

促进剂 M/DM/D 并用比及用量对胶料性能的影响

罗俊禹 杨兴梅

(贵州胶鞋厂, 贵阳 550006)

摘要 研究了(促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比、促进剂 M/DM 并用比及促进剂总用量对胶料硫化特性及硫化胶物理性能的影响。试验结果表明, (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比为 1/0.6 时硫化速度最快, 活性最高; 随着促进剂 D 用量的增大, 焦烧速度加快, 交联密度提高; 并用促进剂 DM 的胶料流动性好, 增大促进剂 DM 的用量能有效地改善胶料的焦烧性能; 随着促进剂总用量的增大, 焦烧时间缩短, 硫化速度提高, 交联密度增大。

关键词 促进剂, 并用体系, 流动性, 焦烧, 交联密度

在橡胶制品的生产中, 为了获得良好的胶料加工性能和提高硫化胶的物理性能, 通常采用两种或两种以上的多元促进剂并用体系。其中较为常见的一种就是噻唑类促进剂(如促进剂 M 和 DM)与胍类促进剂(如促进剂 D)的并用体系, 它具有硫化速度快、生产效率、硫化胶的强伸性能优良等特点。然而人们很少对这一并用体系进行深入研究, 尤其是对含不同并用比的促进剂 M/DM/D 的胶料性能研究得更少。因此, 我们就这方面进行了探讨, 现介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1 号标准胶, 云南产品; SBR1500, 兰州化学工业公司产品; BR9000, 岳阳石化总公司合成橡胶厂产品; 促进剂 M, DM 和 D, 浙江黄岩橡胶助剂公司产品。

1.2 试验配方

NR 50.0; BR 30.0; SBR 20.0; 硫

黄 1.8; 活性氧化锌 3.0; 硬脂酸 2.0; 炭黑 50.0; 碳酸钙 50.0; 机油 12.0; 促进剂 变量。

1.3 试验仪器与设备

Φ150 mm 开炼机; P3555 盘式硫化仪; 25 t 平板硫化机; 拉力试验机; 阿克隆磨耗试验机。

1.4 试样制备

将所有生胶和除促进剂以外的其它各种配合剂按常规混炼工艺在 Φ150 mm 开炼机上一起混炼制成混炼均匀的基本混炼胶, 停放 4 h 后, 再分别加入不同并用比及不同用量的促进剂进行混炼, 混匀后下片。

试样采用 25 t 平板硫化机在 145 °C 下模压硫化, 硫化时间按硫化仪测定的 t_{90} 进行控制。

1.5 性能测试

用 P3555 盘式硫化仪测定胶料在 145 °C 下的硫化特性; 硫化胶的物理性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比的影响

(促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并

作者简介 罗俊禹, 男, 1971 年出生。助理工程师。1988 年毕业于贵州省化学工业学校化工分析专业。主要从事配方设计及工艺管理工作。1996 年发表的论文“价值工程在降低胶面成本中的应用”获化工部 QC 成果二等奖。

用比对胶料硫化特性及硫化胶物理性能的影响见表 1。由表 1 可见, (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 的并用比在 1/0.6 以下时, 促进剂 D 的用量对胶料流动性的影响不大; 当其比例进一步增大时, 胶料的流动性随之降低。

表 1 (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比的影响

项 目	(M+DM)/D 并用比			
	1/0	1/0.382	1/0.618	1/1
硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.96	6.84	6.88	7.36
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	49.36	65.68	67.76	68.72
t_g/min	3.2	1.7	1.5	1.4
t_{10}/min	3.8	2.0	1.8	1.7
t_{90}/min	15.0	5.8	5.4	5.6
$\Delta t/\text{min}$	11.2	3.8	3.6	3.9
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	62	67	68	68
拉伸强度/MPa	10.9	15.2	15.0	14.5
300%定伸应力/MPa	6.6	10.0	10.2	10.3
扯断伸长率/%	440	420	412	406
磨耗量	1.17	0.34	0.48	0.55

注: 磨耗量的单位为 $\text{cm}^3\cdot(1.61\text{ km})^{-1}$; 促进剂总量为 1.4 份; 促进剂 M/DM 并用比为 0.618/0.382; $\Delta t = t_{90} - t_{10}$ 。

由于促进剂 D 中所含的胺类物质能活化促进剂 M 和 DM, 使之与锌生成络合物, 且能增强络合物在橡胶中的溶解能力, 使 S₈ 环更易打开, 因此, 并用促进剂 D 能提高促进剂 M 和 DM 的硫化速率及交联密度。由表 1 可以明显看出, 随着促进剂 D 用量的增大, 焦烧时间缩短, 硫化起步加快, 交联密度增大。当 (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比为 1/0.6 左右时, 硫化速度最快; 随着促进剂 D 用量的继续增大, 胶料的硫化速度开始减慢, 这可能是由于促进剂 D 从副促进剂向主促进剂转变的原因。

由表 1 还可看出, 随着促进剂 D 用量的增大, 硫化胶的硬度和 300%定伸应力相应

提高, 扯断伸长率下降, 拉伸强度和耐磨性能出现峰值, 这是由于交联密度增大所致。根据大分子弹性理论, 形变较小时, 分子网的弹力与网状结构中的有效链段数成正比, 即硫化胶的定伸应力和硬度随交联密度的增大而提高; 形变较大, 而分子网中交联键的密度不是太大时, 分子链段容易定向排列, 形成结晶, 分子网有较高的应力。此时交联密度的增大有助于分子链段的定向排列, 从而使硫化胶的拉伸强度提高。但是, 当交联密度继续增大, 过密的交联键会阻碍分子链段的定向排列, 妨碍结晶的形成, 且由于交联键分布不均匀, 过高的交联密度容易导致应力局部集中, 降低分子网中的有效链段数, 因此, 硫化胶的拉伸强度下降。由于耐磨性能对拉伸强度的依赖性较强, 其变化规律与拉伸强度基本一致。

2.2 促进剂 M/DM 并用比的影响

促进剂 M/DM 并用比对胶料硫化特性及硫化胶物理性能的影响见表 2。

表 2 促进剂 M/DM 并用比的影响

项 目	M/DM 并用比			
	1/0	0.618/0.382	0.382/0.618	0/1
硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.28	6.84	6.84	6.88
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	65.32	65.68	65.68	65.80
t_g/min	1.3	1.7	1.9	2.2
t_{10}/min	1.6	2.0	2.3	2.7
t_{90}/min	5.8	5.9	6.3	6.8
$\Delta t/\text{min}$	4.2	3.9	4.0	4.1
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	66	67	68	68
拉伸强度/MPa	15.1	15.2	14.8	15.0
300%定伸应力/MPa	9.9	10.0	9.7	10.1
扯断伸长率/%	430	420	425	422
磨耗量	0.45	0.34	0.50	0.46

注: 促进剂总量为 1.4 份; (促进剂 M+促进剂 DM)/促进剂 D 并用比为 1/0.382; $\Delta t = t_{90} - t_{10}$; 磨耗量的单位为 $\text{cm}^3\cdot(1.61\text{ km})^{-1}$ 。

由表 2 可见, 促进剂 M/DM 并用的胶料流动性较好, 原因之一可能是促进剂 DM 在高温时对胶料有良好的增塑效果。

随着促进剂 DM 用量的增大, 胶料的焦烧时间明显延长, 焦烧速度下降; 而对交联密度及硫化速度的影响不大。

促进剂 DM 用量的改变对硫化胶的物理性能影响不大。

2.3 促进剂总用量的影响

促进剂总用量对胶料硫化特性及硫化胶物理性能的影响见表 3。

由表 3 可见, 随着促进剂总用量的增大, 胶料的流动性降低; 胶料的焦烧速度和硫化速度都加快; 交联密度增大。

促进剂总用量对硫化胶物理性能的影响与增大促进剂 D 用量对硫化胶物理性能的影响规律相似。

3 结论

(1)促进剂 D 对促进剂 M 和 DM 具有明显的活化作用, 当(促进剂 M + 促进剂 DM)/促进剂 D 并用比为 1/0.6 左右时, 硫化速度最快, 并用体系的活性最高。

(2)随着促进剂 D 用量或促进剂总用量的增大, 焦烧时间缩短, 交联密度增大, 胶料

表 3 促进剂总用量的影响

项 目	促进剂总用量/ 份			
	1. 0	1. 4	1. 6	2. 0
硫化仪数据				
$M_L/(dN \cdot m)$	6. 52	6. 88	6. 76	6. 92
$M_H/(dN \cdot m)$	58. 32	67. 76	70. 32	73. 52
$t_{\text{∞}}/min$	1. 8	1. 5	1. 3	1. 2
t_{10}/min	2. 2	1. 8	1. 6	1. 4
t_{90}/min	8. 4	5. 4	4. 8	3. 9
$\Delta t/min$	6. 2	3. 6	3. 2	2. 5
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	67	68	68	69
拉伸强度/MPa	13. 9	15. 0	15. 1	14. 5
300%定伸应力/MPa	8. 7	10. 1	10. 2	10. 7
扯断伸长率/%	412	412	380	372
磨耗量	0. 59	0. 48	0. 42	0. 55

注: 磨耗量的单位为 $cm^3 \cdot (1. 61 km)^{-1}$; 促进剂 M/DM/D 并用比为 0. 618/0. 382/0. 618; $\Delta t=t_{90}-t_{10}$ 。

的流动性降低。

(3)并用促进剂 DM 的胶料流动性较好。增大促进剂 DM 的用量能显著地延长胶料的焦烧时间。

(4)促进剂并用比或促进剂总用量的改变对硫化胶物性的影响主要与交联密度的变化有关。

收稿日期 1997-07-20

废子午线轮胎钢丝分离装置研制成功

随着子午线轮胎产量的急剧增加, 废子午线轮胎的生成量在增大。然而, 目前尚无经济有效的废子午线轮胎钢丝层处理方法。几年前, 沈阳某大型再生橡胶厂耗资上千万元引进的子午线轮胎粉碎机组, 虽经多次调试, 至今仍无法正常运行。由于废子午线轮胎无法作为再生胶、胶粉的原料利用(有些地区用废轮胎烧砖窑), 这种废轮胎在各城市的进出公路旁到处堆放, 造成了资源的巨大浪费。

沈阳化工学院橡胶机械教研室在微波脱

硫研究的基础上研制出的废子午线轮胎钢丝分离装置, 经过近一年时间的试验与改进, 现已能快速分离废轮胎中的钢丝与废橡胶。该分离装置利用电磁学原理, 可高效分离出废轮胎中的钢丝层。

经测试, 该装置处理废轮胎的速度为 40 条 $\cdot h^{-1}$, 即日处理废轮胎 1.5 t 左右, 而日耗电量仅为 20 度。如果按照废子午线轮胎 200 元 $\cdot t^{-1}$ 、普通废胶胎 850 元 $\cdot t^{-1}$ 计, 再生胶厂、胶粉厂如果用废子午线轮胎作原料, 则可大幅度降低原料成本。

(沈阳 化工学院 罗 鹏 连永祥供稿)