

IIR 耐热老化性能影响因素的研究

郭建华, 罗权

(华南理工大学 高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了不同硫化体系以及其它配方因素对 IIR 硫化胶耐热老化性能的影响。研究结果表明: 经过 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 热老化后, 树脂硫化 IIR 的力学性能保持率比硫黄硫化和硫给予体硫化 IIR 高; 树脂用量为 5~10 份、氯化锡用量为 5~9 份、氧化锌的用量为 5 份时, IIR 硫化胶的耐热老化性能最好; 采用 ISAF/GPF 并用以及添加蓖麻油, 可以获得较好的耐热老化性能。

关键词: IIR; 树脂; 硫化体系; 力学性能; 耐热老化性能

中图分类号: TQ333.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)03-0133-05

IIR 是一种线形无凝胶的共聚物, 大分子是由少量异戊二烯链段和异丁烯链段组成。由于它的化学不饱和度低, 并且聚异丁烯链不活泼, 因此 IIR 具有很好的耐热老化性、耐候性、气密性和减震性, 可用来制作硫化胶囊、电缆绝缘胶、内胎和减震器等。

IIR 的硫化体系分为硫黄硫化体系(包括硫给予体)、树脂硫化体系和醌类硫化体系^[1~4]。本工作对 IIR 硫化胶耐热老化性能的影响因素进行了对比研究, 目的是为了尽可能提高 IIR 的使用温度, 使其在较高的使用温度下, 仍能保持良好的力学性能, 并为高温条件下使用的产品的配方设计提供参考依据。

1 实验

1.1 原材料

IIR, 牌号为 IIR301, 加拿大宝兰山公司产品; 叔丁基酚醛树脂, 市售; 其它配合剂均为橡胶工业用原料。

1.2 基本配方

IIR 胶料的基本配方为: IIR 100; 炭黑 30~90; 树脂 5~25; 促进剂 2.5~3.5; 氧化锌 0~7; 硬脂酸 1~3; 软化剂 5~20; 氯化锡 0~9。

1.3 仪器与设备

采用 XK-160 型开炼机对胶料进行混炼; LH-II 型硫化仪用于测定胶料的硫化特性; 25 t 油压平板硫化机用于硫化试样; 401 型老化试验箱用于硫化试样的热老化试验。采用 CDR-1 型差动扫描量热分析仪测定试样的热裂解温度。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至 0.5 mm 以下, 将 IIR 薄通 5 次, 将辊距调整至 2 mm, 包辊。待胶料表面光滑后加小料, 再加炭黑, 最后加硫化剂和促进剂。打三角包 5 次, 打卷 5 次, 然后出片, 停放 24 h。

胶料翻炼后, 在 25 t 油压平板硫化机上硫化试片, 硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

胶料的力学性能按 GB 527—83, GB/T 528—92 和 GB/T 2941—91 进行测定。耐热老化性能按 GB 3512—83 进行测定, 老化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同硫化体系对 IIR 耐热老化性能的影响

硫黄硫化体系(包括硫黄和硫给予体)和树脂硫化体系对 IIR 耐热老化性能的影响如表 1 所示。

表 1 不同硫化体系对 IIR 性能的影响

性 能	硫黄 硫化	硫给予 体硫化	树脂 硫化
拉伸强度/MPa	15.6	16.7	17.4
扯断伸长率/%	580	580	560
邵尔 A 型硬度/度	63	59	63
160℃×24 h 老化后			
拉伸强度保持率/%	47	47	94
扯断伸长率保持率/%	90	104	79
邵尔 A 型硬度变化/度	-10	-8	3

从表 1 可以看出,树脂硫化 IIR 的扯断伸长率保持率比硫黄硫化和硫给予体硫化 IIR 的低一些,但是树脂硫化 IIR 的拉伸强度保持率却比硫黄硫化和硫给予体硫化 IIR 高得多。此外,硫黄硫化及硫给予体硫化 IIR 老化后的硬度均大幅度下降,分别下降了 10 和 8 度,而树脂硫化 IIR 老化后的硬度却增大了 3 度。

采用不同硫化体系,IIR 硫化后所形成的交联键类型不同。在硫黄硫化胶中,多硫键占绝大多数,而在硫给予体硫化胶中,形成的多数是低硫键,即以单硫键和双硫键为主。单硫键的键能为 $227.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而多硫键的键能仅为 $115\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5]。在温度相同的条件下,单硫键较多硫键更不易断裂,因此,硫给予体硫化胶的耐热老化性能比硫黄硫化胶更好。

尽管理论上硫给予体硫化胶的耐热老化性能较好,但实际研究结果表明,经过 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 的热老化后,低硫键和多硫键都大量断裂,使硫黄硫化胶和硫给予体硫化胶的拉伸强度保持率都很低,老化后的硬度也都大幅度下降。

树脂硫化胶形成的交联键为碳-碳键和碳-氧键,碳-碳键的键能高达 $281.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6],比单硫键的键能高得多,而且树脂硫化胶无硫化返原现象[7],在热老化过程中,交联密度反而变大,从而使老化后胶料的硬度增大,扯断伸长率减小。硫黄硫化胶在老化过程中有硫化返原现象,老化后胶料硬度减小,因此树脂硫化胶的耐热老化性能要比硫黄硫化胶和硫给予体硫化胶更好。

不同硫化体系硫化胶的差动扫描量热法(DSC)分析结果也证明了这一点。硫黄硫化、硫给予体硫化和树脂硫化的硫化胶 DSC 分析曲线如图 1 所示。

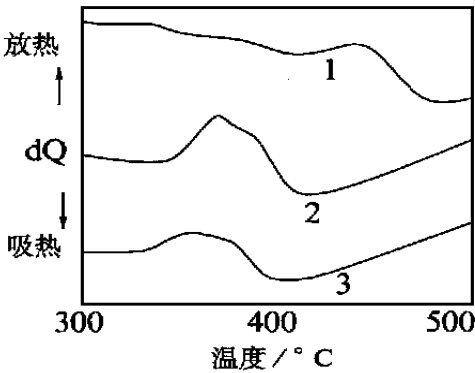


图 1 IIR 硫化胶的 DSC 曲线

1—树脂硫化; 2—硫给予体硫化; 3—硫黄硫化

从图 1 可以看出,硫黄硫化、硫给予体硫化和树脂硫化的硫化胶热裂解温度由大至小的顺序为:树脂硫化($495\text{ }^{\circ}\text{C}$)、硫给予体硫化($430\text{ }^{\circ}\text{C}$)和硫黄硫化($415\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

热裂解温度越高,表明形成的交联键的键能越高,因此树脂硫化胶的耐热老化性能比硫黄硫化和硫给予体硫化的硫化胶更好。

2.2 树脂用量对 IIR 力学性能和耐热老化性能的影响

树脂用量对 IIR 力学性能和耐热老化性能的影响见图 2 和 3。

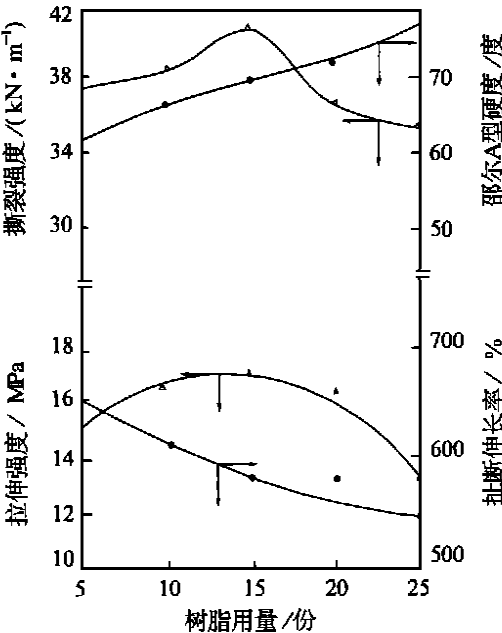


图 2 树脂用量对 IIR 力学性能的影响

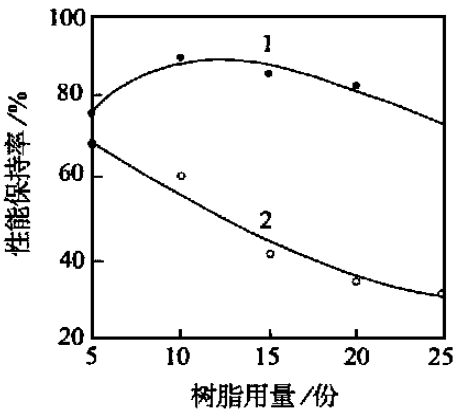


图 3 树脂用量对 IIR 耐热老化性能的影响
1—拉伸强度; 2—扯断伸长率

从图 2 可以看出, 树脂用量增大, IIR 硫化胶的扯断伸长率逐渐减小, 硬度逐渐增大。当树脂用量达到 15 份时, IIR 的拉伸强度和撕裂强度都达到峰值。可见, 树脂用量为 15 份时 IIR 硫化胶的力学性能较好。

随着树脂用量增大, 硫化胶的交联密度逐渐增大, 因此硫化胶的硬度增大, 扯断伸长率减小, 但交联度过小或过大都会使拉伸强度和撕裂强度下降^[7, 8], 因此树脂用量达一定值时, 拉伸度和撕裂强度有最大值。

从图 3 可看出, 随着树脂用量增大, IIR 的扯断伸长率保持率逐渐减小; 树脂用量由 5 份增至 10 份, IIR 的拉伸强度保持率逐渐增大, 当树脂用量超过 10 份后, IIR 的拉伸强度保持率逐渐减小。

当树脂用量小于 10 份时, 硫化胶交联密度逐渐增大, 硫化胶老化后的拉伸强度下降得越少, 扯断伸长率下降得越多, 也即拉伸强度保持率逐渐增大, 扯断伸长率保持率逐渐减小。当树脂用量超过 10 份后, 随着树脂用量的增大, 过量的树脂不参与交联反应, 仅作为填充剂分散于橡胶大分子之间, 由于树脂属于脆性材料, 会使硫化胶老化后的性能下降。

值得指出, 不同产地的同规格树脂对 IIR 硫化胶的耐热老化性能的作用效果有一定差异, 这可能是由于树脂硫化活性与树脂中羟甲基质量分数、相对分子质量及其结构中苯环上的取代基的差别有关^[9], 不同厂家生产的树脂

分子结构略有不同, IIR 对其适应性不尽相同。

2.3 炭黑对 IIR 耐热老化性能的影响

炭黑种类对 IIR 耐热老化性能的影响如表 2 所示。

表 2 炭黑种类对 IIR 耐热老化性能的影响				
炭黑种类	拉伸强度 度/MPa	扯断伸 长率/%	拉伸强度保 持率/%	扯断伸长率 保持率/%
ISAF	17.5	650	36	98
HAF	15.7	580	41	102
SRF	9.5	700	37	89
GPF	13.5	560	40	93
AWC	11.8	860	20	28
ISAF+GPF	14.4	610	42	100
HAF+GPF	13.9	530	42	108
SRF+GPF	11.5	670	41	103
AWC+GPF	13.6	740	28	92
FEF	12.7	590	36	103
ISAF+FEF	14.6	560	38	107
HAF+FEF	14.5	560	39	104
GPF+FEF	12.7	730	40	100

注: AWC 为沉淀法白炭黑。

从表 2 可看出, 在所有炭黑变品种配方中, 单独使用 ISAF 的硫化胶的拉伸强度最高, 达到 17.5 MPa, 其扯断伸长率也较高, 为 650%, 因此, 单独使用 ISAF 炭黑的 IIR 力学性能较好。

采用 HAF 与 GPF 并用或者 ISAF 与 GPF 并用, 硫化胶老化后力学性能保持率较高, 因此采用炭黑并用的硫化胶的耐热老化性能要比使用单一品种炭黑时好。

白炭黑的补强作用不及炭黑, 由于白炭黑表面存在羟基, 它可以与橡胶分子链中的双键产生化学结合, 起补强作用, 但在较高的热老化温度下, 羟基大量减少, 使得白炭黑的补强作用显著下降^[5]。当白炭黑单独使用时, IIR 的力学性能保持率极为不理想。

ISAF 的填充量对 IIR 耐热老化性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 改变 ISAF 的用量, IIR 硫化胶的力学性能保持率没有明显变化, 可见, ISAF 用量在试验范围内对硫化胶的耐热老化性能没有很大的影响。其原因在于决定硫化胶耐热老化性能好坏的因素直接与硫化胶中形成

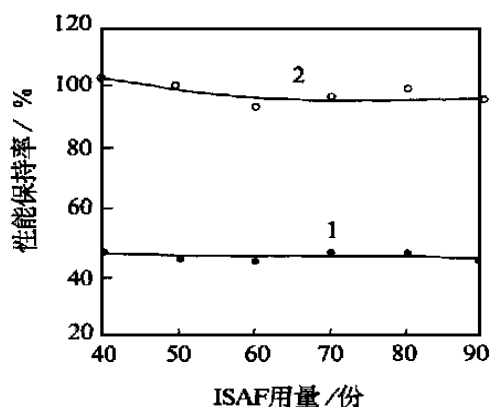


图4 ISAF用量对 IIR 耐热老化性能的影响

注同图3

的交联键的强弱有关^[9], 交联键的强弱由其类型即由所选用的硫化体系决定, 而与炭黑用量的关系不大。

2.4 氯化锡用量对 IIR 耐热老化性能的影响

由于采用树脂硫化 IIR 时的硫化速度比较慢, 因此常需要加入氯化锡以提高胶料的硫化速度^[7]。氯化锡用量对 IIR 耐热老化性能的影响如图 5 所示。

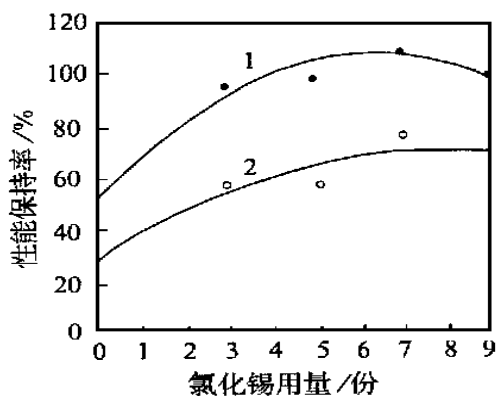


图5 氯化锡用量对 IIR 耐热老化性能的影响

注同图3

从图 5 可以看出, 随着氯化锡用量的增大, IIR 硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率增大, 在氯化锡用量为 7 份时, 力学性能保持率出现峰值, 可见, 氯化锡用量为 5~9 份时, IIR 硫化胶有较好的耐热老化性能。

在一定的试验范围内, 氯化锡用量的增大能增强树脂的硫化活性, 从而提高硫化速度, 并增大交联程度, 因此提高了硫化胶的耐热老化

性能。

2.5 氧化锌用量对 IIR 耐热老化性能的影响

氧化锌与硬脂酸一起使用时可作活化剂, 在有氯化锡存在时, 氧化锌还可作为硫化剂。氧化锌用量对 IIR 耐热老化性能的影响如图 6 所示。

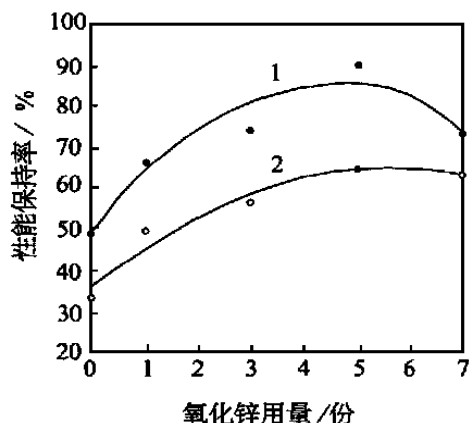


图6 氧化锌用量对 IIR 耐热老化性能的影响

注同图3

从图 6 可看出, 随着氧化锌用量的增大, IIR 硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率都逐渐增大, 当氧化锌用量超过 5 份时, 拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率略有减小。

当氧化锌用量为 5 份时, 胶料的硫化速度和硫化强度都基本已达到极限, 过量的氧化锌在胶料中仅以填料的形式存在, 因此, 氧化锌用量为 5 份时, IIR 硫化胶的耐热老化性能较好, 此结果和文献^[1]中所述结果一致。

2.6 操作油对 IIR 耐热老化性能的影响

操作油种类对 IIR 硫化胶耐热老化性能的影响如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 所试操作油中, 含蓖麻油胶料的力学性能保持率最大; 含 30[#] 机油的胶料次之, 因此, 加入蓖麻油可提高 IIR 的耐热老化性能, 这可能与油的沸点和挥发速度有关。

由于操作油中多含有不饱和成分, 会促进硫化胶的老化作用^[5], 为了尽可能地提高硫化胶的耐热老化性能, 胶料中宜少加操作油。

3 结论

(1) 采用树脂硫化体系硫化 IIR 的耐热老

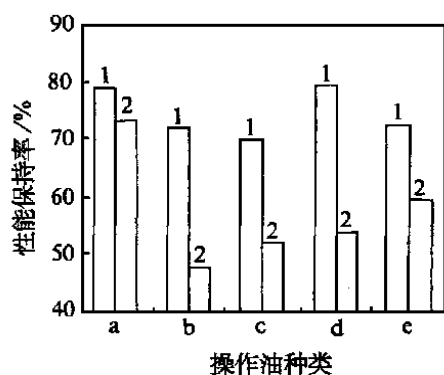


图7 操作油种类对 IIR 耐热老化性能的影响

a—蓖麻油; b—环烷油; c—460[#]机油;

d—30[#]机油; e—凡士林

化性能优于采用硫黄硫化体系。

(2)树脂用量为 5~10 份时, IIR 硫化胶有较高的力学性能保持率, 不同厂家的同种树脂对 IIR 耐热老化性能的影响存在差异。

(3)添加 ISAF 的 IIR 硫化胶的力学性能最好, 采用并用炭黑(如 ISAF/GPF)时, IIR 硫化胶的力学性能保持率更高一些。

(4)胶料中氧化锌用量达到 5 份时, 硫化胶的耐热老化性能较好。

(5)在所研究的几种操作油中, 添加蓖麻油 IIR 的耐热老化性能较好, 但其用量不宜过多。

参考文献:

- [1] 佚名. 丁基橡胶加工技术(3)[J]. 王作岭摘译. 橡胶译丛, 1994(4): 53-64.
- [2] 程继刚. 丁基橡胶的配方设计要点[J]. 橡胶工业, 1995, 42(11): 670-671.
- [3] Hamsworth N. 丁基橡胶和卤化丁基橡胶在非轮胎制品中的应用[J]. 王名东译. 橡胶工业, 1995, 42(10): 604-606.
- [4] 肖建斌. 橡胶配合加工技术讲座 第5讲 丁基橡胶[J]. 橡胶工业, 1998, 45(3): 189-190.
- [5] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1993. 32-200.
- [6] 张殿荣, 马占兴, 杨清芝. 现代橡胶配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 258-260.
- [7] 孟宪德, 李小东, 赵金春, 等. 酚醛树脂硫化的丁基橡胶/再生丁基橡胶共混物性能的研究[J]. 橡胶工业, 1992, 39(8): 491-494.
- [8] 霍夫曼 W. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 王梦蛟译. 北京: 石油化学工业出版社, 1979. 12-14.
- [9] 邓本诚, 纪奎江. 橡胶工艺原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 88-90.

收稿日期: 2000-11-09

Effective factors on heat aging properties of IIR vulcanizate

GUO Jian-hua, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of different curing systems and other ingredients on the heat aging properties of IIR vulcanizate was investigated. The test results showed that the physical property retention of IIR cured with resin after 160 °C×24 h heat aging was superior to those cured with sulfur or sulfur donor; the optimum heat aging properties of IIR vulcanizate were obtained when 5~10 phr of resin, 5~9 phr of SnCl₂ and 5 phr of ZnO were used; and the heat aging properties were further improved by adding ISAF/GPF and ricinus oil.

Keywords: IIR; resin; curing system; physical property; heat aging property

关于变更全国橡胶工业信息总站

橡胶助剂分站挂靠单位的启事

为贯彻国石化国办发(1999)298号文件精神, 加速橡胶助剂信息工作的发展, 经全国橡胶工业信息总站研究决定, 从 2001 年 1 月 1 日

起, 橡胶助剂分站正式挂靠在北京橡胶工业研究设计院(联系人: 张蕾, 电话: 010-68164371), 东北助剂总厂不再承担此项工作。特此公告。

全国橡胶工业信息总站

橡胶助剂分站