

橡胶配合加工技术讲座

第5讲 基橡胶(IIR)(续二)

肖建斌

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

4.1 塑炼

IIR的低饱和度导致其在加工过程中不易断链。因此,必须通过塑解剂的化学反应和机械剪切相结合进行塑解来降低IIR的粘度,以便于混炼,并改善压延、挤出和胶料的模内流动性。

IIR常用的塑解剂有过氧化二异丙苯、二甲苯硫醇、五氯硫酚等,用量一般为0.5~1.0份。用塑解剂塑解过的胶料粘度较低,撕裂强度较高,挤出速度快,定伸应力和拉伸强度都较低。

4.2 混炼

(1)开炼机混炼

在开放式炼胶机上混炼时,应首先在冷辊窄辊距上投入少量IIR反复薄通,加入大量补强填充剂,待包辊后放宽辊距,再加入其余部分IIR进行混炼。为了保证胶料混炼均匀,硫黄、氧化锌和硬脂酸常在混炼初期加入,以利于分散,软化剂则在加补强填充剂的中后期缓慢加入。值得注意的是,炭黑和油是在包辊胶不破断的情况下全部加完。促进剂是在混炼后期或混炼胶下片冷却后在另一次混炼中加入,以防止焦烧。

IIR易包冷辊,因此后辊温度应比前辊温度高10℃左右,以保证包前辊。炼胶机辊筒速比以低速比(1:1.25)为宜。几批胶料连续混炼时,可在胶料进行混炼前,将少量上批混炼胶(未加硫黄的)以包辊状态留在辊筒底部,这样下批胶料就容易混炼,此法称为引胶法。

(2)密炼机混炼

IIR采用密炼机混炼与开炼机混炼相比,前者混炼容易,速度快,经济,混炼胶质量好。

在同一型号密炼机中,IIR的最佳混炼体积比通用橡胶增大10%~15%。混炼温度(特别是排胶温度)较高,密炼机的初始温度最好为70℃,排胶温度以155~160℃为宜。补强填料在混炼周期开始时加入,可以获得最大的剪切和混炼效果;氧化锌也应在混炼初期加入,以便分散均匀;防老剂、防焦剂和酸的接受体也随生胶或在混炼30s之后加入;硬脂酸在第一次加填料时加入;石蜡、树脂和操作油在加完2/3填料后加入;含增粘剂的填充炭黑和水合二氧化硅的胶料,增粘剂应在加1/3填料前加入。

4.3 热处理

IIR胶料是否需要热处理,要根据制品生产工艺的特点和性能要求来决定。填充炉法炭黑或热裂解法炭黑、陶土、白炭黑等填充剂的IIR混炼胶经过热处理,可以改善填充剂的分散性,显著改善胶料的挤出、压延等加工性能,同时也可提高胶料的定伸应力、弹性、耐磨性及电绝缘等性能。通常采用的热处理剂是亚硝基化合物。热处理方法有两种:一种是将IIR、补强填充剂和热处理剂一起混合,然后进行静态加热处理;另一种是把IIR、补强填充剂和热处理剂一起投入密炼机中,于135~160℃下混炼(热处理)。

4.4 挤出

IIR的塑性较差,挤出困难,最好选用真

空挤出机和冷喂料挤出机。IIR 挤出时,挤出机各部位的温度分别为:口型 100 ~ 120 ℃,机筒 80 ~ 100 ℃。

为了提高 IIR 的挤出速度,减少挤出物上的气孔,挤出机应采用螺距不等的螺杆,从进料口到顶部螺杆的螺距要逐渐减小,以增大压力。

4.5 压延

供压延的 IIR 胶料应热炼均匀,供胶速度稳定,以免卷入空气。压延机辊温为:上辊 90 ~ 110 ℃,中辊 70 ~ 80 ℃,下辊 80 ~ 105 ℃。

压片是压延加工中最基本的作业,压片应符合厚度精确、表面光洁且不含气泡的要求。压延机的种类很多,从压片厚度的精确度来看,四辊倒 L 型优于三辊直线型,而四辊 L 型又优于四辊倒 L 型。

4.6 模压

IIR 的塑性较差,在模腔内流动性不好,而且从混炼工序开始气泡就混入胶料中,因此装模和合模时应注意排除空气,以免产品产生气泡。为了便于脱模,可使用少量硅油脱模剂。

4.7 粘性

IIR 的自粘性和互粘性较差。IIR 之间的粘合力也不大,在张力条件下容易脱开。为了提高胶料之间的粘合强度,粘合前胶料表面需用汽油处理或涂胶浆。IIR 与 NR 和 SBR 等高不饱和橡胶粘合时,常在两种胶之间加一层 CIIR 或 BIIR 来改善界面相容性,以提高粘合强度。

4.8 硫化

IIR 是一种低不饱和度橡胶,用硫黄硫化比较困难。因此要达到适宜的硫化,需要使用高效促进剂和高温长时间硫化。用树脂硫化则需要较高温度(180 ℃)和较长时间硫化。特别是厚壁制品,要达到最佳状态还需要更长的时间。

5 应用

IIR 以其低透气性、低水渗透率,优异的耐热、耐候、耐臭氧及电绝缘等性能而广泛用于轮胎内胎、水胎、硫化胶囊、电线电缆以及防水卷材等方面。

5.1 在轮胎中的应用

(1)IIR 气密性极好,多用于制造各种轮胎内胎,其配方举例见表 3。

(2)IIR 具有耐热、耐候和耐屈挠等性能,适于制造硫化胶囊和水胎,其配方举例见表 4。

(3)IIR 也可用于制造轮胎外胎,它的特点是吸收震动好,对路面抓着力大,刹车效果好。

表 3 IIR 内胎配方 份

组 分	斜交轮胎 内胎	子午线轮胎 内胎(胶料 热处理)	子午线轮胎 内胎(胶料 热处理)
IIR301	100	100	100
硬脂酸	1.0	1.5	1.0
氧化锌	5	5	5
通用炭黑	70	0	0
快压出炭黑	0	47.5	0
高结构高耐磨炭黑	0	0	55
石蜡油	27.5	0	0
环烷油	0	20	25
促进剂 M	0.5	0	0.5
促进剂 TMTD	1	1	1
热处理剂(对二 亚硝基苯)	0	0.2	0.2
硫黄	1.5	1.75	1.75

5.2 在电线电缆中的应用

IIR 因具有良好的电绝缘性、耐老化和耐臭氧性能及较低的吸水性,适于用作各种电绝缘材料,广泛用于高、中、低压绝缘电缆层和电缆护套上,耐电压可至 30 kV。电缆绝缘层配方举例见表 5。

5.3 在工业制品中的应用

(1)由于 IIR 具有良好的耐热性能、耐水性能和耐老化性能,因而它是制造各种密封垫片的良好材料,特别适于制造低硬度的密

封材料。

(2)IIR 能吸收大量的动能,又有极好的耐候和耐水性能,是一种理想的减震缓冲材料,适于制造机座、减震器等缓冲性能要求高的产品。

(3)IIR 的耐化学药品性能优异,可用于制造耐酸碱和耐化学腐蚀的化工容器衬里。

表 4 IIR 硫化胶囊配方 份					
组 分	IIR 牌号				
	065	065	165	268	268
IIR	100	100	100	100	100
CR WRT	0	5	5	5	5
氯化亚锡	1	5	5	5	5
高耐磨炉黑	50	50	50	50	50
蓖麻油	5	5	5	5	5
氧化锌	0	5	5	5	5
树脂(Amberol					
ST137)	5	7.5	10	10	12.5

表 5 IIR 电缆绝缘层配方 份		
组 分	低压绝缘层	高压绝缘层
IIR100	100	100
细粒子炉黑	0	9
细粒子热裂法炭黑	5	9
硬质陶土	130	117
操作油	5	5
石蜡	3	3
耐阳光蜡	2	2
氧化锌	5	5
促进剂 DM	4	0
硫黄	0.15	1.50
硫化剂 GM	2	0
硫化剂 DGM	0	6
四氧化三铅	6	10
对二亚硝基苯	0.15	0.15

5.4 在建筑材料中的应用

IIR 因具有优异的特性而广泛用于房顶胶板、遮雨板、防水衬里、密封条及填缝胶板等建筑材料。

6 改性

普通 IIR 的硫化速度慢,与高不饱和橡胶的相容性较差,自粘性和互粘性也不好,因此人们致力于普通 IIR 的改性。美国 ESSO

公司于 1960 年采用连续法生产了 CIIR, 该胶的均匀性和稳定性较好,能与 NR 并用作斜交轮胎、子午线轮胎和无内胎轮胎的气密层。加拿大宝兰山公司于 1971 年开发出一种BIIR 连续制造法,采用该方法生产的 BIIR 质量稳定,可以大批量生产,广泛用于钢丝子午线轮胎和高性能轿车轮胎的气密层(内胶层)。由于CIIR 和BIIR 克服了 IIR 硫化速度慢、粘合性能差等缺点,解决了与高不饱和橡胶共硫化的问题,因而得到了长足的发展,从而进一步拓宽了 IIR 的应用范围。

6.1 CIIR

6.1.1 配合

CIIR 与普通 IIR 的结构类似,其配合和加工性能也大同小异,只是硫化体系有所变化。

(1)氧化锌硫化

由于 CIIR 的分子链中含有活泼的氯,因此只用氧化锌便可以进行硫化。单用氧化锌硫化时,一般硫化程度较低。硫化速度可用硬脂酸来调节,使用 1 份即可以大大提高硫化速度。该体系的优点是不用有机促进剂就可以硫化,硫化胶毒性小,耐热性良好,不易硫化返原;缺点是硫化速度慢,硫化程度低。

(2)秋兰姆和秋兰姆/噻唑体系硫化

若只用促进剂 TMTD 硫化,虽然胶料的硫化速度非常快,但容易焦烧,硫化交联密度大,扯断伸长率低。秋兰姆与氧化镁或促进剂 DM 并用时,既能控制焦烧又能改善物理性能,扯断伸长率和撕裂强度均有提高,但定伸应力和拉伸强度有所下降。一般配方为:促进剂 TMTD 1;促进剂 DM 2;氧化锌 5;氧化镁 0.25。该体系的优点是耐热性能优良和拉伸强度较高,适用于 CIIR 通用配方。

(3)二硫代氨基甲酸盐类硫化

二硫代氨基甲酸盐类促进剂广泛用作 CIIR 的超速促进剂,特别是使用其碲盐和镉

盐时,硫化胶的耐热性能特别好。促进剂ZDC(二乙基二硫代氨基甲酸锌)与氧化锌并用时,胶料硫化速度快,易焦烧,硫化胶定伸应力较高,压缩永久变形较小。

(4)胺及硫脲类硫化

CIIR可用二元胺或硫脲进行硫化。用1,2-亚乙基硫脲(NA-22)、二乙基硫脲(DE-TU)等硫脲类硫化的硫化胶,其拉伸强度低,定伸应力高。该硫化体系的焦烧时间短,可用促进剂DM或氧化镁来加以调整。促进剂NA-22硫化的配方为:促进剂NA-22 2,氧化镁 1;DETU硫化的配方为:DETU 4,氧化锌 5,硫黄 0.95。该硫化体系的硫化速度快,适用于白色配方胶料。

(5)树脂硫化

CIIR采用烷基酚醛树脂硫化,用量为3~6份即可。使用溴化树脂易于分散,硫化胶耐热性能良好。由于树脂硫化焦烧时间短,必须加入氧化镁或二苯胍来延长焦烧时间。树脂硫化的一般配方为:树脂 4~5;氧化镁 5;促进剂DM 2。

采用树脂硫化的CIIR,其定伸应力高,压缩永久变形、耐屈挠性能和抗臭氧性能都很好,但扯断伸长率和抗撕裂性能较低;老化后的扯断伸长率和抗撕裂性能也较低。适用于要求抗臭氧的制品。

(6)硫黄硫化

CIIR采用硫黄硫化,若并用秋兰姆或秋兰姆/噻唑类促进剂能加速硫化,硫化胶拉伸强度和定伸应力较高,但耐热、耐臭氧和耐屈挠性能均比采用其它硫化体系的胶料稍差。

(7)烷基苯酚二硫化物(Vultac 5)硫化

Vultac 5硫化体系可用于高不饱和橡胶共硫化或共硫化粘合,但胶料容易焦烧,可加入促进剂DM或氧化镁进行调节,其配方为:Vultac 5 1,氧化锌 5,氧化镁 0.25,促进剂DM 0.75。该配合体系硫化速度快,硫化胶的定伸应力高,扯断伸长率低,耐臭氧、耐屈挠和耐热性能都很好。适用于无

内胎轮胎气密层及胎侧胶等。

(8)3-甲基噻唑硫酮(MTT)硫化

用MTT硫化CIIR,硫化胶的物理性能较好,压缩永久变形小,生热低,耐热空气老化性能优异。含MTT的胶料可与NR共硫化,并改善共硫化粘合,适用于制造轮胎内衬层、硫化胶囊、容器衬里和机械制品。

(9)硅烷偶联剂交联

CIIR可用含氯基或巯基的硅烷偶联剂作交联剂,用二月桂酸二丁基锡作催化剂进行交联。

(10)Permalux 硫化

CIIR采用二邻苯二酚硼酸的二邻甲苯胍盐(Permalux)硫化,硫化速度非常快。该体系硫化很易焦烧,但可用促进剂M、D和DOTG来调节,也可用氧化镁延迟焦烧。由于Permalux能使硫化非常充分,因此耐矿物油性能最好。一般配方为:Permalux 2;氧化镁 2;氧化锌 5。其优点是耐油、耐水及耐水蒸汽性能较好;缺点是胶料易焦烧,硫化胶的撕裂强度和拉伸强度均较低。

6.1.2 加工

CIIR的混炼、压延及挤出加工均与相同门尼粘度的普通IIR基本一致,但是由于它含有双官能团,因此,还具有以下工艺特点:

(1)CIIR活性较大,加工温度要低,不宜超过145℃,不需进行热处理。

(2)与普通IIR不同,CIIR不怕被NR和SBR等高不饱和橡胶污染,混炼加工时,炼胶机不用清洗。

(3)CIIR比普通IIR更易粘辊,为了减少粘辊现象,胶料中不应加入松香;如果粘辊严重,可升高辊筒温度加以改进,但若控制不好,则易使胶料脱辊。

(4)CIIR的弹性复原性较低,因此,收缩小,半成品实际不收缩,而普通IIR胶料半成品的收缩率约为1%。

6.1.3 并用

CIIR因在烯丙基位置上引入了氯原子

而具有极性,它不仅能与 EPDM 并用,而且还能与 NR 等高不饱和橡胶并用。与其它橡胶并用时,最重要的是硫化体系的选择,硫化体系要根据橡胶并用比的变化来加以调整。

(1)与 NR 并用。CIIR 可与 NR 以任意比例并用。并用 NR 后能提高未硫化胶的强度,改善半成品的粘合性,提高硫化胶的粘合力和物理性能。

(2)与 BR 并用。将 CIIR 渗入 BR 中,可以提高混炼胶在室温下的内聚力,减少在 70~80℃下的弹性复原,改善开炼机混炼和挤出加工性能,减轻轮胎成型后胎坯塌陷现象,但胶料焦烧时间较短。

(3)与 SBR 并用。CIIR 可与 SBR 以任意比例并用。并用后可降低成本,但对 CIIR 的性能不会有多大改善。

(4)与 CR 并用。CIIR 与 CR 并用能提高耐油性。

(5)与 IIR 并用。CIIR 与 IIR 并用的胶料可用硫黄或硫黄给予体硫化,也可用树脂硫化。用树脂硫化时,随着 CIIR 用量的增大,易引起焦烧,扯断伸长率降低;用硫黄硫化时,随着 CIIR 用量的增大,硫化速度加快,定伸应力增大,热老化后拉伸强度提高。

6.1.4 应用

6.1.4.1 在轮胎中的应用

(1)无内胎轮胎的气密层

CIIR 非常适合用作无内胎轮胎的气密层胶料。用于无内胎轿车轮胎气密层时,以掺用部分再生胶为佳,可以降低成本,而且不影响粘合性能;用于载重轮胎气密层时,则掺用 30 份 NR 为宜。无内胎轮胎的气密层配方及性能见表 6。

(2)子午线轮胎胎侧胶

CIIR 的耐屈挠性能非常优异,用于子午线轮胎胎侧胶时,与 50 份 NR 并用为宜。

(3)轮胎硫化胶囊

CIIR 具有良好的耐热性,适于用作轮胎

表 6 无内胎轮胎的气密层配方及性能

项 目	轿车轮胎	载重轮胎
组分用量/份		
CIIR(HT10-66)	65	70
NR	25	30
轮胎再生胶	20	0
通用炉黑	70	0
低结构高耐磨炭黑	0	30
中热裂法炭黑	0	50
操作油	12.5	10.0
硬脂酸	1	2
烷基酚醛树脂		
(Amberol ST149)	4	4
氧化镁	0.5	0
氧化锌	5.0	5.0
烷基苯酚二硫		
化物(Vultac 5)	0.7	0.7
促进剂 TMTM	0.25	0.25
促进剂 DM	1.25	1.25
硫化条件/(℃×min)	142×45	138×60
邵尔 A 型硬度/度	60	54
100%定伸应力/MPa	1.59	1.47
300%定伸应力/MPa	6.030	7.239
拉伸强度/MPa	9.16	10.61
扯断伸长率/%	500	470

硫化胶囊。胶料中加入 NR 可使胶料老化时发生硬化反应,用以消除 CIIR 胶囊在蒸汽和热水作用下内部发生软化的倾向。其配方举例见表 7。

(4)耐热内胎

CIIR 因含有双官能团,可用氧化锌硫化体系进行硫化,硫化胶的耐热性能较好,高温长期使用后不变软、不发粘,特别适用于制作在高温条件下使用的内胎。

6.1.4.2 在非轮胎制品中的应用

CIIR 由于具有良好的耐热、耐屈挠、耐化学药品、耐候和耐臭氧等性能,因而广泛用于耐热输送带、耐热蒸汽胶管、耐化学药品容器衬里、药品瓶塞、输送化学液体的管道联接垫圈等领域。CIIR 用于耐蒸汽胶管时的典型配方见表 8。

(未完待续)