

不同过氧化物交联体系对 SBR/POE 共混硫化胶性能的影响

代欣, 刘长顺, 郝良赐, 邓涛*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室,
山东 青岛 266042)

摘要: 本实验考察了不同种类的过氧化物硫化体系对 SBR/POE 共混胶性能的影响。研究发现, DCP 硫化体系的回弹性能优异; 3M 硫化体系的硫化速度快, 耐老化性能良好, 但交联程度最低; 双 2-5 硫化速度过慢, 耐磨性好; BIPB 硫化体系的交联程度最高, 力学性能优异。

关键词: 丁苯橡胶; 乙烯-辛烯共聚物; 过氧化物; 硫化体系; 力学性能

中图分类号: TQ330.67

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)01-0057-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.01.012

丁苯橡胶 (SBR) 具有较良好的高温耐磨性、抗湿滑性以及耐老化性能, 可在输送带的覆盖胶、输水胶管、轿车胎等工业制品中广泛应用。但由于 SBR 中丁二烯多为反式结构, 结构不规整, 同时, 苯乙烯单元中的苯环空间位阻较大, 因而滞后损失大, 弹性低。乙烯-辛烯共聚物 (POE) 的相对分子质量分布窄、弹性好, 分子中的乙烯段是结晶相, 因此, POE 不仅力学性能好而且具有热塑性^[1], 同时辛烯长侧链还赋予其良好的耐屈挠疲劳性。将 SBR 与 POE 进行共混, 可获得一种具有良好综合性能的聚合物共混材料。

丁苯橡胶是一种不饱和和非极性碳链橡胶, 采用过氧化物硫化形成的网络结构是碳碳键, 有很高的键能, 非常稳定, 具有优越的耐高温老化性能, 但也存在焦烧安全性低的问题^[2]。而 POE 为饱和的分子链, 不能采用常用的硫黄硫化体系, 一般采用过氧化物硫化。在过氧化物硫化体系中, 使用最多的硫化剂是过氧化二异丙苯 (DCP), 其价格低廉, 硫化效果好, 但在硫化中会产生难闻气味的乙酰基苯。1, 1-二叔丁基过氧基-3, 3, 5-三甲基环己烷 (3M) 硫化速度快, 压缩永久变形小, 可用于要求无毒制品方面。双叔丁基过氧异丙基苯 (BIPB) 和 2, 5-二甲基-双(叔丁基过氧基)己烷 (双 2-5), 不会产生刺激性气味, 并且它们活性氧自由基含量高, 具有良好的硫化效果^[3]。

本文分别以 DCP、BIPB、3M 和双 2-5 为硫化

剂, 制备了四种不同硫化体系的 SBR/POE 共混硫化胶, 重点研究以上不同硫化体系对 SBR/POE 共混胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原材料

SBR 1502, 中国石化; POE 8150, 美国杜邦陶氏化学; 炭黑 N330, 天津卡博特公司提供; 其他配合剂均为常用工业品。

1.2 实验配方

表 1 实验配方

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
DCP/份	1.5	0	0	0
3M/份	0	1.5	0	0
双 2-5/份	0	0	1.5	0
BIPB/份	0	0	0	1.5

实验配方见表 1, 其余配合剂均相同 (单位: 份): SBR 1502 70、POE 8150 30、再生胶 30、炭黑 N220 20、炭黑 N330 30、SG-6 20、氢钙 25、C5 树脂 12、硬脂酸 2、ZnO 5、微晶蜡 1、TAIC 1、防老剂 RD 2。

作者简介: 代欣 (2000-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性方面的研究。

收稿日期: 2023-04-10

1.3 试样制备

用电子天平按实验配方准确称各种原材料。将 SBR、POE 和再生胶在开炼机上进行均匀混合,加入转速为 30 r/min 的密炼机中,待稳定再依次加入氢钙、C5 树脂、硬脂酸、ZnO 和微晶蜡,分批加入 SG-6 和炭黑,充分混合均匀后排胶,并将其裁剪成 4 份,转移至开炼机上进行操作。调整开炼机的辊距,将裁剪好的母炼胶放入开炼机,待包辊后,加入 1[#] 至 4[#] 配方硫化剂和促进剂,混合均匀后打三角包 5 次,然后下片,停放 16 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 °C ×10 MPa (2[#])、170 °C ×10 MPa (1[#]、3[#]、4[#])。

1.4 分析与测试

硫化性能:采用台湾高铁有限公司生产的型号为 GT-M2000-A 的无转子硫化仪按 GB/T 16584—1996 进行测试,硫化条件见上。

力学性能:拉伸性能采用台湾高铁有限公司生产的 I-7000S 型号的电子拉力试验机按照 GB/T 528—2008 进行测试,拉伸速度为 500 mm/min,测试温度为室温。

耐老化性能:热氧老化条件为 120 °C ×72 h。

磨耗性能:采用邵坡尔磨耗测试方法(负荷为 10 N)。

回弹性能:采用台湾高铁检测仪器有限公司生产的 GTC-5031-HS 型冲击弹性试验机,按照 GB/T 6670—2008 测试回弹性。

2 结果与讨论

2.1 硫化性能

各硫化体系硫化特性参数见表 2,通过对比 1[#]~4[#] 配方的硫化特性数据可知,4[#]BIPB 胶料的转矩差值 ($M_H - M_L$) 是最大的。利用最高与最低转矩差值来判断交联密度的大小,可发现,BIPB 在这四种硫化剂中,能使共混胶硫化程度高,交联密度大。这是因为在热的作用下,过氧化物会分解产生具有高活性的烷氧基自由基,并由此引发橡胶基体中的交联反应。1 mol 的 BIPB、3M 和双 2~5 完全分解可以生成 4 mol 的烷氧基自由基,而 DCP 完全分解只能产生 2 mol 烷氧基自由基。然而双 2~5 具有挥发性,可能造成制品的交联密度不稳定。3M 的硫化效率不高,导致其交联密度没有比采用 BIPB 作为硫化剂的大。

对比工艺正硫化时间 (t_{90}) 可知,2[#]3M 的时间最短,

3[#] 双 2~5 的时间最长,说明使用 3M 的胶料的硫化速度最快,使用双 2~5 的硫化速度最慢。结合焦烧时间 (t_{10}) 来看,2[#]3M 的时间最短,硫化胶的加工安全性不高,3[#] 双 2~5 时间最长,有着良好的加工安全性。

表 2 硫化特性参数

试样编号	$M_H / (dN \cdot m)$	$M_L / (dN \cdot m)$	$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	$t_{10} / (min:s)$	$t_{90} / (min:s)$
1 [#]	11.01	2.48	8.53	0:32	5:20
2 [#]	9.37	2.75	6.62	0:32	4:28
3 [#]	13.87	2.57	11.30	0:44	10:10
4 [#]	14.48	2.60	11.88	0:40	8:12

2.2 力学性能

由表 3 可知,3[#] 双 2~5 和 4[#]BIPB 硫化胶的拉断强度偏大,且硬度、扯断伸长率、定伸应力和扯断永久变形相近。2[#]3M 硫化胶的定伸应力最小,扯断伸长率最大,说明其交联程度最低,弹性模量最小。1[#]DCP 扯断伸长率和扯断永久变形与 2[#]3M 接近,与 3[#] 双 2~5 和 4[#]BIPB 硫化胶相比偏大,这是因为在外力的作用下,交联密度小的胶料,分子链段的运动和分子链间的滑移会更容易发生,扯断伸长率和扯断永久变形大。4[#]BIPB 的撕裂强度是四个胶料中最大的,因为其交联程度高,交联网络完善,而撕裂裂口一般选择内部结构较弱的路线进行,即采用 BIPB 硫化的 SBR/POE 共混胶的网络均匀,抵抗破坏的能力大,抗撕裂强度大。

表 3 不同过氧化物硫化体系下的 SBR/POE 的力学性能

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硬度 / 邵 A	77	75	80	80
拉断强度 / MPa	10.5	9.0	11.2	12.1
扯断伸长率 / %	535	546	485	464
50% 定伸应力 / MPa	1.8	1.8	1.9	2.2
100% 定伸应力 / MPa	2.6	2.4	2.8	3.1
200% 定伸应力 / MPa	4.5	4.0	5.0	5.8
300% 定伸应力 / MPa	6.5	5.7	7.5	8.5
扯断永久变形 / %	60	65	45	40
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	45.7	43.1	44.2	50.6

由图 1 可知,4[#]BIPB 的曲线是斜率最大的,即拉断强度最大,这是因为适当的交联密度的增加有助于分子链的定向排列,有效链数量增加,在断裂前每一有效链可以均匀承受负荷,拉断强度增加^[4]。同理,1[#]~3[#] 随着交联程度的增加,曲线斜率逐渐增大,拉断强度随之增加。

2.3 回弹性能

橡胶回弹性是橡胶受力变形中可恢复的弹性变形大小的一种表征手段。如图 2 所示,1[#]DCP 和 3[#] 双 2~5 的回弹性较好,4[#]BIPB 的回弹性较差。弹性体的回弹性和分子内链段的构象数有关,构象数越多,回弹

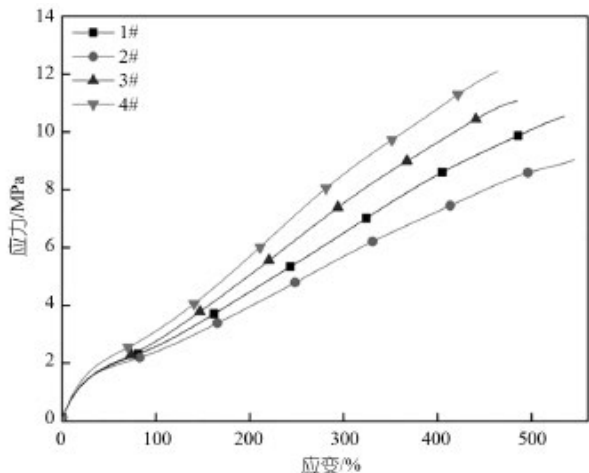


图1 不同过氧化物硫化 SBR/POE 的应力 - 应变关系曲线
性越大^[5]。由于 4#BIPB 的交联密度最大, 大量交联点的存在使其构象数减少, 因而回弹性降低。

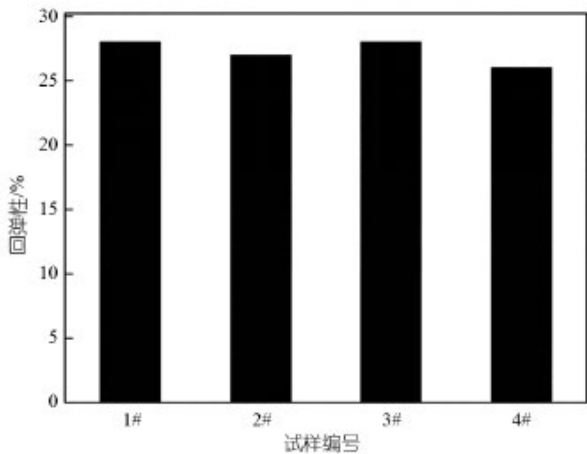


图2 不同过氧化物体系对 SBR/POE 回弹性的影响

2.4 磨耗性能

图3为 SBR/POE 在不同过氧化物硫化体系下耐磨性的比较, 由图可知, 2#3M 硫化胶的磨耗体积最大, 耐磨性最差, 1#DCP、3#双 2~5 和 4#BIPB 硫化胶的耐磨性相近, 比 2#3M 耐磨性好。

2.5 热氧老化前后性能对比

将 4 种不同的 SBR/POE 试样在 120 °C ×72 h 的条件下进行热氧老化, 老化后的力学性能如表 4 所示。老化后胶料的硬度和定伸应力都有所增加, 拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率和扯断永久变形有所下降, 这说明 SBR/POE 共混胶在热氧老化中交联密度有进一步增加, 硬度和定伸应力增大, 但交联密度过大, 分子间物理交联点增多, 导致网络不均匀, 并在微观结构中产生缺陷和应力集中点, 因而胶料老化后在外力的作用下更容易发生断裂, 即老化后的拉伸强度和撕

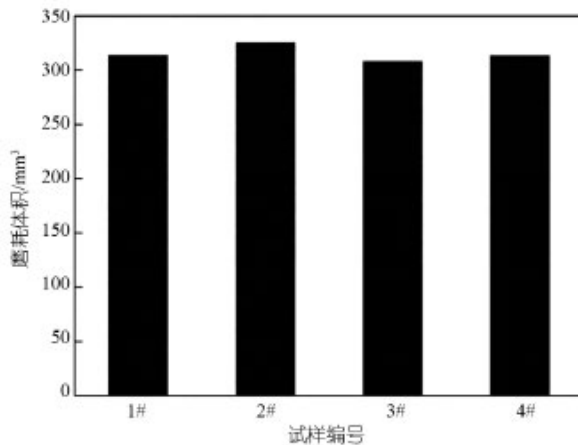


图3 不同过氧化物体系对 SBR/POE 的耐磨性能的影响

裂强度较小。同时, 交联密度过大会导致分子链间的活动能力降低, 分子网络的不可逆形变减小, 所以 SBR/POE 共混胶的扯断伸长率和扯断永久变形变小。

表 4 老化后的 SBR/POE 的力学性能

编号	1#	2#	3#	4#
硬度 / 邵 A	81	79	84	85
拉伸强度 / MPa	8.6	8.1	9.2	10.3
扯断伸长率 / %	321	413	293	235
50% 定伸应力 / MPa	3.2	3.1	3.7	4.6
100% 定伸应力 / MPa	4.6	4.2	5.2	6.6
200% 定伸应力 / MPa	6.9	5.9	7.6	9.8
300% 定伸应力 / MPa	8.5	7.2	-	-
扯断永久变形 / %	40	52	38	34
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	36.4	34.2	37.5	41.8

由图 4~7 可知; 由 SBR/POE 硫化胶的老化前后拉伸曲线可知, 2#3M 老化前后拉伸强度变化最小, 即采用 3M 作为硫化剂的胶料耐老化性能优异。4#BIPB 老化前后拉伸强度变化大, 与 DCP、3M 和双 2~5 作为硫化剂相比, 耐老化性较差。

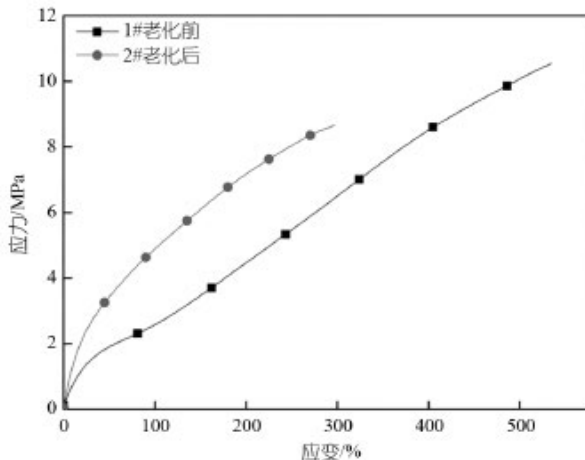


图4 1# 老化前后的应力 - 应变关系曲线

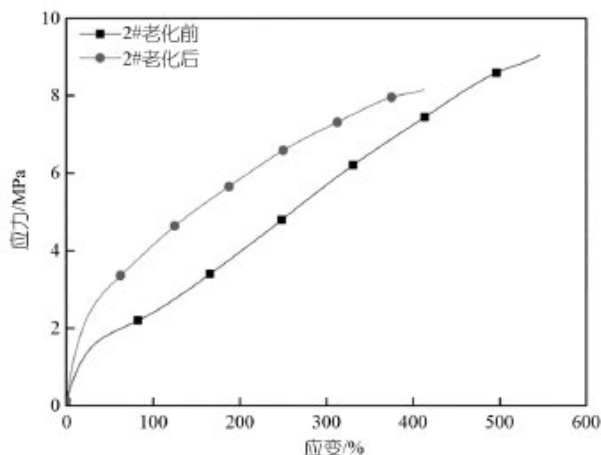


图5 2# 老化前后的应力 - 应变关系曲线

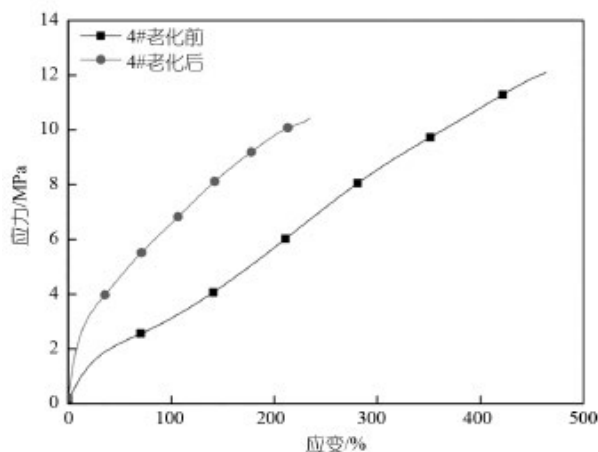


图7 4# 老化前后的应力 - 应变关系曲线

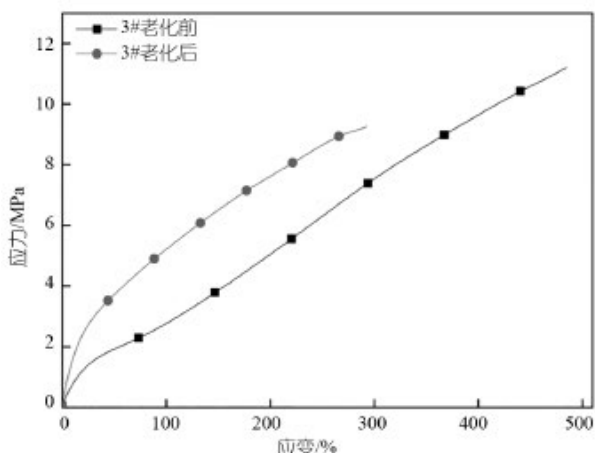


图6 3# 老化前后的应力 - 应变关系曲线

3 结论

(1) DCP 硫化体系的硫化速度较快, 回弹性能优异, 但由于其可分解的高活性烷氧基自由基少, 导致交联程度不高; 3M 硫化体系的硫化速度极快, 但硫化效率低, 交联程度最低, 耐老化性能好; 双 2~5 硫

化体系交联程度较高, 但硫化速度过慢; BIPB 硫化体系的力学性能优异, 耐老化性能较差。

(2) 采用 BIPB 过氧化物交联体系硫化 SBR/POE 共混胶的综合性能好, 即使耐老化性能比 3M 硫化体系的差, 但老化前后的力学性能是四种过氧化物硫化体系中最好的。

参考文献:

- [1] 徐灵明. POE/PP 热塑性弹性体的动态硫化特性研究 [D]. 青岛科技大学, 2015.
- [2] J Kružalák, A Kvasničáková, E Medlenová, et al. Application of Peroxide Curing Systems in Cross-Linking of Rubber Magnets Based on NBR and Barium Ferrite[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019:1-10.
- [3] 方文超. 过氧化物硫化体系对 CM 的硫化特性研究 [D]. 安徽: 合肥工业大学, 2016.
- [4] 韩笑, 邓涛. DCP 用量对 MPU/PAM/CM 共混胶性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47(17):16-18.
- [5] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体回弹性能的影响因素 [J]. 弹性体, 2017, 27(2):66-73.

The effect of different peroxide crosslinking systems on the properties of SBR/POE blended vulcanizates

Dai Xin, Liu Changshun, Hao Liangci, Deng Tao*

(Qingdao University of Science and Technology, Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: This experiment investigated the effect of different types of peroxide vulcanization systems on the properties of SBR/POE blend rubber. Research has found that the rebound performance of DCP vulcanization system is excellent; The 3M vulcanization system has a fast vulcanization speed and good aging resistance, but the degree of crosslinking is the lowest; Double 2-5 vulcanization speed is too slow and has

good wear resistance; The BIPB vulcanization system has the highest degree of crosslinking and excellent mechanical properties.

Key words: butadiene styrene rubber; ethylene octene copolymer; peroxides; sulfurization system; mechanical property

(R-03)

总投资近 9 亿 600 万条半钢子午线轮胎项目迎来新进展

The 6 million semi steel radial tire project with 900 million investment has made new progress

11 月 30 日晚间，通用股份发布公告称，近日，公司收到无锡市锡山区东港镇行政审批局批复的《江苏省投资项目备案证》，对公司“600 万条半钢子午线轮胎技改项目”予以备案。

11 月 10 日，通用股份曾公告称，为进一步优化产业结构布局，满足国内外市场需求，公司拟对无锡基地现有部分全钢胎产能进行技改，投资 8.81 亿元建设 600 万条半钢子午线轮胎技改项目。

公告显示，本次技改项目建设地点为江苏省无锡市锡山区东港工业园，项目建设期为 18 个月。经测算，该项目建成后，预计新增年均营业收入 10.31 亿元，年平均净利润 0.95 亿元，项目税后财务内部收益率为 13.59%，项目税后投资回收期 7.67 年。

摘编自“聚胶”

强强联合 印度炭黑进入北美市场

Strong alliance! Indian carbon black enters the North American market

据外媒报道：印度炭黑生产商，埃普塞隆炭黑公司正式指定菲尼克斯化学品公司为其在美国和加拿大地区的炭黑分销商。

埃普塞隆炭黑公司始创于 2020 年，是位于印度孟买的 JSW 集团旗下的子公司，主要生产和经营煤焦油衍生品和炭黑产品，目前的炭黑产能约为 11.5 万 t。

菲尼克斯化学品公司，总部设在美国新泽西州东布伦瑞克市，是一家专门分销炭黑的化学品经销公司，拥有 60 多年的历史，在满足各种行业炭黑用户的特定需求方面有着丰富的经验，并对客户的需求有着深刻的理解。

菲尼克斯公司总裁马里索尔·德·捷瑟斯表示：“我们非常荣幸，能够代表一家独一无二而充满活力的公司，为轮胎、工业橡胶制品和特种应用领域广泛地提供高质量炭黑产品。我们很高兴，能把埃普塞隆炭黑公司的产品带到美国和加拿大。埃普塞隆的系列产品，再加上与菲尼克斯公司的合作伙伴关系，为炭黑用户创造了强大的价值链。鉴于目前炭黑的供应受限，我们很高兴为美国和加拿大地区的炭黑用户找到一家新的货源。埃普塞隆公司凭借其独特的综合业务能力和高质量的炭黑产品系列，处于支持美国和加拿大炭黑市场的理想位置。”

摘编自“中橡协炭黑分会”

(R-03)

