

防焦剂 CTP 对天然橡胶硫化胶交联密度和填料网络的影响

李 鑫, 赵 菲*, 赵树高

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究防焦剂 CTP 用量对天然橡胶(NR)硫化胶的交联密度、填料网络及物理性能的影响。结果表明:随着防焦剂 CTP 用量的增大,NR 胶料的焦烧时间明显延长,填料网络化程度增大;硫化胶的交联密度略有下降,损耗因子增大,定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值均呈减小趋势,压缩生热有所升高;当防焦剂 CTP 用量为 0.5 份时,NR 胶料的综合性能较好。

关键词:防焦剂;天然橡胶;交联密度;填料网络;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)05-0278-05

作为橡胶硫化特性的一个重要参数,硫化诱导期对橡胶的加工性能有重要影响^[1]。一方面,橡胶的充模过程需要足够长的诱导期,以防止产生焦烧;另一方面,诱导期内橡胶基体的粘度低,只要有足够的扩散时间,即使在混炼过程中分散良好的填料粒子,也能发生粒子的重新聚集^[2-3],这些微观结构的变化最终会对硫化胶的物理性能产生影响。CTP 是最为重要的防焦剂,在橡胶工业中应用广泛^[4-5]。本工作通过改变防焦剂 CTP 的用量来控制硫化诱导期,研究其对天然橡胶(NR)硫化胶的交联密度、填料网络及物理性能的影响,以期为 NR 胶料配方及硫化条件的优化提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,恒粘胶(CV75),马来西亚产品;炭黑 N330,卡博特化工(天津)有限公司产品;防焦剂 CTP,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑 N330 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 2.5,硫黄 1.9,促进剂 1.6,防

焦剂 CTP 变量。

1.3 试验设备和仪器

BL-6175 型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;0.5 L 密炼机,上海科创科技股份有限公司产品;XLB 16 MPa 型真空平板硫化机,中国台湾佳鑫电子设备科技有限公司产品;BT1-FR005 TNA50 型橡胶电子拉力试验机,德国 Zwick 公司产品;GT-RH-2000 型压缩生热试验机,高铁科技股份有限公司产品;MR-CDS3500 型交联密度仪,德国 Innovative Imaging 公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产品。

1.4 试样制备

胶料在密炼机中按常规加料顺序进行混炼,初始温度为 70 ℃,转子转速为 60 r·min⁻¹,排胶温度约为 110 ℃。在开炼机上将混炼胶包辊,留少量堆积胶,加入硫黄和促进剂,完全混入后,左右 3/4 割刀各 5 次,打三角包薄通 5 次,下片。

混炼胶停放 8 h 后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 150 ℃×*t*₁₀₀。

1.5 测试分析

(1)硫化特性。采用无转子硫化仪进行测试,测试温度为 150 ℃。

作者简介:李鑫(1988—),女,山东安丘县人,硕士,从事橡胶加工及改性方面的研究。

* 通信联系人

(2)交联密度。测试温度为 60 ℃,通过测定混炼胶和硫化胶的核磁共振衰减,可以分别得到物理交联密度和总交联密度;通过程序计算,可以得到化学交联密度^[6-7]。

(3)RPA 分析。对硫化胶进行应变扫描,测试条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~100%。

(4)物理性能。拉伸性能在电子拉力试验机上按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,哑铃形试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;压缩生热试验条件为:温度 55 ℃,负荷 5.5 MPa,压缩频率 30 Hz,冲程 5.71 mm。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

防焦剂 CTP 用量对 NR 胶料焦烧时间(t_{10})和最大转矩与最小转矩之差 $\Delta M(M_H - M_L)$ 的影响分别如图 1 所示。

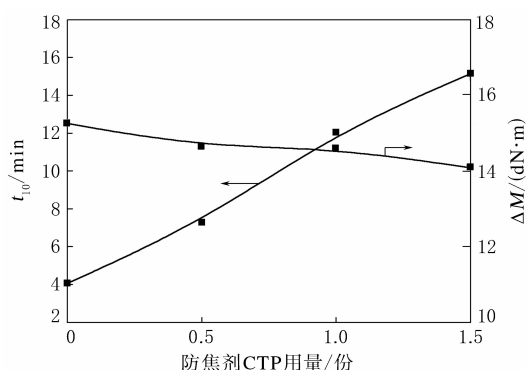


图1 防焦剂 CTP 用量对 NR 胶料 t_{10} 和 ΔM 的影响

从图 1 可以看出,加入防焦剂 CTP 后,胶料的 t_{10} 明显延长, ΔM 呈减小趋势。这是由于防焦剂 CTP 在硫化反应前能够充分抑制次磺酰胺类促进剂的分解,延长了自动催化分解的诱导期,并阻止了胺和促进剂 2-巯基苯并噻唑的相互协同作用。

2.2 交联密度

防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶交联密度的影响如图 2 所示。

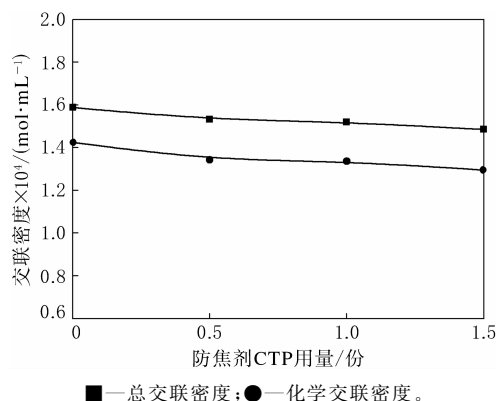


图2 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶交联密度的影响

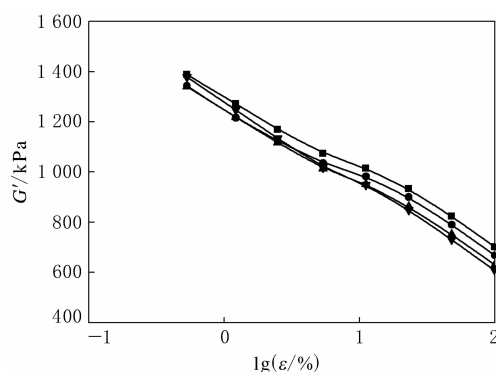
从图 2 可以看出,随着防焦剂 CTP 用量的增大,NR 硫化胶的总交联密度和化学交联密度均呈减小趋势,与硫化曲线中 ΔM 的变化趋势相吻合,这可能是由于防焦剂 CTP 的加入使胶料中促进剂的有效利用率减小的缘故^[5]。

2.3 RPA 分析

硫化胶小应变时的剪切储能模量(G')由以下部分构成:①橡胶本身的模量,取决于硫化胶的交联密度;②填料的动力学效应,取决于填料的用量、粒径及表面特性;③填料与橡胶间的相互作用;④填料粒子聚集形成的填料网络。在大应变(100%)下,填料网络已经被破坏,当填料种类、用量和混炼工艺相同时, G' 仅与硫化胶的交联密度有关。通常用小应变和大应变时的剪切储能模量之差 $\Delta G'(G'_0 - G'_\infty)$ 来表征填料网络的程度。

防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶 G' 与应变(ϵ)关系曲线和 $\Delta G'$ 的影响分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 和 4 可以看出,由于防焦剂 CTP 用量增大,使 NR 硫化胶的交联密度下降,因此 100%



防焦剂 CTP 用量/份: ■—0; ●—0.5; ▲—1; ▼—1.5。

图3 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶 G' -lg ϵ 曲线的影响

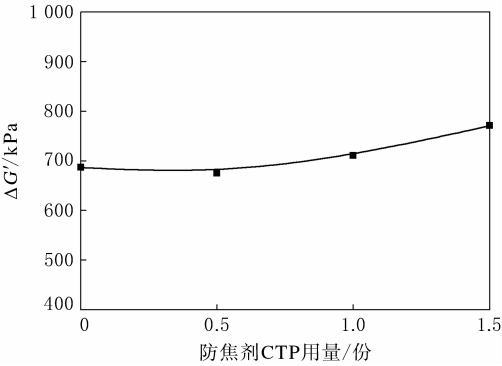


图 4 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶 $\Delta G'$ 的影响
应变时的 $G'(G_{\infty}')$ 降低。而在小应变时,随着防焦剂 CTP 用量的增大,填料网络化程度呈增大趋势,即焦烧时间的延长使填料粒子有更长的时间扩散、聚集,因而填料网络化程度增大。

防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响如图 5 所示。

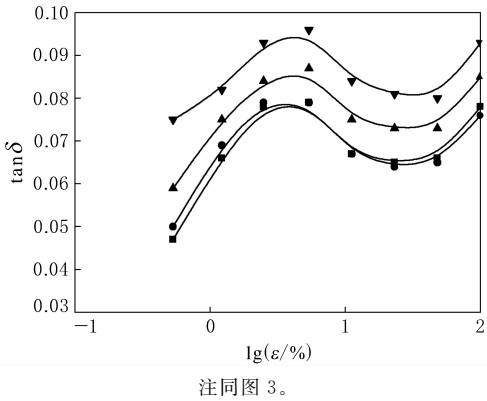


图 5 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶 $\tan\delta$ 的影响
从图 5 可以看出,随着填料网络化程度的增大,在相同的应变下,NR 硫化胶的 $\tan\delta$ 增大。

2.4 SEM 分析

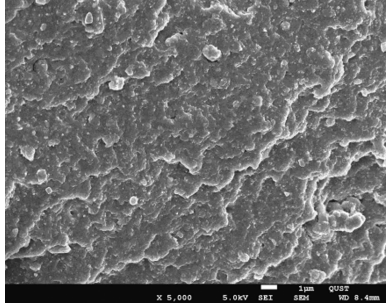
不同防焦剂 CTP 用量下 NR 硫化胶的断面形貌如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着防焦剂 CTP 用量的增大,炭黑的絮凝程度增大,炭黑聚集体的数量和尺寸均增大,分散性变差。

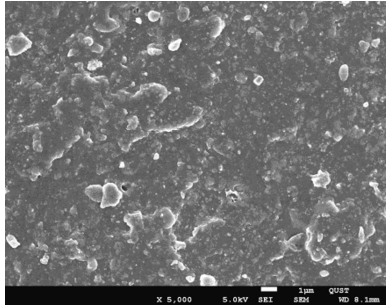
2.5 物理性能

防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶物理性能的影响如图 7~9 所示。

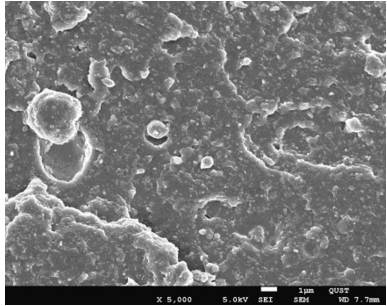
从图 7~9 可以看出,随着防焦剂 CTP 用量的增大,NR 硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值均呈减小趋势,压缩疲劳温升增大。



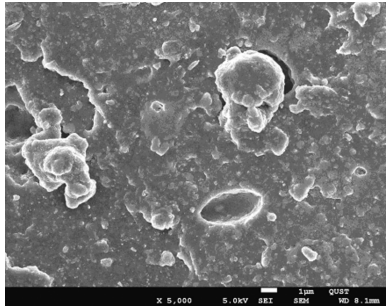
(a) 未加防焦剂 CTP



(b) 0.5 份防焦剂 CTP



(c) 1 份防焦剂 CTP



(d) 1.5 份防焦剂 CTP

图 6 不同防焦剂 CTP 用量下 NR 硫化胶断面的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

这是由于防焦剂 CTP 用量增大,使胶料的焦烧时间延长,填料网络化程度增大,应力集中点增多及硫化胶的交联密度下降所致。

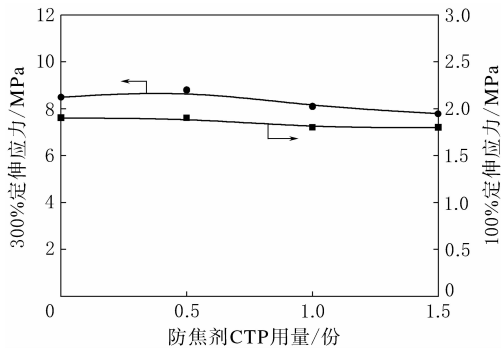


图7 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶 100%和 300%定伸应力的影响

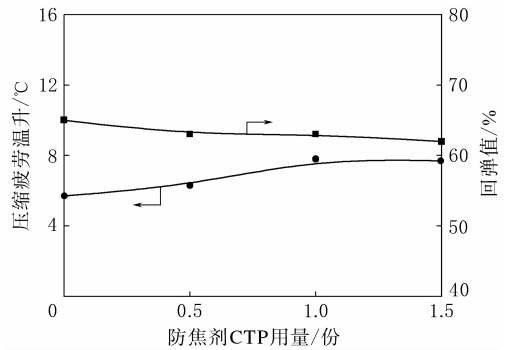


图9 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶压缩生热和回弹值的影响

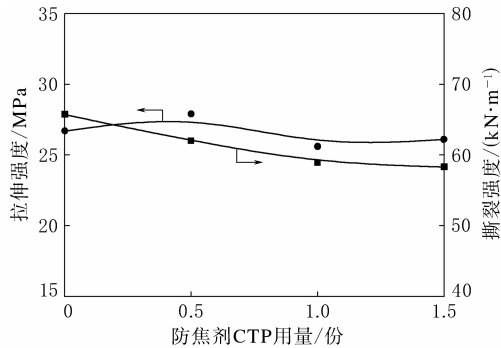


图8 防焦剂 CTP 用量对 NR 硫化胶拉伸强度和撕裂强度的影响

参考文献:

- [1] 高利,宋国君,李培耀,等. 有机蒙脱土对橡胶硫化特性的影响及其理论分析[J]. 石油化工新材料, 2009, 38(9): 1004-1008.
- [2] Satoshi Mihara. Reactive Processing of Silica-reinforced Tire Rubber[D]. Netherlands: University of Twente, 2009.
- [3] 张合伟. 通用聚二烯烃橡胶硫化过程中的交联网络演变及其与炭黑作用网络的相互作用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [4] 刘燕生, 吴育生, 黄炜, 等. 国产防焦剂 CTP 在橡胶中的应用[J]. 轮胎工业, 1994, 14(5): 3-7.
- [5] 许建雄. 几种防焦剂在天然并用胶料中的作用[J]. 化学世界, 1995, 36(6): 309-313.
- [6] Gronski W, Hoffmann U, Simon G, et al. Structure and Density of Crosslinks in Natural Rubber Vulcanizates: A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements and Rubber-Elastic Theory[J]. Rubber Chemistry Technology, 1992, 65(2): 63-77.
- [7] Simon G, Baumann K, Gronski W. Mc Determination and Molecular Dynamics in Cross-linked 1, 4-cis-Polybutadiene: A Comparison of Transverse ^1H - and ^2H -NMR Relaxation[J]. Macromolecules, 1992, 25(14): 3624-3632.

收稿日期: 2014-11-08

Effect of Anti-scorching Agent CTP on Crosslink Density and Filler Network of NR Vulcanizate

LI Xin, ZHAO Fei, ZHAO Shu-gao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of the addition level of anti-scorching agent CTP on the crosslink density, filler network and physical properties of NR vulcanizates was investigated. The results showed that, as the addition level of CTP increased, the scorch time of NR compound extended significantly, and the filler network was strengthened. At the same time, the crosslink density of the vulcanizates decreased

slightly, the loss factor increased, the modulus, tensile strength, tear strength and resilience tended to decrease, and the compression heat build-up increased. When the addition level of CTP was 0.5 phr, the overall properties of NR compound were good.

Key words: anti-scorching agent; NR; crosslink density; filler network; physical property

赛轮金宇集团与彤程集团

协同创新共谋发展

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

中国经济经过高速发展,已经进入发展的“新常态”。中国橡胶、轮胎工业进入转型期,告别高速增长,步入产业转型升级、产品结构调整阶段,企业在保持规模增长、适应市场需要的同时,将工作重心逐步转向技术提升、高技术含量产品开发、提质降耗、环境友好等方面,旨在实现行业可持续发展。本着友好合作、互惠互利、优势互补、共同发展的原则,2015年3月16日,赛轮金宇集团技术研发中心与北京彤程创展科技有限公司(以下简称彤程创展)在青岛签署2015年度技术合作协议。赛轮金宇集团执行副总裁赵瑞青、彤程集团总裁周建辉代表双方在协议上签字,中国化工学会橡胶专业委员会秘书长、北京橡胶工业研究设计院信息中心主任黄丽萍、《中国橡胶》杂志主管郝章程等出席签约仪式。

据了解,双方已于2013年12月签署合作框架协议,成为全面而长期的战略合作伙伴,并互为研究与试验基地。以“框架协议”为契机,双方研究人员开展了预实验研讨与前期立项准备,并取得可喜进展。本协议的签署表明双方的战略合作进入务实推进阶段。双方将通过坦诚的技术合作来把握行业发展脉搏,以保持双方的持续创新力和利益增长点,从而实现卓越共赢式发展。通过不断地从轮胎工程技术实践中提炼出橡胶轮胎领域中的各种重大科技问题,并针对国际、国内轮胎市场的实际需求,经过多重论证动态确立共同实施的攻关方向,面向未来,开展战略性、系统性先进材料研究与轮胎性能研究,稳步提升双方在产业链上、下游的核心竞争力。

赵瑞青先生充分肯定了彤程集团的技术实力,希望“彤程”作为重要的高品质橡胶助剂供应商,与“赛轮金宇”一起推动中国轮胎行业的整体进步。周建辉先生表示,彤程与赛轮金宇的紧密

合作将有利于彤程深入了解客户需求,进一步探索与拓展绿色、环保、系列化、定制化高品质橡胶助剂业务,加快新品市场转化。彤程集团将矢志努力为赛轮金宇集团与整个行业提供品质、技术、价格、服务“四到位”的创新产品,并保证提供的所有产品拥有合法的知识产权。

彤程集团有限公司以“成为在全球范围内具有产业链竞争优势的橡胶轮胎用材料服务商”为目标,立足橡胶轮胎行业,提供特色技术支持服务与解决方案,“定制化”打造相关助剂产品,通过创新实现可持续发展。彤程集团在北京和上海建有两个研发中心。基于自主研发能力,先后在上海、江苏、山东等地建设具有新一代国际标准的生产基地,以推进集团“融会贯通”式一体化全产业链的战略布局,目前已经形成15万t高纯度烷基酚PTBP、POP、烯炔及酚醛树脂的生产能力,服务范围也从轮胎橡胶用化工材料,扩展至汽车材料、通用橡塑等领域。

赛轮集团股份有限公司收购山东金宇实业股份有限公司后,更名为赛轮金宇集团有限公司,在半钢子午线轮胎布局上早已成熟,未来将是国内半钢子午线轮胎时代最有力的引领者之一,2015年将形成4480万条半钢子午线轮胎产能。赛轮金宇集团技术研发中心新址落成并顺利运营,将为赛轮金宇集团成为世界范围内具有影响力的橡胶轮胎企业提供有力技术和质量支持。研发中心注重自身研发能力的培养,并以特性研发、材料研发和产品研发为手段增强企业竞争力。赛轮金宇集团正在筹建中的“赛亚轮胎试验场”已进入项目评审阶段,占地面积约1666500m²(2500亩),计划投资10亿元,旨在建设汽车轮胎法规认证测试道路以及常规性能测试道路,全面满足汽车轮胎产品的研发、检测及认证需求,同时在汽车整车动力、制动等方面提供试验设备、技术和场地支持。

(本刊编辑部 冯涛)