

# 橡胶配合加工技术讲座

## 第 1讲 天然橡胶 (NR) (续完)

杨清芝

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

料硫化特性及物理性能影响不大。润滑剂 SR 为高级脂肪类化合物、脂肪酸酯及无机填料的混合物,FR-1是脂肪类化合物与脂肪酸钙皂的混合物

均匀剂(也称均化剂)的主要作用是使不同聚合物之间的界面张力下降,使分散相尺寸变小,也利于填料的分散。例如,加入 4~7 份均匀剂 40MSF或 M40就可使子午线轮胎气密层并用胶料(CIR/NR)的粘度降低,混炼功率下降,且可延长焦烧时间,提高自粘性。均匀剂 M40是金属皂类、高沸点醇类和脂肪酸的混合物,40MSF的主要成分为脂肪烃、环烷烃和芳香烃树脂的混合物

### 8 NR的并用

NR一般是与几种通用 SR并用使用的。NR并用 SR的目的是为了改善某些性能,如耐氧和臭氧老化性、耐天候性及耐磨耗性等;SR并用 NR的目的往往是为了改善工艺性能或提高力学性能。

NR与其它橡胶并用应注意下述 3个问题:聚合物之间的相容性可以是微观多相的,但必须是宏观均相的;配合剂在各相聚合物中分布要合理,硫化要基本上同步,最好界面间有交联

(1)NR/SBR并用 NR和 SBR均属于不饱和碳链非极性橡胶,可以用同样的硫化体系硫化,因此共混较容易,但共混时也要注意两者粘度相近,以便使分散相的粒子能细小些,易于分散。这两种橡胶并用的目的是为

了改善 SBR的加工粘性,降低胶料收缩率,提高硫化胶的抗撕性能及回弹性;或者是为了改善 NR的耐磨性和耐老化性并降低成本。

(2)NR/BR并用。NR与 BR并用的目的是为了改善 BR的辊筒行为,增大粘性,提高硫化胶的撕裂强度和拉伸强度。该并用胶若用于轮胎,还可改善在湿路面上的牵引力,减少老化后期的崩花掉块。对 NR而言,并用 BR有利于改善其耐磨性和低温性能

从轮胎行业的应用情况来看,往往是 NR/BR/SBR三者并用才能更好地实现轮胎行驶中耐磨性、牵引力和滚动阻力三者的最佳平衡。这三种橡胶虽属同系列,但它们的加工性能、物理性能及动态性能各异,而并用则可以优势互补。

(3)NR/EPDM并用。NR与 EPDM并用的主要目的是为了改善 NR的耐氧和臭氧老化性及耐天候性。它们之间的混容性可以达到使用要求,但硫化速度相差悬殊,难以实现共硫化,导致硫化胶性能大幅度下降。使 EPDM带硫黄侧基或卤化能有效地提高其硫化速度。有硫黄侧基的 EPDM的制法是将 100份 EPDM与 1.0份硫黄和 1.2份促进剂 H在 160℃下加热 1h,所制得的 EPDM称为 P-EPDM。用 NR/SBR/P-EPDM并用胶制造的胎侧使用两年未发现龟裂,而对比的 NR/SBR/EPDM胎侧早已有许多大裂口。往 EPDM质量分数为 5%的四氯化碳溶液中滴加一定量的含溴四氯化碳溶液,于暗处

搅拌 2 h,用甲醇沉淀后再用甲苯 甲醇沉淀两次,即可得到溴化 EPDM (BEPDM)。BEPDM 也可以明显提高硫化速度。若不用改性 EPDM,也可用 NR/CR/EPDM 三者并用作胎侧胶,其配方为: NR 50; CR 20; EPDM 30; 硫黄 1.9; 促进剂 D 0.3; 促进剂 CZ 1.3; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 受阻双酚 1.0; 二氧化钛 35; 氧化镁 0.8; 深蓝 0.2

(4) NR/CIIR并用。NR与 CIIR可以任一比例并用,当 NR用量较大时,可用次磺酰胺类和胍类促进剂硫化;当 CIIR用量较大时,可用硫脲类和秋兰姆·噻唑类促进剂硫化。这两种橡胶并用的目的是提高 NR的气密性、耐氧和臭氧老化性及耐候性,提高 CIIR的工艺性能及物理性能。用作巨型工程轮胎气密层胶料的配方范围如下: CIIR 60~70; NR 30~40; 硫黄 0.3~0.5; 氧化锌 3~5; 氧化镁 0.5~1.0; 硬脂酸 1.0~1.5; 促进剂 CZ 1.2~1.3; 防老剂 BLE 1.5~2.0; 防老剂 RD 0.8~1.0; 防老剂 4010NA 0.3~0.5; HAF 30~35; GPF 15~20; 高粘度操作油 9~10

(5) NR/CR并用。NR与 CR极性不同, NR是非极性的, CR是极性的,但两者适当共混可以获得宏观均相、微观多相的胶料,满足使用要求。CR虽属二烯类橡胶,但由于氯原子直接连接在双键碳原子上,使得双键活性大大下降,因此它不能用 NR常用的硫黄/促进剂体系来硫化,故该共混体系只能分别用各自的硫化体系硫化。实践表明这样共混的硫化胶可以满足工业要求。NR与 CR并用可改善 NR的耐氧和臭氧老化性及耐候性,并可改善 CR的加工性及强伸、撕裂性能。以无级变速带擦胶为例,配方如下: CR 60; NR 40; 硬脂酸 3.0; 氧化锌 5; 氧化镁 2.4; 促进剂 DM 0.5; 硫黄 0.8; 防老剂 A 0.5; 防老剂 D 1.0; 石蜡 0.5; HAF 20; 轻质碳酸钙 60; 机油 6.0

(6) NR/NBR并用。这两种橡胶的极性相差甚远,但混溶性尚可,可以用共同的硫化体系硫化。一般 NR的用量不超过 20份。NR与 NBR并用主要是为了改善 NBR的加工性能。以印刷胶辊的辊面胶为例,其配方为: NBR 80; NR 20; 促进剂 DM 1.5; 硫黄 2.0; 氧化锌 4.0; 硬脂酸 2.2; 防老剂 D 1.5; 三氧化二铁 8.0; 轻质碳酸钙 60; 液体古马隆 16; 甘油 15; 增塑剂 DBP 15; 40 机油 15

(7) NR 氯化聚乙烯 (CPE)并用。NR与 CPE并用可改善 NR的耐候性和耐油性。随着 CPE用量的增大,共混物的 300% 定伸应力、撕裂强度和硬度提高,但拉伸强度比两者单用时低。配方举例如下: NR 40; CPE 60; 促进剂 TMTD 1.0; 促进剂 NA-22 1.8; 硫黄 0.5; 氧化锌 2.0; 氧化镁 6.0; 硬脂酸 0.8; 增塑剂 DOP 6.0; 陶土 72

(8) NR 氯磺化聚乙烯 (CSM)并用。CSM与 NR并用可明显改善 NR的耐候性、耐臭氧老化性和耐磨性,还可提高 NR的耐油性和硬度。对 CSM而言, NR是绝好的增塑剂及操作助剂,可提高胶料粘性,降低硫化胶的压缩永久变形。

## 9 NR中掺用胶粉

胶粉是再生资源。目前的胶粉一般为废轮胎经加工粉碎制取的,按细度可分为 3类,见表 9。目前国内市售胶粉一般为 40、60和 80目。胶粉细度对胶料性能有重要影响,胶粉越细,一般胶料物理性能越好(参见表 10)。市售胶粉一般经过表面活化,但各生产厂家的活化方法不尽相同,因此同样目数的

表 9 胶粉按粉碎方法的分类

粉碎方法	粒径 / μm	细度 / 目
常温粉碎	1 400~ 300	12~ 47
低温粉碎	300~ 75	47~ 200
超微细粉碎	< 75	> 200

表 10 胶粉细度对 NR胶料性能的影响

性 能	未加 胶粉				
	30目	40目	60目	80目	
邵尔 A型硬度 /度	40	41	44	45	44
拉伸强度 /MPa	20.5	7.0	10.1	12.2	13.3
扯断伸长率 /%	750	520	550	570	580
300%定伸应力 /MPa	1.6	2.0	2.2	2.6	2.5
扯断永久变形 /%	8	6	14	14	14

注:基本配方:NR 100;氧化锌 7.5;硬脂酸 1;硫黄 3.5;促进剂 M 1.6;石蜡 1.0;胶粉 20

胶粉性能会有不同。

NR/SBR, NR/BR 或 NR/SBR/BR 并用的胎面胶中掺用 5~10份 40目或 60目活化胶粉时,一般胶料的拉伸强度和扯断伸长率会下降,但撕裂强度、耐磨性和耐老化性有提高趋势,耐疲劳性明显提高,而生热性和压缩永久变形降低。此外,加入胶粉的胶料加工性能较好,流动性提高,收缩率降低,对保证半成品尺寸稳定性有一定好处。如果掺用胶粉过多,会导致强伸性能大幅度下降,使胎面耐刺扎性能下降,同时还使工艺性能降低。

某轮胎厂在胎面胶和内层胶中分别掺用 10和 5份活化胶粉,生产了载重轮胎,并与未掺胶粉的轮胎组成了两个对照组,在不同路面条件下进行了里程试验,结果见表 11。

表 11 掺与未掺胶粉轮胎的行驶里程对比

试验站	试验 条数	剩余花纹 深度 /mm	单胎行驶 里程 /km	累积磨耗 / ( $\text{km}^{\circ} \text{mm}^{-1}$ )
A站	掺用胶粉轮胎	2.8	102 717	8 033
	未掺胶粉轮胎	3.0	96 028	7 606
B站	掺用胶粉轮胎	6.2	72 175	6 940
	未掺胶粉轮胎	5.6	78 608	7 081

注: A站试验车型为扬州空调卧铺车和东风 45座大客车,行驶路线为广州、深圳、珠海一级公路,路况为水泥路面; B站试验车型为东风 45座大客车,行驶路线为 207国道广州至常德段,路况为沥青、砂石路面。

## 10 NR的加工

NR的加工包括塑炼、混炼、压延、挤出、硫化、涂胶、浸胶、粘合、注压等。其中前 5个为基本加工过程。NR的综合加工性能优于

任何一种 SR

### 10.1 塑炼

NR的平均相对分子质量( $M_n$ )为 35万,且含有凝胶,生胶门尼粘度约为 90,若不塑炼很难加工。因此,各品种的 NR除低粘橡胶和恒粘橡胶外,一般都需要塑炼,以便获得必要的加工性能。塑炼可以采用开炼机、密炼机或螺杆挤出机。

开炼机塑炼常采用落盘法,薄通一定次数或塑炼一定时间,也可根据需要进行二段乃至三段塑炼直到取得所需的塑性值为止。

密炼时以排胶温度低于  $170^{\circ}\text{C}$  为宜,常加入塑解剂。螺杆挤出机效率高,可连续化生产。操作时机头温度为  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,机尾为  $60^{\circ}\text{C}$  以下,机身为  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,出胶温度应低于  $180^{\circ}\text{C}$ 。

### 10.2 混炼

混炼过程就是将各种配合剂均匀地分散在橡胶中,以形成一个以橡胶为介质或者以橡胶与某些能和它相容的配合组分(配合剂、其它聚合物)的混合物为介质,以与橡胶不相容的配合剂(如粉体填料、氧化锌、颜料等)为分散相的多相胶体分散体系的过程。NR比 SR更容易混炼,易包热辊。开炼温度一般为  $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$ ,加料顺序一般为生胶→固体软化剂→硬脂酸、氧化锌、促进剂、防老剂等小料→填料→液体软化剂、硫黄→薄通→下片。也有把硫黄与其它小料一起加入,而把促进剂最后加入的。不管哪种配合剂先加,其原则总是保证混炼均匀,胶料不易焦烧且经受的热历程短。现以我国烟、绉胶片技术条件中用开炼机混炼测定硫化胶性能时的规定为例加以说明:

混炼加料顺序	混炼时间 /min	割刀次数
生胶	0	2
硬脂酸	5	2
氧化锌、促进剂 M	8	4
硫黄	10	4
割刀下片	14	—

工业生产通常用密炼机混炼,一般方法

为一段混炼后在开炼机上加硫黄。加料顺序通常为:生胶→小料、填料→操作油→排料到开炼机上冷却后加硫黄。现以胎面胶为例加以说明:

混炼加料顺序	时间 /min	加压时间 /min
生胶	3	2.5
小料、炭黑	2.5	2
油	2.5	2
排胶	1	
合计	9	

排胶(温度为 120~140℃)到开炼机上冷却至 105℃以下加硫黄,充分混匀后下片。

### 10.3 压延及挤出

NR热塑性大,收缩小,压延及挤出工艺易于掌握。对全 NR胶料或并用 30份 SBR的 NR胶料贴胶时,压延辊温要控制在辊<sub>1</sub>=辊<sub>4</sub>=90~100℃,辊<sub>2</sub>=辊<sub>3</sub>=95~105℃。擦胶时,辊温一般为:辊<sub>1</sub>=80~90℃,辊<sub>2</sub>=90~100℃,辊<sub>3</sub>=55~65℃。

NR易于挤出,一般的挤出温度为:机身 50~60℃,机头 80~85℃,口型 90~95℃。

### 10.4 硫化

NR有很好的硫化特性,容易硫化,但要防止硫化返原。NR最适宜的硫化温度为 143℃。

## 11 NR的应用

NR具有优良的加工性能和良好的物理性能,因此被广泛地应用于各类橡胶制品中。NR在各类橡胶制品中的使用比例如下:轮胎 68.0%;机械制品 13.5%;胶乳制品 9.5%;胶鞋 5.5%;胶粘剂 1.0%;其它制品 2.5%。

NR在轮胎中的用量最大。随着技术的进步,轮胎中 SR的使用比例在不断扩大。但 NR在子午线轮胎中的应用比例相对地高于在斜交轮胎中的应用比例。表 12列出了 NR在子午线轮胎与斜交轮胎各部件中使用的比例。

NR在子午线轮胎各部件中的应用分述

表 12 NR在子午线轮胎和斜交轮胎

部件	各部件中使用的比例 %			
	载重轮胎		轿车轮胎	
	10.00R20 16PR	10.00-20 16PR	165SR135.60-13	
胎面	77	70	0	7
胎侧	65	0	65	0
带束层 / 缓冲层	100	—	100	—
胎体	77	60	51	40
气密层 / 内衬层	50	—	28	35
全胎	73	61	40	18

如下。

(1)在胎面胶中的应用。子午线轮胎胎面与斜交轮胎胎面的不同之处在于胎面与地面之间蠕动很小,牵引力及侧向力较高,胎面承受的负荷较大。要求胎面耐切割、耐撕裂、粘性好,因此要尽可能提高 NR的比例。

(2)在胎侧中的应用。子午线轮胎胎侧胶比斜交轮胎胎侧胶伸长率大,所经受的屈挠疲劳比斜交轮胎胎侧严重。要求子午线轮胎胎侧胶耐屈挠、耐老化性能优异,且要具有较高的拉伸强度和扯断伸长率,粘性好。因此可采用 NR与 BR并用的配合,BR用量不应高于 50份。若采用 NR/CIIR(70/30)并用,则效果更好。

(3)在带束层中的应用。子午线轮胎带束层要承受较高的剪切应力,因此对胶料的定伸应力要求较高,这样可减小帘布层之间胶料的剪切变形。要求胶料与钢丝帘线之间具有牢固的粘合性,而且在动态、高温、潮湿条件下及老化后期具有较好的粘合保持率,还要求带束层胶料与其它部件胶料之间具有良好的粘合性。因此一般带束层胶使用全 NR的配合。配方举例如下:NR 100;硬脂酸 0.5;氧化锌 8;促进剂 NOBS 1.1;不溶性硫黄 3.5;松焦油 4;HAF-HS 40;防老剂 RD 1.0;防老剂 4020 1.5;防焦剂 0.2;白炭黑 10;粘合剂 RS 2.25;粘合剂 RA 2;钴盐 0.9;增粘树脂 2



表 13 国内外不同环氧化程度的 ENR 硫化胶的物理性能对比

性能	NR (CSR-5)	ENR-10	ENR-20	ENR-40	ENR-50	国外		NBR-26
						ENR-25	ENR-50	
邵尔 A 型硬度 / 度	45	50	51	54	55	52	59	—
扯断伸长率 / %	517	563	482	467	493	522	476	—
拉伸强度 / MPa	29.1	28.3	27.5	24.4	25.3	27.9	25.7	—
30% 定伸应力 / MPa	11.5	9.2	12.7	12.8	11.2	10.4	12.2	—
扯断永久变形 / %	25	35	32	30	28	30	25	—
撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> )	59.0	57.4	48.4	31.5	29.6	45.1	35.9	—
磨耗量 [cm <sup>3</sup> ·(1.61 km) <sup>-1</sup> ]	0.952	0.804	0.550	0.368	0.261	0.424	0.161	—
回弹值 / %	45.5	25.5	29.5	9.0	7.1	22.0	4.6	—
屈挠次数 / 万次	4.5	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	6.2	—
密度 / (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.102	1.097	1.126	1.153	1.163	1.124	1.183	—
介质体积膨胀率 / %								
# 标准油 (10℃×168 h)	13.7	—	—	—	1.1	—	1.3	-1.2
# 标准油 (10℃×168 h)	63.1	—	—	—	—	—	1.8	2.8
标准挥发油 B (10℃×72 h)	158	149.1	124.5	91.4	60.5	115.3	46.4	23.2
乙醇 (10℃×72 h)	-0.75	—	—	—	25.0	—	31.0	7.1
透气率 / [cm <sup>3</sup> ·(m <sup>2</sup> ·24 h·kPa) <sup>-1</sup> ]	2.240	1.314	1.261	0.564	0.547	0.992	0.618	—

可有效地提高骨架材料与橡胶的粘合性能。

ENR 可与 PVC 共混制备热塑性弹性体。此外, ENR 还可用于轮胎胎面胶中。

## 12.2 液体天然橡胶 (LNR)

把苯胍置于氧化介质中, 然后加入胶乳, 用控制氧化降解程度的方法可制取相对分子质量很低 (3 000~20 000) 的 LNR。目前有些轮胎公司正在把这种新的清洁型 LNR 试用在硬质混合料中作可以硫化的操作助剂。

## 12.3 热塑性 NR

这种热塑性弹性体是由 NR 与 PP 共混制得的, 目前有两种类型。第一种是半刚性的, 由 NR 与弯曲模量为 300~1 000 MPa 的

PP 共混制得, 其特点是在低温 (例如 -50℃) 下冲击强度较 EPDM 改性 PP 更好。第二种是软质的热塑性 NR, 由动态硫化制得, 其邵尔 A 型硬度为 50~90 度, 它的特点是除保留了 NR 原有的良好回弹性和强度外, 还具有良好的耐空气和耐臭氧老化性能。例如, 邵尔 A 型硬度为 70 度的热塑性 NR 在 100℃×14 d 老化后拉伸强度保持率为 93%, 扯断伸长率保持率为 95%; 在臭氧体积分数为  $\times 10^{-6}$ 、应变为 20% 条件下, 40℃×7 d 老化后无龟裂现象。目前已有商品热塑性 NR 生产, 其成本及性能对用户有一定吸引力。

## 大型加固型可屈挠橡胶接头研制成功

由河南汇源实业有限公司郑州橡胶四厂设计制造, 用于上海黄浦江上游引水工程配套的 DN 3 000 mm 大口径加固型可屈挠橡胶接头近日通水运行。该产品露天安装在大型电磁流量计的前方, 用于补偿输送线路 (淡水) 的管道温度位移、不均匀沉降和安装过程中产生的偏差, 并可吸收和消除管道的振动。为保证电磁流量计的计量准确, 该产品绝缘, 且内壁引水流量顺畅。

DN 3 000 mm 加固型可屈挠橡胶接头是

我国最大的加固型可屈挠橡胶接头。该产品的研制成功, 对提高我国大型引水工程项目的质量极为有利。

加固型可屈挠橡胶接头是普通型可屈挠橡胶接头的换代产品, 其以钢质圆环作加固圈, 接头整体不会被拔脱, 端部密封效果优于国内同类产品水平, 性能更加可靠; 分瓣式法兰使安装方便。DN 3 000 mm 及其它规格的加固型可屈挠橡胶接头已逐步在全国各省市的供水、给排水配套工程中应用。

(嵩山企业集团 李小雪供稿)