	147



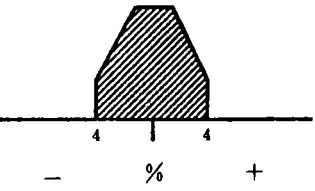
(a)对比配方,混炼时间4.5min,未加 STRUKTOL 40MS



(b)试验配方,混炼时间2.5min,加入 STRUKTOL 40MS



(c)对比配方,混炼时间5.5min,未加 STRUKTOL 40MS



(d)试验配方,混炼时间5.5min,加入 STRUKTOL 40MS

图7 胶料拉伸强度分布图

径。此外,均匀剂越来越多地应用于配方设计的最初阶段,以防出现问题。

4 结语

对含多种弹性体的胶料而言,均匀剂具有如下功能:提高胶料的均匀性;减少能耗并达到充分混炼;提高坯料表面的光滑度;提高工艺性能的均匀性;提高粘性;有助于粉料分散。

图6 对比配方和试验配方胶料的能量消耗图

试验采用1L Werner & Pfleiderer 混炼机,转子转速为 64.5—49.2r·min⁻¹。试验配方排料温度为130℃,对比配方排料温度为150℃

水下防污透声密封材料的研究

侯国健

(天津橡胶工业研究所 300010)

目前,国内水下声纳系统一般采用船底防污涂料。由于普通涂料形成的涂层较脆,因而易因声能、海浪冲击和弹性体变形等因素的作用而脱落,失去防污能力。另外,海生物易附着在脱落涂层处,致使声纳系统失灵。本研究选择自抛光柔性防污涂料作外层(防污)、丁基橡胶涂料作中层(防水)、浇注型聚氨酯橡胶作内层(密封),所制得的复合防污透声密封材料可以克服上述船底防污涂料的不足,且效果良好。现将本研究的情况简介如下。

1 材料选择

1.1 外层

自抛光防污涂料(外层涂料)的主要毒剂为有机锡聚合物,它是由甲基丙烯酸酯与双三丁基氧化锡合成甲基丙烯酸三丁基锡后,再与甲基丙烯酸酯共聚而成的聚合物。为了提高涂层的柔韧性,涂料采用橡胶或软化剂作改性剂。试验结果表明,软化剂的改性效果优于橡胶的改性效果。原因是橡胶分子的分子量较大,对涂料毒剂渗出的影响大,因而对涂层柔韧性的改善效果不明显,而软化剂分子的分子量小,对毒剂渗出的影响较小,因而

对涂层柔韧性的改善效果显著。一般软化剂的用量在10份以内较合适。另外,在加入改性剂的同时,还需加入少量辅助毒剂,使改性后涂料的毒剂渗出率不低于改性前的渗出率。

本研究从大量配方中筛选出35个配方(用涂层弯曲法),在厦门港浸海挂片实验,其中S₄-2编号配方在20个月的浸海检测中,涂层表面未附着海生物,且其它物理性能良好。该涂料粘度为0.71Pa·s(用QNX型旋转式粘度计测试)。

1.2 中层和内层

浇注型聚氨酯橡胶因具有透声性能好、特性阻抗与海水相匹配和加工温度低等特点被选作水下透声密封材料(内层)。为解决聚氨酯橡胶长期浸水绝缘性下降的问题,采用丁基橡胶涂料做防水涂层(中层,丁基橡胶透水性差,即防水性好)。如换能器的聚氨酯橡胶密封层表面涂覆丁基橡胶防水涂料后,经20个月浸泡后测试,换能器两极绝缘电阻值仍不小于30MΩ。

1.3 粘合剂

复合密封材料各层间的粘合对整体密封效果很重要。分别对防污涂层、丁基橡胶涂层和聚氨酯橡胶层选择不同的粘合剂作粘合试

对单一聚合物胶料而言,均匀剂的功能如下:有助于塑炼;降低收缩率;提高加工的均一性;提高粘性;提高粉料的分散性;使半成品表面更为光滑。

加入STRUKTOL 40MS可以在缩短混炼周期的情况下,得到较满意的分散效果及性能值,并减少能耗,也可在混炼周期不变的

情况下提高物理性能的稳定性,从而降低废品率。

均匀剂的使用还可在提高挤出速度的同时保证制品的尺寸稳定性,并使物理性能的波动范围缩小。

收稿日期 1995-05-12