

模量增强剂HMZ对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

翁国文, 杨 慧, 刘琼琼, 王艳秋

(徐州工业职业技术学院 徐州市特种弹性体实验室, 江苏 徐州 221140)

摘要:研究模量增强剂HMZ的掺合温度和用量对天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。结果表明:模量增强剂HMZ具有延迟硫化作用,并能显著改善胶料的硫化平坦性;模量增强剂HMZ适宜的掺合温度为130℃左右;随着模量增强剂HMZ用量增大,NR/BR并用胶的邵尔A型硬度提高,模量增强剂HMZ用量为7份时定伸应力最大;模量增强剂HMZ的适宜用量为2~7份。

关键词:模量增强剂HMZ;天然橡胶;顺丁橡胶;并用胶;定伸应力

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332.6;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)04-33-04

天然橡胶(NR)在通用橡胶中综合性能较优,与顺丁橡胶(BR)并用可弥补其在弹性、耐寒性以及耐磨性等方面的不足。与NR相比,NR/BR并用胶的滞后损失明显改善,生热降低,耐屈挠性能优异,炭黑润湿能力较强,分散能力较好。NR/BR并用胶可填充更多操作油和补强填料,主要用于轮胎胎面胶和减震橡胶制品等。但NR/BR并用胶模量(定伸应力)较低。

提高硫化胶模量和硬度的方法很多,例如添加大量小粒径高结构填料(例如炭黑和白炭黑等),与塑料(例如高苯乙烯和聚乙烯等)共混,增大硫化剂用量,过氧化物硫化体系添加助交联剂TAIC、助交联剂HVA-II、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌等硫化助剂或齐聚酯^[1-3],但这些方法均会对胶料的其他性能造成较大影响。炭黑用量过大,胶料弹性下降,炭黑分散性变差,胶料加工性能下降,加工能耗增大,且制品在使用过程中生热也会升高;硫黄用量增大极易导致胶料喷霜和耐疲劳性能下降;与塑料共混后胶料弹性下降,生热增大^[3]。

橡胶模量增强剂常用于轮胎及橡胶制品胶料中,以改善胶料的加工性能,提高胶料的硬度、模量和强度^[4-11],其混炼操作简便。常用模量增强剂

有苯甲酸、酚醛树脂和混合型模量增强剂等^[3]。本工作主要研究模量增强剂HMZ在NR/BR并用胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SCR5,云南天然橡胶产业股份有限公司产品;BR,牌号9000,北京燕山石化股份有限公司产品;凯孚碳素2400,江苏凯孚碳素科技有限公司产品;模量增强剂HMZ,郑州金山企业集团公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK(S)-160型开放式炼胶(塑)机和QLB-50D/Q型双层电热平板硫化机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;GT-M2000A型无转子硫化仪、AI-7000-GD型高低温拉力试验机、GT-7035型老化试验箱和GT-7042-RE型橡胶弹性测试仪,高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,江苏新真威试验机械有限公司产品。

1.3 试验配方

NR 70, BR 30, 炭黑N330 34, 凯孚碳素2400 39, 氧化锌 4.8, 硬脂酸 1, 环烷油 2, 防老剂 4, 石蜡 1, 硫黄 2, 促进剂 1.15, 模量增强剂HMZ 变量。

作者简介:翁国文(1965—),男,江苏东台人,徐州工业职业技术学院教授,硕士,主要从事橡胶配合技术教学和研究工作。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。一段混炼加料顺序:NR(塑炼)→BR→石蜡、硬脂酸→氧化锌、防老剂→填料、环烷油。

二段混炼加料顺序:一段混炼胶→模量增强剂HMZ→促进剂和硫化剂(常温混合)。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times t_{100}$ 。

1.5 性能测定

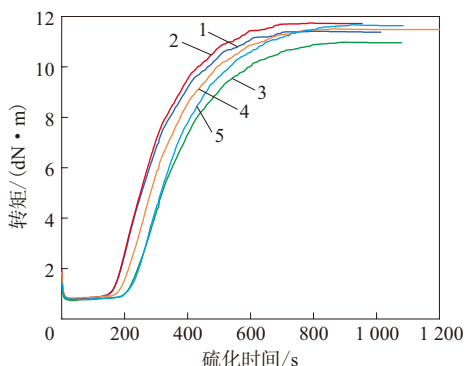
胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 模量增强剂HMZ掺合温度对胶料性能的影响

2.1.1 硫化特性

模量增强剂HMZ(4份)掺合温度对胶料硫化特性(150°C)的影响如图1和表1所示。



掺合温度($^{\circ}\text{C}$): 1—60; 2—80; 3—100; 4—120; 5—130。

图1 在不同模量增强剂HMZ掺合温度下胶料的硫化曲线

表1 模量增强剂HMZ掺合温度对胶料硫化特性的影响

项 目	掺合温度/ $^{\circ}\text{C}$				
	60	80	100	120	130
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.78	0.86	0.94	0.81	0.84
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.83	11.15	11.56	11.54	11.55
t_{10}/min	2.57	2.85	3.05	3.68	3.35
t_{90}/min	6.45	6.88	7.55	7.70	8.43
t_{100}/min	9.80	11.53	11.53	11.93	12.75

从图1和表1可以看出:模量增强剂HMZ掺合温度不同,胶料硫化曲线形状相差不大;随着掺合温度的升高,胶料的 t_{10} 、 t_{90} 和 t_{100} 延长,这说明提高掺合温度对胶料的硫化有延迟作用;在掺合温度

不超过 100°C 时,胶料的 $F_{\max}$ 随着掺合温度的升高而增大,掺合温度超过 100°C 后,胶料的 $F_{\max}$ 基本稳定。

2.1.2 物理性能

模量增强剂HMZ(4份)掺合温度对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 模量增强剂HMZ掺合温度对硫化胶物理性能的影响

项 目	掺合温度/ $^{\circ}\text{C}$				
	60	80	100	120	130
邵尔A型硬度/度	69	69	69	69	69
100%定伸应力/MPa	3.48	3.35	3.47	3.60	3.80
300%定伸应力/MPa	8.42	8.41	8.68	8.86	9.50
拉伸强度/MPa	15.92	15.88	14.34	16.17	16.71
拉断伸长率/%	482	489	484	483	441
拉断永久变形/%	20	20	20	20	20
回弹值/%	53	52	54	54	57
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	32	29	29	31	34

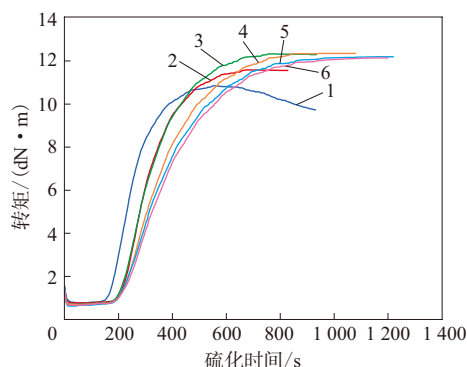
从表2可以看出,模量增强剂HMZ掺合温度对硫化胶的邵尔A型硬度和拉断永久变形无影响;硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和回弹值随着掺合温度的升高呈现上升趋势;硫化胶的拉伸强度和撕裂强度在掺合温度不高于 100°C 时随着掺合温度的升高呈现下降趋势,在掺合温度高于 100°C 时随着掺合温度的升高呈现上升趋势;硫化胶的拉断伸长率随着掺合温度的升高呈现下降趋势。鉴于模量增强剂HMZ在高温(140°C 以上)下挥发性很强,综合考虑认为模量增强剂HMZ的掺合温度在 130°C 左右为宜,采用密炼机混炼为佳。后续试验模量增强剂HMZ的掺合温度均选取 130°C 。

2.2 模量增强剂HMZ用量对胶料性能的影响

2.2.1 硫化特性

模量增强剂HMZ用量对胶料硫化特性的影响如图2所示。

从图2可以看出,模量增强剂HMZ用量不同,胶料的硫化曲线形状有较大差异;随着模量增强剂HMZ用量的增大,胶料的硫化平坦性明显提高;胶料的 t_{10} 、 t_{90} 和 t_{100} 随着模量增强剂HMZ用量的增大而延长,说明模量增强剂HMZ对胶料硫化有延迟作用,且随其用量的增大延迟作用增强;胶料的 $F_{\max}$ 在模量增强剂HMZ用量不超过7份时随着模量增强剂HMZ用量的增大呈现上升趋势,而在



模量增强剂HMZ用量(份): 1—0; 2—2; 3—4; 4—7; 5—9; 6—12。

图2 不同模量增强剂HMZ用量的胶料硫化曲线
模量增强剂HMZ用量大于7份时随着模量增强剂HMZ用量的增大呈现下降趋势,这与硫化胶定伸应力测试结果一致。

2.2.2 物理性能

模量增强剂HMZ用量对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 模量增强剂HMZ用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	模量增强剂HMZ用量/份					
	0	2	4	7	9	12
邵尔A型硬度/度	64	65	69	71	71	73
100%定伸应力/MPa	3.51	3.53	3.91	4.22	4.19	4.18
300%定伸应力/MPa	10.00	10.27	10.35	10.98	10.68	10.48
拉伸强度/MPa	17.96	18.33	17.50	16.62	16.18	15.80
拉伸伸长率/%	454	476	447	419	406	403
拉伸永久变形/%	20	20	20	20	15	15
回弹值/%	60	59	57	55	54	53
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	34	32	29	32	36

从表3可以看出:硫化胶的邵尔A型硬度随着模量增强剂HMZ用量的增大而呈增大趋势,在模量增强剂HMZ用量不超过4份时邵尔A型硬度增幅较大,模量增强剂HMZ用量每增大1份,硫化胶的邵尔A型硬度增大1~2度;在模量增强剂HMZ用量大于4份时硫化胶的邵尔A型硬度增幅较小,模量增强剂HMZ用量每增大1份,硫化胶的邵尔A型硬度增大不足1度。硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力在模量增强剂HMZ用量不超过7份时随着模量增强剂HMZ用量增大呈现上升趋势,在模量增强剂HMZ用量大于7份时随着模量增强剂HMZ用量增大呈现下降趋势,这是由于一方面模量增强剂HMZ中的酚醛树脂形成树脂网络结构,同时该网络与硫化胶的网络结构穿插渗

透、相互作用,生成补充交联键;另一方面模量增强剂HMZ增塑作用明显。硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和回弹值随着模量增强剂HMZ用量增大呈现下降趋势。硫化胶的撕裂强度在模量增强剂HMZ用量不超过7份时随着模量增强剂HMZ用量增大呈现下降趋势,在模量增强剂HMZ用量超过7份时随着模量增强剂HMZ用量增大呈现上升趋势。

3 结论

(1) 在NR/BR并用胶中掺入模量增强剂HMZ和提高掺合温度对胶料硫化具有迟延作用,模量增强剂HMZ可明显改善胶料硫化平坦性。

(2) 在NR/BR并用胶中模量增强剂HMZ适宜的掺合温度为130℃左右。

(3) 随着模量增强剂HMZ用量增大,NR/BR并用胶的邵尔A型硬度提高,定伸应力峰值出现在模量增强剂HMZ用量为7份时。模量增强剂HMZ适宜用量为2~7份。

参考文献:

- [1] 翁国文. 实用橡胶配方技术[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] 刘燕生, 潘革, 赵春平, 等. 橡胶增硬剂——酚醛补强树脂[J]. 轮胎工业, 1996, 16(9): 519-522, 555.
- [3] 王勇. 高硬质NR/BR并用胶的增硬补强体系研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(6): 54-56.
- [4] 朱红, 周伊云. 几种增硬剂在子午线轮胎三角胶芯胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 1992, 39(1): 13-18.
- [5] 魏廷贤, 杨风伟, 余江波. 模量增强剂HMZ在载重轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(1): 36-38.
- [6] 李成民, 郭红波. 模量增强剂HMZ在轮胎胎面胶和缓冲胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(9): 535-538.
- [7] 冯海鹰, 李铁贵, 庞俊. 模量增强剂HMZ在轮胎三角胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2006, 26(5): 283-285.
- [8] 时克刚, 陆秀永, 巩民, 等. 模量增强剂HMZ在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(5): 159-160.
- [9] 刘震, 王振太, 朱之锋. 两种增硬剂在子午线轮胎三角胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2005, 25(11): 665-668.
- [10] 刘恒武, 盖雪峰. 增硬补强剂9010在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2003, 23(5): 283-285.
- [11] 吴学斌, 秦志亮. 粘合增硬剂H在胎圈钢丝胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(11): 670-671.

收稿日期: 2016-11-03

Effect of Modulus Enhancer HMZ on Properties of Natural Rubber/ Butadiene Rubber Blend

WENG Guowen, YANG Hui, LIU Qiongqiong, WANG Yanqiu

(Xuzhou Special Elastomer Laboratory, Xuzhou Vocational College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The effect of modulus enhancer HMZ on the properties of natural rubber (NR) /butadiene rubber (BR) blend was studied. The results showed that the addition of modulus enhancer HMZ could delay vulcanization and improve the vulcanization plateau of the blend. The preferred blending temperature of modulus enhancer HMZ was about 130 °C. When the addition level of modulus enhancer HMZ increased, the Shore A hardness of NR/BR blend increased, and the tensile modulus reached the highest value when the addition level of modulus enhancer HMZ was 7 phr. The preferred addition level of modulus enhancer HMZ was 2~7 phr.

Key words: modulus enhancer HMZ; natural rubber; butadiene rubber; blend; tensile modulus

2016年我国橡胶进出口概况

中图分类号:TQ33;F75 文献标志码:D

据中国海关统计,2016年我国橡胶进出口情况如下。

1 天然橡胶

我国天然橡胶(不包括胶乳,下同)总进口量为207.65万t,同比降低11.98%。其中,烟胶片进口量为20.49万t,同比降低19.87%;技术分类天然橡胶(TSNR)进口量为165.78万t,同比降低16.09%;其他初级形状天然橡胶进口量为21.38万t,同比增长67.29%。

我国天然橡胶总出口量为1.46万t,同比增长224.44%。其中,烟胶片出口量为0.47万t,同比增长46.87%;TSNR出口量为0.95万t,同比增长1 087.50%;其他初级形状天然橡胶出口量为0.04万t,同比降低20.00%。

2 合成橡胶

八大合成橡胶胶种总进口量为135.40万t,同比增长3.83%。其中,丁苯橡胶进口量为40.98万t,同比增长10.91%;丁基橡胶进口量为27.39万t,同比增长10.04%;乙丙橡胶进口量为23.96万t,同比降低9.52%;聚丁二烯橡胶进口量为22.36万t,同比降低3.20%;丁腈橡胶进口量为8.79万t,同比增长6.54%;异戊二烯橡胶进口量为4.14万t,同比增长62.35%;氯丁橡胶进口量为1.78万t,同比增长0.56%;丁苯热塑性弹性体进口量为6.00万t,同比

降低6.40%。

八大合成橡胶胶种总出口量为11.93万t,同比增长3.92%。其中,丁苯橡胶出口量为3.96万t,同比降低11.61%;丁基橡胶出口量为1.41万t,同比降低18.02%;乙丙橡胶出口量为1.27万t,同比增长144.23%;聚丁二烯橡胶出口量为2.39万t,同比增长7.66%;丁腈橡胶出口量为0.76万t,同比增长10.14%;异戊二烯橡胶出口量为0.19万t,同比增长216.67%;氯丁橡胶出口量为0.17万t,同比降低5.55%;丁苯热塑性弹性体出口量为1.77万t,同比增长9.94%。

3 复合橡胶

复合橡胶总进口量为15.94万t,同比降低84.23%。其中,与炭黑等混合的未硫化复合橡胶进口量为11.68万t,同比降低38.78%;其他未硫化的复合橡胶板、片、带进口量为1.94万t,同比降低96.16%;其他未硫化的初级形状复合橡胶进口量为1.98万t,同比降低93.66%;未硫化的复合橡胶溶液及分散体进口量为0.35万t,同比增长16.67%。

复合橡胶总出口量为2.02万t,同比降低84.23%。其中,与炭黑等混合的未硫化复合橡胶出口量为0.78万t,同比降低49.35%;其他未硫化的复合橡胶板、片、带出口量为1.16万t,同比降低46.79%;其他未硫化的初级形状复合橡胶出口量为0.05万t,同比降低61.54%;未硫化的复合橡胶溶液及分散体出口量为0.03万t,同比增长50.00%。

(崔小明)