

印刷胶辊用 CR/S 并用胶的耐屈挠疲劳性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.02.001

赖登旺¹ 李玉华¹
张志广² 王进²

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 株洲时代新材料科技股份
有限公司
湖南 株洲 412007

摘要: 因印刷胶辊抗疲劳性能亟待提高, 对比研究了印刷胶辊用 CR (氯丁橡胶) 与 CR/S (氯丁橡胶/烯烃化合物) 并用胶的屈挠疲劳性能, 以及配方因素对 CR/S 并用硫化胶屈挠疲劳性能的影响。研究表明, 牌号为 PS40A 的氯丁橡胶与 S 并用的硫化胶屈挠疲劳性能最佳; 所选不同硫化体系胶料的屈挠疲劳性能由高到低依次为: 硫载体硫化体系、EV (有效硫化体系)、SEV (半有效硫化体系)、CV (传统硫化体系); 在满足硬度要求的前提下, 随着炭黑粒径的增大, 并用硫化胶的屈挠疲劳性能呈增高的趋势; 防老剂并用体系中, BLE (9, 9-二甲基吡啶)/4010NA (N-异丙基-N'-苯基对苯二胺) 并用胶与 4010NA/ODA (4, 4'-二辛基二苯胺) 并用胶的屈挠疲劳性能最好, BLE/4010NA 并用体系加入抗疲劳剂 M66 后, 硫化胶不出现龟裂的屈挠疲劳次数明显高于前者。

关键词: 氯丁橡胶; 烯烃化合物; 屈挠疲劳性能; 硫化体系; 补强体系; 防护体系

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2020)02-0001-05

引文格式: 赖登旺, 李玉华, 张志广, 等. 印刷胶辊用 CR/S 并用胶的耐屈挠疲劳性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(2): 1-5.

1 研究背景

常用印刷胶辊有天然胶辊、丁腈胶辊、氯丁胶辊等。天然胶辊拥有优异的回弹性、力学强度, 以及较好的耐碱性, 一般用于印刷、纺织、造纸、包装等设备中。丁腈胶辊具有优良的耐油性、耐磨性、耐老化性, 以及较好的耐热性, 常用于印刷、印染、化纤、造纸、包装、塑料加工等设备, 以及其它接触油及脂肪烃类溶剂的场合。氯丁胶辊因其优良的抗磨性、耐火性、耐老化性, 以及较好的耐热、耐油和耐酸碱性, 常用于印制板腐蚀机、印刷机、普通涂布机等设备。但因上述印刷设备严苛的工况条件对氯丁胶辊的疲

劳性能提出了更高的要求, 印刷用胶辊的疲劳性能亟待提高。

硫化胶的屈挠疲劳性能是影响产品质量和动态条件下制品使用性能的决定因素之一。在静态使用过程中, 硫化胶会因蠕变、应力松弛和永久变形的积累而产生变化, 从而导致其性能下降, 动态条件下此种情况更甚^[1]。橡胶的这种疲劳老化过程, 不单纯是力学疲劳老化, 往往也伴随有热疲劳破坏^[2-4]。疲劳老化过程大体上分为 3 个阶段: 第一阶段是橡胶受力后交联密度降低阶段; 第二阶段是交联构造缓慢变化直到橡胶表面发生细微裂纹阶段, 这是疲劳现象最重要的阶段; 第三阶段是从裂纹出现到发生断裂的阶段。

收稿日期: 2019-11-22

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目 (17B070)

作者简介: 赖登旺 (1984-), 男, 浙江苍南人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事聚合物基纳米复合材料的教学与研究,
E-mail: laidengwang@hut.edu.cn

另外疲劳寿命与橡胶的结晶有关,因此具有结晶特性的橡胶有利于产品的疲劳性能^[5]。新型釜内合金S(烯炔化合物)的出现,可显著提高橡胶材料的动态性能。氯丁橡胶是自补强性橡胶,具有优异的耐动态疲劳性能^[6-9],但是随着印刷和包装领域应用环境的日益严苛和应用技术的迅速升级,氯丁橡胶难以满足以上领域对耐动态疲劳性能的要求,急需改进和提高。本文以印刷用氯丁胶辊为研究对象,选用氯丁橡胶和S作为基础材料,从生胶体系、硫化体系、补强体系、防护体系等方面系统探讨氯丁橡胶/烯炔化合物(CR/S)并用胶的屈挠疲劳特性。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

氯丁橡胶(CR),日本三井化学公司;釜内合金S,实验室合成;抗疲劳助剂M66,上海华仲荣工贸有限公司;其余所有配合剂均为市售工业级产品。

2.2 基本配方

试验基本配方如下所示:

配方1 氯丁橡胶(PS40A),100;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;防老剂,1;炭黑,40;软化剂,2;氧化锌,5;硫化剂和促进剂,5.5。

配方2 氯丁橡胶(PS40A),90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;防老剂,1;炭黑,40;软化剂,2;氧化锌,5;硫化剂和促进剂,5.5。

配方3 氯丁橡胶(PS40A,S40V,DCR-30,M-40,ES-70),90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;防老剂,1;炭黑,40;软化剂,2;氧化锌,5;硫化剂和促进剂5.5。

配方4 氯丁橡胶(PS40A),90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;防老剂,1;炭黑,40;软化剂2;氧化锌,5;硫磺/促进剂(CV 2.5/0.5,SEV 1.5/1.5,EV 0.5/3,硫载体3)。

配方5 氯丁橡胶(PS40A),90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;防老剂,1;软化剂,2;氧化锌,5;硫载体,3;炭黑(N234,15;N330,20;N550,20;N774,30)

配方6 氯丁橡胶(PS40A),90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;炭黑,40;软化剂,2;氧化锌,5;硫载体,3;防老剂(BLE/4010NA 2/2,BLE/ODA 2/2,BLE/RD 2/2,4010NA/ODA 2/2,4010NA/RD 2/2,ODA/RD 2/2,BLE/4010NA/

M66 2/2/0.5)。

2.3 试样制备

首先将生胶在开炼机上混炼均匀,然后加入硬脂酸、氧化镁、防老剂及其他助剂,左右割胶各3次;接着加入炭黑,左右割胶将炭黑全部混入橡胶;最后加入硫化剂和促进剂,薄通3次后下片。混炼胶停放16h后,在平板硫化机上硫化,得橡胶待检试样。

2.4 测试与表征

采用METTLER TOLEDO公司的DSC1专业型差示扫描量热仪对试样进行DSC检测:首先以10℃/min的速率从室温升高到100℃,恒温3min,然后以3℃/min的速率降温至-50℃,恒温3min,之后以10℃/min的速率将温度再升高到100℃。

采用江都市新真威试验机械有限责任公司生产的WPL-100型橡胶疲劳试验机,按照GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》,进行橡胶试样的屈挠疲劳试验。

3 结果与分析

3.1 CR与CR/S的屈挠疲劳性能

通过对比配方1,2制备的CR与CR/S并用胶的屈挠疲劳性能如图1所示。从图1可以看出,CR/S并用胶的屈挠疲劳性能远优于CR。经分析认为,两者之间的差异是由S的结晶所引起。

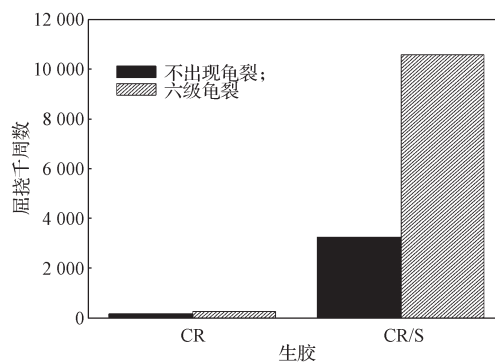


图1 CR与CR/S(配方1,2)的屈挠疲劳性能

Fig. 1 Flex fatigue resistance performance of CR and CR/S (formulation 1, 2)

再利用S的DSC曲线(见图2)分析S对屈挠疲劳性能的影响。从图2可以看出,S的结晶熔融焓为45.19 J/g,其晶体的存在能够承受大的应力,阻止裂纹的产生与发展,延缓并用硫化胶的屈挠破坏,因此CR/S的屈挠疲劳性能比CR优越。

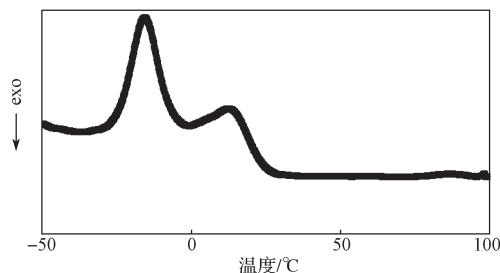


图 2 S 的 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curve of S

3.2 生胶的选择

配方 3 中所选 5 种常用氯丁橡胶分别与 S 制备并用胶, 其屈挠疲劳性能对比图如图 3 所示。

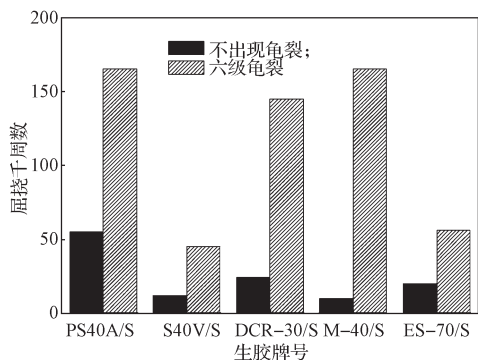


图 3 不同牌号 CR 与 S 并用胶 (配方 3) 的屈挠疲劳性能

Fig. 3 Flex fatigue resistance performance of different brands CR/S (formulation 3)

从图 3 可以看出, PS40A/S 并用胶的屈挠疲劳性能优于其他牌号氯丁胶/S 并用胶。经分析认为: 这源于氯丁橡胶本身的结构, PS40A 为硫磺调节型氯丁橡胶, 其结构中主链含有多硫键, 柔顺性好, 在外力作用下容易发生变形, 使得分子链段易于取向, 在反复变形的应力作用下提高了硫化胶抵抗应力集中的能力, 从而提高了硫化胶的屈挠疲劳性能。其余 4 种氯丁橡胶为硫醇调节型, 结构中主链不含硫键, 相较于主链中含有多硫键的 PS40A 来说, 这些氯丁橡胶主链中的 C—C 键能高, 键短且刚性较大, 柔顺性差, 链段不易进行取向, 抵抗应力集中的能力较弱, 若交联键断裂, 则应力更加集中, 硫化胶易于出现裂纹, 导致其屈挠疲劳性能逊于硫磺调节型氯丁橡胶。因此, 选取 PS40A/S 并用胶作为系统试验的生胶。

3.3 硫化体系

配方 4 中采用不同硫化体系制备 CR/S 并用胶, 其屈挠疲劳特性如图 4 所示。从图 4 可以看出, 不同硫化体系的胶料其屈挠疲劳性能由优到劣依次

为: 硫载体、EV、SEV、CV。究其原因, 首先根据 CV、SEV、EV 以及硫载体硫化体系反应机理可知, S 相中单硫键的比例由高到低依次为硫载体、EV、SEV、CV, 而单硫键键能较大, 键长较短, 使得分子链之间的作用力较大, S 分子链段处于一个适合形成晶体的范围, 易于形成晶体; 其次, 在屈挠过程中, CR/S 并用硫化胶中可能存在晶体形成与破坏之间的相互转化, 从而吸收转移能量, 降低了对并用胶的破坏作用, 提高了其屈挠疲劳性能, 而单硫键的存在最利于 S 晶体的形成; 再次, CR 分子链中的不饱和双键在一定程度上也可用硫磺进行交联^[10], 从而限制了 CR 分子链的活动性。与其他硫化体系相比, 虽然 CV 体系中多硫键使得并用胶分子链抵抗应力集中的能力最高, 屈挠疲劳性能最佳, 但是较多的交联点对并用胶的结晶破坏程度也最高, 从而对屈挠疲劳性能的损害程度也最大。以上 3 方面作用使得 4 种硫化体系胶料的屈挠疲劳性能呈现出图 4 中的变化趋势。

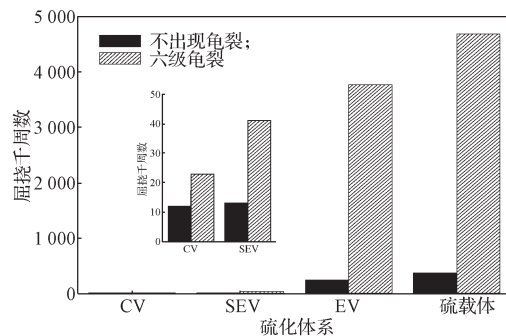


图 4 不同硫化体系胶料 (配方 4) 的屈挠疲劳性能

Fig. 4 Flex fatigue resistance performance of different curing system vulcanizates (formulation 4)

3.4 补强体系

配方 5 中选用不同类型的炭黑, 分析其对 CR/S 并用胶屈挠疲劳性能的影响, 如图 5 所示。

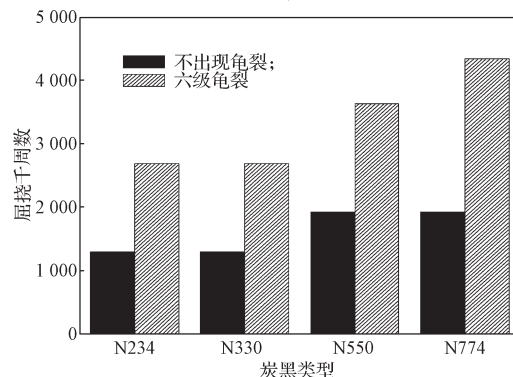


图 5 炭黑类型对胶料 (配方 5) 屈挠疲劳性能的影响

Fig. 5 Effects of carbon black type on the flex fatigue resistance performance (formulation 5)

从图5可以看出,随着炭黑粒径的增大,并用胶的屈挠疲劳性能呈提高的趋势。分析认为,一方面,在胶料硬度满足要求的范围内,炭黑粒径越大,则用量越大,其对CR/S并用胶的稀释作用越强,缓解了橡胶分子弹性胶团的缠结程度,使得橡胶分子链之间的相互作用力减小,微布朗运动性增强^[3],分子链段易于排列到晶格中形成结晶。另一方面,炭黑粒径大,则比表面积小,导致炭黑与CR/S并用胶的界面面积小,因此产生的结合胶相对减少,物理键相对减少;在疲劳过程中,橡胶大分子链沿着炭黑表面滑动其结构变化程度较低,一定程度上减小了橡胶分子链所受的限制作用;受到外力时,应力分散均匀,整个体系的自由体积不易减少,缓解了应力集中,从而相对降低了炭黑对并用胶结晶性的破坏程度,使得大粒径炭黑补强胶料的屈挠疲劳性能较为优越。此外,橡胶与炭黑之间的滑动摩擦产生滞后损失,能够消耗一部分外力功转化为热量,从而保护橡胶不受破坏。炭黑N774填充胶料的应力软化效应最为明显,胶料滞后损失最多,同时胶料在往复形变过程中,N774炭黑网络构造被反复切断和再生^[2],转移能量较多,因此其耐屈挠疲劳性能最佳。

3.5 防护体系

配方6中选用不同的防护体系,其对并用胶胶料屈挠疲劳性能的影响如图6所示。

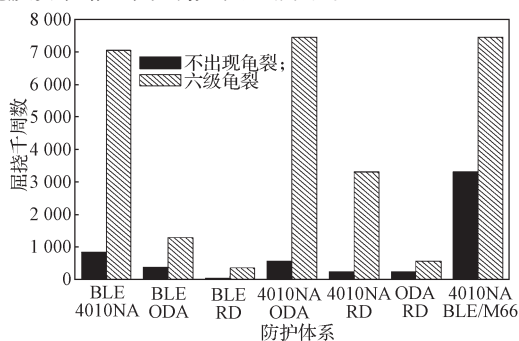


图6 防护体系对胶料(配方6)屈挠疲劳性能的影响

Fig. 6 Effects of antioxidant system on the flex fatigue resistance performance (formulation 6)

从图6可以看出,对于不加抗疲劳剂(M66)的试样,BLE/4010NA并用体系与4010NA/ODA并用体系试样的屈挠疲劳性能最好。分析认为,硫化胶的疲劳破坏发生在局部表面,加入能在硫化网络内迅速迁移的防老剂,对硫化胶的长时间疲劳可起到有效的防护作用^[3],而4010NA在胶料中易迁移,因此抗屈挠龟裂性能尤为突出;BLE在胶料中溶解度

大、易分散,防护硫化胶屈挠疲劳时生热低,作用优良;ODA对屈挠裂口有一定的防护作用,而RD对橡胶屈挠疲劳的防护效果不明显^[1]。由此可见,BLE/4010NA并用体系与4010NA/ODA并用体系对屈挠疲劳性能防护效果最佳。

将BLE/4010NA并用体系与BLE/4010NA/M66并用体系胶料的屈挠疲劳性能进行对比可以发现,加入抗疲劳剂M66后,硫化胶不出现龟裂的屈挠疲劳次数明显高于前者,而其六级龟裂屈挠疲劳次数也较前者有所提高。

4 结论

综上所述,可得如下结论:

- 1) 所选不同硫化体系胶料的屈挠疲劳性能由优到劣依次为:硫载体、EV、SEV、CV。
- 2) 在满足硬度要求的前提下,随着炭黑粒径的增大,并用胶的屈挠疲劳性能呈增强的趋势。
- 3) 防老剂并用体系中,BLE/4010NA并用胶与4010NA/ODA并用胶的屈挠疲劳性能最好,BLE/4010NA并用体系加入抗疲劳剂M66后,硫化胶不出现龟裂的屈挠疲劳次数明显高于前者。

根据以上研究结果,采用配方:氯丁橡胶PS40A,90;釜内合金S,10;硬脂酸,0.5;氧化镁,4;炭黑N774,40;软化剂,2;氧化锌,5;硫载体,3;防老剂BLE/4010NA/M66,2/2/0.5制备的印刷胶辊,比市售印刷胶辊疲劳寿命可提高2~3倍。

参考文献:

- [1] GALLEGO J, RODRÍGUEZ-ALLOZA A M, GIULIANI F. Black Curves and Creep Behaviour of Crumb Rubber Modified Binders Containing Warm Mix Asphalt Additives[J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2016, 20(3): 389-403.
- [2] DAVER F, KAJTAZ M, BRANDT M, et al. Creep and Recovery Behaviour of Polyolefin-Rubber Nanocomposites Developed for Additive Manufacturing[J]. *Polymers*, 2016, 8(12): 437.
- [3] LUO R K, ZHOU X L, TANG J F. Numerical Prediction and Experiment on Rubber Creep and Stress Relaxation Using Time-Dependent Hyperelastic Approach[J]. *Polymer Testing*, 2016, 52: 246-253.
- [4] CHERIET F, SOUDANI K, HADDADI S. Influence

- of Natural Rubber on Creep Behavior of Bituminous Concrete[J]. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 2015, 195: 2769–2776.
- [5] TAKENO S, BAMBA T, NAKAZAWA Y, et al. Quantification of Trans-1, 4-Polyisoprene in *Eucommia Ulmoides* by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, 105(4): 355–359.
- [6] TSAI P A, WU J H. Influence of Tire Cord Layers and Arrangement Direction on Mechanical Properties and Vibration Isolation of Chloroprene Rubber Composite Materials Reinforced with Polyester Tire Cord[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2016, 23(6): 677–683.
- [7] GEHMAN S D, WOODFORD D E, STAMBAUGH R B. Dynamic Properties of Rubber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1941, 33(8): 1032–1038.
- [8] ZHANG H, WEI Y T, KANG Z R, et al. Influence of Partial Substitution for Carbon Black with Graphene Oxide on Dynamic Properties of Natural Rubber Composites[J]. *Micro & Nano Letters*, 2017, 12(9): 605–610.
- [9] MADHUSUDHAN B R, BOOMINATHAN A, BANERJEE S. Static and Large-Strain Dynamic Properties of Sand-Rubber Tire Shred Mixtures[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(10): 04017165.
- [10] MAYA M G, GEORGE S C, JOSE T, et al. Development of a Flexible and Conductive Elastomeric Composite Based on Chloroprene Rubber[J]. *Polymer Testing*, 2018, 65: 256–263.
- [11] MATHEW N M, BHOWMICK A K, DE S K. Chemical and Scanning Electron Microscopy Studies on Fatigue Failure of Natural Rubber Vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, 55(1): 51–61.

(责任编辑: 邓光辉)

Study of Flex Fatigue Resistance Properties of CR/S Blending Vulcanizates

LAI Dengwang¹, LI Yuhua¹, ZHANG Zhiguang², WANG Jin²

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Materials Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to improve the fatigue resistance of printing cots, the flexure fatigue properties of CR and CR/S blends and the effects of formulation factors on the flex fatigue resistance performance of CR/S blending vulcanizates were studied. The results showed that the flexing fatigue performance of PS40A/S blending vulcanizates was the best. The order of flex fatigue properties of the different elected curing system vulcanizates from high to low were sulfur, EV, SEV, CV. Under the premise of meeting the hardness requirements, the flex fatigue performance of the blending vulcanizates showed an increased trend with the increasing of the carbon black particle size. During the blending antioxidant system, the flex fatigue properties of the BLE/4010NA blending vulcanizates and the 4010NA/ODA blending vulcanizates were among the best. The uncracked flex fatigue number of the BLE/4010NA blending vulcanizates with the addition of anti-fatigue agent M66 was significantly higher than the former.

Keywords: chloroprene rubber (CR); olefin compound; flex fatigue resistance performance; curing system; reinforcement system; antioxidant system