

氯丁橡胶 SN232 的加工工艺及性能研究

赵海军¹, 柏常春¹, 吴继春¹, 罗之祥², 于 森², 秦 锴²

(1. 中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司, 山西 大同 038100; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究氯丁橡胶(CR)SN232 的加工工艺和各项性能, 并与国外同类产品进行比较。结果表明: SN232 加工工艺性能和综合物理性能均良好, 与国外同类产品 M-40 和 W 型 CR 相近, 优于 CR232, 满足高品质传动带的性能要求, 可用于汽车传动带的生产。

关键词:氯丁橡胶; 加工工艺; 物理性能; 传动带

中图分类号:TQ333.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)07-0413-04

随着经济的发展, 氯丁橡胶(CR)的需求量日趋增大, 尤其在汽车、电线电缆及传动带等行业用途广泛。CR SN232 是中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司采用亚美尼亚 Nairit(纳依里特)股份有限公司聚合配方和工艺技术生产的一种新型产品, 属于硫醇调节型中等结晶 CR, 具有与硫调节型 CR 几乎相当的特性, 两者的不同之处在于聚合物分子结构和硫键。

本工作对 CR SN232 的加工工艺及各项性能进行考察, 并与国外同类产品进行比较。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号 SN232, 中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司产品; 牌号 CR232, 山西合成橡胶集团有限责任公司产品; 牌号 M-40, 日本电化公司产品; W 型, 美国杜邦公司产品。

1.2 试验配方

基本性能试验配方: 生胶 100, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 0.5, 促进剂 NA-22(替代标准中的 3-甲基噻唑啉-2-硫酮) 0.35。

应用性能试验配方: 生胶 100, 炭黑 N330 45, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 0.5, 防老剂 4.3, 促进剂 NA-22 1, 其他 8.5。

作者简介:赵海军(1964—), 男, 山西大同人, 中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司工程师, 主要从事氯丁橡胶加工应用技术研究。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 无锡市创成橡塑机械有限公司产品; 1.57 L 本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; RC2000E 型无转子硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; SG-25 型螺杆挤出机, 北京市塑料工业联合公司产品; GT-7080-82 型门尼粘度计、GT-AI-3000 型强伸拉力机和 GT-7014-H30 型电热平板硫化机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; 阿克隆磨耗试验机, 江都试验机械厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 基本性能试验胶料

生胶在开炼机上于 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的辊温下塑炼 6 min 后下片, 冷却至室温, 再依次加入配合剂进行混炼, 停放 2 h 以上, 置于平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160^\circ\text{C}/15\text{ MPa} \times 15\text{ min}$ 。

1.4.2 应用性能试验胶料

胶料分两段进行混炼。一段混炼在密炼机中进行, 混炼温度为 30°C , 转子转速为 $50\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 加入氧化镁、硬脂酸、防老剂等小料 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 加入炭黑和增塑剂 DOP $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow[100^\circ\text{C}]{2.5\text{ min}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 加料顺序为一段混炼胶 $\rightarrow$ 氧化锌 $\rightarrow$ 促进剂 $\rightarrow$ 下片。胶料在室温下停放 24 h 后进行补充加工, 然后停放 16 h 以上, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为

160 ℃/15 MPa×15 min。

1.5 性能测试

胶料挤出性能采用 SG-25 型螺杆挤出机进行测试,挤出膨胀率(V)的计算公式为 $V = \frac{D-d}{d} \times 100\%$,其中 D 为挤出物断面尺寸, d 为口型断面尺寸;胶料挤出外观分级按照 ASTM D 2230—1996(2007)标准进行测试;其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基本性能

CR 的基本性能如表 1 所示。

表 1 CR 的基本性能				
项 目	CR232	SN232	M-40	W 型
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	43	45	59	47
门尼焦烧时间 t_5 (120 ℃)/min	24	34	19	27
300%定伸应力/MPa	1.8	1.7	1.7	1.5
500%定伸应力/MPa	2.1	2.4	3.8	4.1
拉伸强度/MPa	12	13	12	17
拉断伸长率/%	814	834	715	729

从表 1 可以看出:SN232,CR232 和 W 型 CR 的门尼粘度相近,属通常加工粘度范围(门尼粘度接近 50),而 M-40 门尼粘度略高;SN232 的门尼焦烧时间较长,加工安全性较好。

从表 1 还可以看出:4 种胶料的 300%定伸应力相近;SN232 和 CR232 胶料以及 M-40 和 W 型 CR 胶料的 500%定伸应力分别相当,且前者稍低;W 型 CR 胶料的拉伸强度偏大;SN232 和 CR232 的拉断伸长率比 M-40 和 W 型 CR 胶料高约 100 个百分点,说明前者弹性良好。

2.2 生胶包辊性

生胶在开炼机上塑炼,包辊 1 min 后的照片如图 1 所示。

从图 1 可以看出:SN232,M-40 和 W 型 CR 生胶在单位时间内能够完整包辊,且胶面平整、光滑,包辊性良好,表明在机械剪切力作用下,上述 CR 分子链柔顺性较好,能够尽快取向,同时大分子链断裂,自身弹性降低,可塑性增强,并获得了适当的流动性,可满足后续工艺要求^[1];而 CR232 生胶胶面破洞现象严重,弹性较大,说明

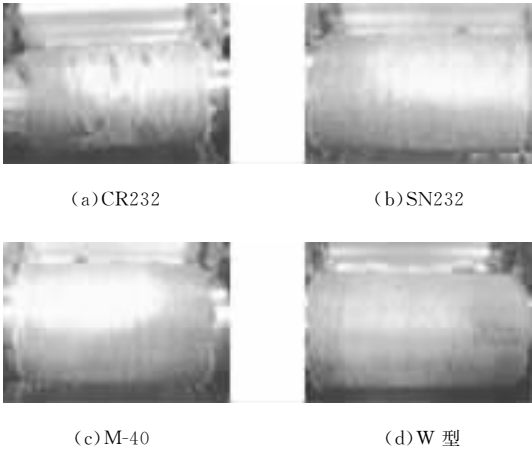


图 1 生胶包辊后的照片

其分子链缠结和维持卷曲的形状较大,排列方式较多,不易取向,在单位时间内力的作用下,分子链段来不及运动从而导致胶面破损。CR232 生胶需塑炼稍长时间才能完整包辊,说明其内在质量稍差^[2]。

2.3 混炼特性

胶料的混炼特性如表 2 所示。

表 2 胶料的混炼特性				
项 目	CR232	SN232	M-40	W 型
密炼机电流/A				
生胶捏炼	13	7	13	8
加小料	14	10	11	10
加炭黑和增塑剂 DOP	20	19	20	18
排胶温度/℃	100	100	100	100
排胶结团性	好	好	好	好
开炼机压片后胶片外观	好	好	好	好
开炼机上包辊性	稍粘辊	稍粘辊	不粘辊	不粘辊

生胶在密炼机中塑炼时,受到的机械剪切力远大于开炼机,再加上热氧化裂解作用使塑炼速度加快,很短时间即可达到可塑状态^[3]。从表 2 可以看出,除 M-40 之外的 3 种门尼粘度相当的 CR 中,SN232 生胶塑炼时电流较小,表明其具有良好的粘弹性,W 型 CR 生胶的塑炼性能与 SN232 生胶相当,CR232 生胶稍差。

在恒定的工艺参数下,单位体积胶料混炼吸收能量的多少可反映胶料达到有效剪切变形和物料分散的难易^[3]。从表 2 可以看出,SN232 胶料混炼电流较小,混炼性能较好,胶料通过流动或变形容易对炭黑表面进行湿润并实现充分接触,进

而渗入炭黑结构内部空隙,对炭黑粒子进行湿润和分割包围,实现两相表面的充分接触,提高相容效果^[3]。

2.4 挤出性能

采用 SG-25 螺杆挤出机测试混炼胶挤出性能,结果如表 3 和图 2 所示。

表 3 混炼胶挤出性能

项 目	CR232	SN232	M-40	W 型
挤出外观等级	A8	A9	A9	A9
挤出膨胀率/%	120.7	68.4	67.6	64.8

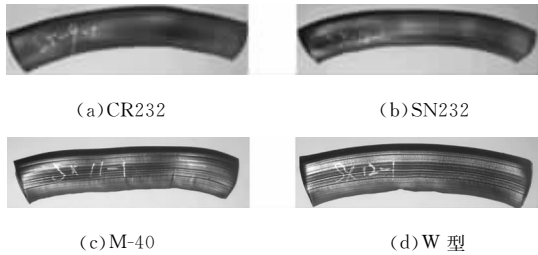
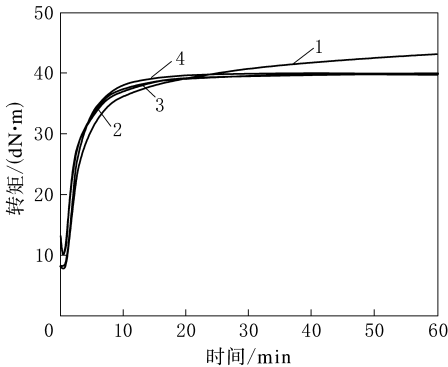


图 2 混炼胶挤出外观

从表 3 可以看出,SN232,M-40 和 W 型 CR 混炼胶的挤出膨胀率相近,均小于 CR232 混炼胶,挤出外观等级优于 CR232 混炼胶。从图 2 可以看出:SN232,M-40 和 W 型 CR 混炼胶挤出后有较小的轴向回缩,挤出性能较优;而 CR232 混炼胶则出现弯曲现象,挤出性能较差。

2.5 硫化特性

胶料的硫化曲线如图 3 所示。



1—CR232;2—SN232;3—M-40;4—W 型。

图 3 胶料的硫化曲线(160 °C)

CR 的硫化主要由占微观结构 1.5% 的顺式 1,2-结构结合产生的叔烯丙基氯引起,通过金属氧化物硫化体系完成^[4]。此外,CR 含氯,使双键

部位活性降低,硫的反应受限,不会产生大量的多硫交联键^[5];其又属于丁二烯类橡胶,硫化反应中交联占优势,因此,CR 不像天然橡胶有硫化返原现象,存在硫化平坦区。从图 3 可以看到,SN232,M-40 和 W 型 CR 胶料的硫化曲线重合性较好,三者均具有很好的硫化平坦区,相应胶料可获得较稳定的物理性能,而 CR232 胶料稍差。

2.6 炭黑分散性

以合成橡胶为主的橡胶制品配方中,炭黑是主要的补强剂,用量占生胶用量的 20%~90%。炭黑分散性是评价胶料质量好坏的重要标准^[3]。炭黑分散等级越高,其在胶料中分散越均匀,补强效果越好,相应橡胶制品性能越好。炭黑对非硫调节型 CR 的补强效果优于硫调节型 CR^[3],对属于硫醇调节型 CR 的 SN232,M-40 和 W 型 CR 具有良好的补强效果。经检测,CR232,SN232,M-40 和 W 型 CR 硫化胶的炭黑分散等级均为 8 级,炭黑分散情况如图 4 所示。

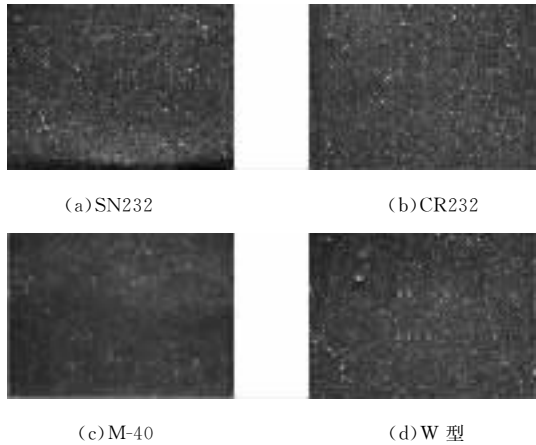


图 4 炭黑分散情况

从图 2 可以看出,CR232,SN232,M-40 和 W 型 CR 硫化胶中炭黑分散程度相当,分散均匀,无明显的大颗粒聚集体存在,表明炭黑分散达到较高等级。

2.7 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能如表 4 所示。

表 4 硫化胶的耐磨性能

项 目	CR232	SN232	M-40	W 型
密度/(Mg·m ⁻³)	1.36	1.36	1.35	1.37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.12	0.11	0.13	0.10

从表4可以看出,在试样密度相当的情况下,4种CR硫化胶均具有较好的耐磨性能。

2.8 耐屈挠龟裂性能

硫化胶的耐屈挠龟裂性能如表5所示。

表5 硫化胶的屈挠龟裂性能				万次
项 目	CR232	SN232	M-40	W 型
无裂口	30	30	51	30
6 级裂口	31.5	31.5	—	31.5

从表5可以看出:SN232,CR232和W型CR硫化胶弯曲30万次无裂口,随后出现6级裂口,裂口增长速度较快;M-40硫化胶未裂口,说明SN232硫化胶的耐屈挠龟裂性能逊于M-40硫化胶,与CR232和W型CR硫化胶相当。

3 结论

(1)SN232加工工艺性能良好,与国外同类产品M-40和W型CR相近,优于CR232,产品内

在质量较稳定。
(2)SN232硫化胶的综合物理性能与国外同类产品M-40和W型CR硫化胶相近,优于CR232硫化胶,完全能够等量替代国内外同类产品用于汽车传动带的生产,满足高品质传动带的性能要求。

参考文献:

[1] 陈耀庭. 橡胶加工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 120-235.
[2] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 84-238.
[3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 65-641.
[4] 郷田兼成. 氯丁橡胶加工技术[M]. 刘登祥, 译. 北京: 化学工业出版社, 1980: 13-235.
[5] 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 106-698.

收稿日期: 2013-01-10

Processing and Properties of CR SN232

ZHAO Hai-jun¹, BAI Chang-chun¹, WU Ji-chun¹, LUO Zhi-xiang², YU Miao², QIN Kai²
(1. China Blue Star Shanna Synthetic Rubber Co., Ltd, Datong 038100, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The processing and properties of CR SN232 were studied and compared to the similar imported products. The results showed that the processability and properties of SN232 were good and similar to those of the imported M-40 and W type products, and were better than those of CR232. SN232 met the property requirements of high quality transmission belt, and could be used in the production of the automotive transmission belt.
Key words: CR; processing; physical property; transmission belt

2012 年全球十大炭黑生产国产能排行榜

中图分类号: TQ127.1⁺¹ 文献标志码: D
2012年,全球炭黑总产能约为1500万t,其中我国产能为601.0万t,约占世界总产能的40%,排名世界第一;排名第二和第三的分别为美国和印度,年产能分别为169.8万和100.9万t,约占世界总产能的11.3%和6.7%。2012年全球十大炭黑生产国产能排行榜如表1所示。

近年来,我国炭黑年产能增长较快,2010—2012年,每年的新增产能分别为70.5万、48.5万和74.0万t。2012年我国炭黑产能的增长率高达14%。

表1 2012 年全球十大炭黑生产国产能排行榜

排 名	国 别	产能/万 t	所占比例/%
1	中国	601.0	40.0
2	美国	169.8	11.3
3	印度	100.9	6.7
4	俄罗斯	75.0	5.1
5	日本	72.7	4.8
6	韩国	60.2	4.0
7	巴西	53.0	3.5
8	泰国	51.3	3.4
9	德国	30.5	2.0
10	埃及	28.5	1.9
	其他	258.3	17.3

(原中国橡胶工业协会炭黑分会 郭隽奎)