

逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶

II. 物理性能

张安强, 王炼石

(华南理工大学 材料科学与工程学院高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要:考察逆凝聚包覆法制备的硫黄调节型粉末氯丁橡胶(PCR-121)的门尼粘度波动对其硫化胶物理性能的影响。结果表明, PCR-121 生胶的门尼粘度在 30~130 范围内波动对其硫化胶的物理性能影响不明显; 与块状 CR121 相比, PCR-121 的加工性能和物理性能更优。对各种 CR 拉伸断面的形貌扫描电子显微镜观察和能谱分析结果表明, 配合剂在 PCR-121 橡胶基体分散较好是 PCR-121 具有优异性能的主要原因。

关键词:硫黄调节型粉末氯丁橡胶; 逆凝聚包覆法; 门尼粘度

中图分类号: TQ333.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)12-0709-04

为了解决硫黄调节型 CR 后处理工艺中存在“焦烧粒子”^[1]的问题, 重庆长寿化工有限责任公司与我校合作开发了逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶技术^[2,3]。采用逆凝聚包覆法将氯丁胶乳粉末化大大缩短了胶乳凝聚后的干燥时间并改革了传统的氯丁胶乳后处理工艺, 是解决上述生产技术难题的一个良好途径。

本研究在考察逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶(PCR-121)粒径分布的基础上^[2,3], 进一步考察制备工艺对 PCR-121 物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PCR-121, 实验室自制, 制备方法见文献[2]; CR121 胶乳乙醇凝聚胶, 将断链后的 CR121 胶乳直接用乙醇凝聚成块、烘干后得到, 块状, 实验室自制; CR121, 块状, 重庆长寿化工有限责任公司提供。

1.2 试验仪器与设备

XK-160 型开炼机, 湛江化工机械厂产品; 25 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; XNM-

II 型多速自动门尼粘度计, 天津材料试验机厂产品; LH-II 型硫化仪, 北京化工机械厂产品; XL-250 型拉力试验机, 广州试验仪器厂产品; XY-1 型橡胶硬度计, 上海第四化工机械厂产品; XL30 FEG 型扫描电子显微镜(SEM), 荷兰飞利浦公司产品; DX4I 型能谱分析仪, 美国 EDAX 公司产品。

1.3 试验配方与试样制备

胶料配方为: CR 100, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 0.5。试验胶料按 GB/T 14647—1993 规定的方法在开炼机上混炼。在平板硫化机上制备硫化胶试样, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

用门尼粘度计按 GB/T 1232—1992 测定生胶的门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下按 GB/T 1233—1992 测定混炼胶的门尼焦烧时间 t_5 。用硫化仪在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下按 GB 9869—1988 测定胶料的 t_{10} 和 t_{90} 。硫化胶的拉伸性能在拉力试验机上按 GB 528—1992 测试, 试样为哑铃形, 拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。硫化胶的邵尔 A 型硬度采用橡胶硬度计按 GB/T 531—1992 测定。

采用 SEM 对试样拉伸断面进行观察, 试样断面在观察前做真空喷金处理。采用能谱分析仪对断面上的指定区域进行能谱分析。

作者简介:张安强(1976-), 男, 湖南安仁人, 华南理工大学讲师, 博士, 主要从事高分子复合材料及其改性、粉末橡胶制备及其工业化和计算机辅助轮胎结构设计等方面的研究。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度对 PCR-121 性能的影响

目前我国制备 CR 所用的氯丁二烯均采用电石法生产。虽然这种方法比较成熟,但其产物组成易受设备和工艺等因素的影响,不很稳定^[1]。精制后的氯丁二烯单体中的二氯丁烯、乙烯基乙炔等的含量往往不能全部达标,从而导致所合成的氯丁胶乳质量不稳定,批次之间存在一定的差异,主要表现在达到所需门尼粘度的断链时间不一致^[3],如图 1 所示。

由图 1 可见,不同批次胶乳的断链速度存在较大的差别,造成各批次 CR 的门尼粘度也有较大差别。因此,有必要考察门尼粘度的波动对 PCR-121 的物理性能的影响。

采用不同断链工艺处理后得到的具有 6 种不

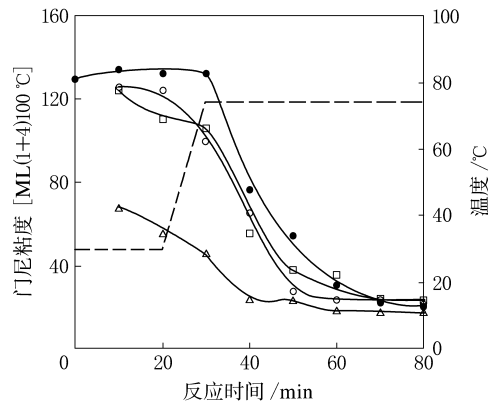


图 1 不同批次的氯丁胶乳的断链特性

△○□●分别表示 4 个不同批次的 CR。
虚线为胶乳断链过程中体系的温度曲线。

同门尼粘度的 PCR-121 的物理性能及 CR121 和乙醇凝聚胶的物理性能对比如表 1 所示。

表 1 PCR-121 与 CR121 和乙醇凝聚胶物理性能对比

项 目	PCR-121						CR121	乙醇凝聚胶	标准值 ¹⁾
	1	2	3	4	5	6	块胶		
门尼粘度[ML(1+4)/100 °C]	30	42	53	66	123	131	23	71	20~80
门尼焦烧 t_5 /min	25	40	>60	43	60	37	25	18.5	≥25
t_{10} /min	9.5	11.0	11.5	10.5	12.0	11.0	9.5	8.5	
t_{90} /min	21.5	22.0	24.5	22.0	23.5	21.0	19.0	17.0	
硫化胶性能(160 °C× t_{90})									
邵尔 A 型硬度/度	46	47	47	47	47	47	45	44	
500%定伸应力/MPa	3.0	4.0	3.8	3.5	3.3	3.1	4.8	5.2	1~5
拉伸强度/MPa	23.0	26.1	23.7	26.6	24.2	23.3	24.3	19.0	≥22.0
拉断伸长率/%	980	910	880	990	960	940	880	850	≥850
拉断永久变形/%	16	14	16	18	16	14	20	14	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23.5	22.3	26.5	24.2	22.3	25.3	24.6	22.1	

注:1)标准值为 GB/T 14647—1993(CR121 型氯丁橡胶)中一级品的指标。

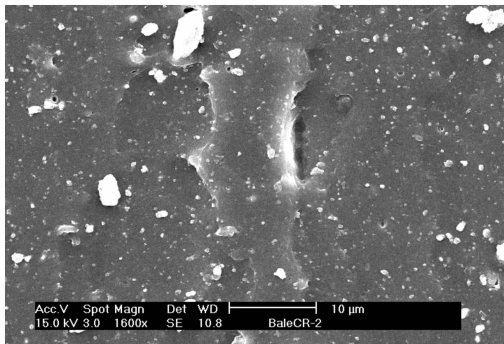
由表 1 可见,逆凝聚法制备的 PCR-121 的物理性能仅与胶乳断链程度,即胶料的门尼粘度有一定关系。当门尼粘度低于 130 时,胶料的门尼粘度对 PCR 的力学性能影响不大,产物的物理性能大致相当,均符合标准的要求;胶料的开炼机加工性能比粘度相当的块状 CR 好,表现为胶料易包辊、吃粉快,混炼后胶片表面更光滑,胶料的门尼焦烧时间较长。可见,包覆剂 SN 在 PCR 中起到了改善胶料加工性能的作用,这是由于包覆剂 SN 是一类具有较低相对分子质量的物质,在加工过程中起到了润滑和促进分散的作用^[3]。

2.2 拉伸断面形貌分析

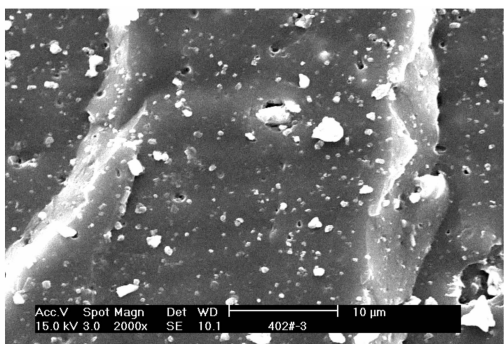
图 2~4 所示分别为逆凝聚包覆法制备的

PCR-121 硫化胶、CR121 块胶硫化胶和 CR121 胶乳乙醇凝聚胶硫化胶的拉伸断面 SEM 照片。由图 2~4 可见,CR121 胶乳乙醇凝聚胶和 CR121 块胶硫化胶的拉伸断面比较粗糙,断面上分布着大量粒径为 0.5~1 μm 和少量粒径为 2~5 μm 的粒子。

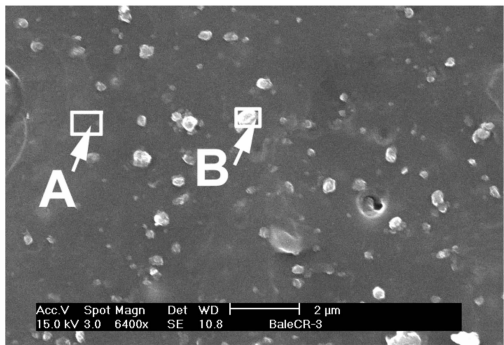
对上述 3 种硫化胶断面上的空白区域(图中 A 区域)和粒子区域(图中 B 区域)进行能谱分析得到主要元素的质量分数如表 2 所示。能谱分析表明,断面中的细小粒子主要为分散不良的配合剂,如氧化锌和氧化镁等;而逆凝聚包覆法制备的 PCR 硫化胶的拉伸断面则未见明显的颗粒状粒子,说明配合剂在橡胶基体中分散得较好。



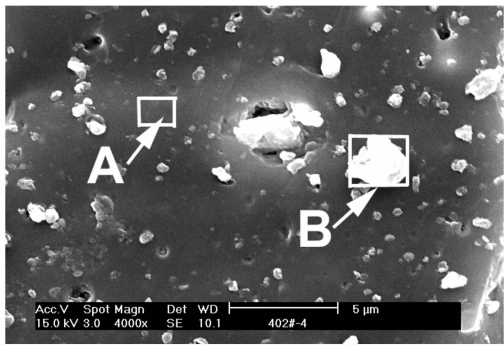
(a)放大 500 倍



(a)放大 2 000 倍



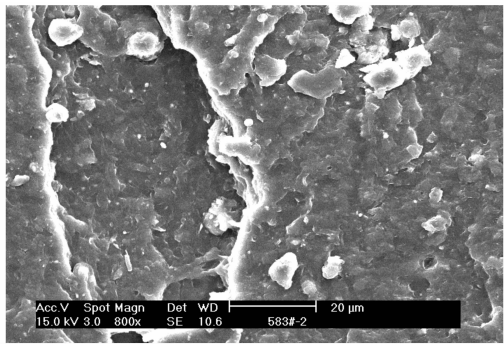
(b)放大 3 200 倍



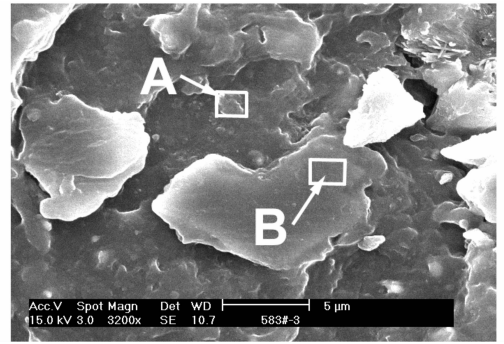
(b)放大 4 000 倍

图 2 PCR-121 硫化胶的拉伸断面 SEM 照片

图 4 CR121 胶乳乙醇凝聚橡胶硫化胶的拉伸断面 SEM 照片



(a)放大 1 600 倍



(b)放大 6 400 倍

图 3 CR121 块胶硫化胶的拉伸断面 SEM 照片

表 2 各种 CR 硫化胶拉伸断面的能谱分析结果

项 目	PCR-121		CR121		乙醇凝聚胶	
	A 区	B 区	A 区	B 区	A 区	B 区
元素质量分数×10 ²						
碳	48.2	47.9	50.4	18.0	50.2	33.6
氯	36.4	36.0	38.0	13.5	37.8	25.7
镁	4.0	4.3	2.1	39.9	3.0	2.7
锌	2.3	2.5	0.6	24.9	0.9	31.8
物质推断	橡胶	橡胶	橡胶	团粒 ¹⁾	橡胶	团粒 ²⁾

注:1)富含氧化锌和氧化镁的团粒;2)富含氧化锌的团粒。

3 结论

(1)PCR-121 生胶的门尼粘度在 30~130 范围内波动对其硫化胶物理性能的影响不明显。

(2)采用逆凝聚包覆法制备的 PCR-121 的物理性能优于块状 CR121。

(3)拉伸断面形貌 SEM 观察和能谱分析结果表明,配合剂在 PCR-121 橡胶基体中的分散效果优于在 CR121 块胶中的分散效果。

致谢:本研究得到重庆长寿化工有限责任公司的资助,特此致谢。

参考文献:

- [1] 四川长寿化工厂, 氯丁橡胶生产[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977. 149-160.
- [2] 张安强, 王炼石. 逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶. I. 粒径分布[J]. 橡胶工业, 2004, 51(11): 645-650.
- [3] 张安强. 硫调节型粉末氯丁橡胶的制备、结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.

收稿日期: 2004-06-25

Preparation of sulfur-modified powdered CR by reverse-coagulation cover method: II. Mechanical properties

ZHANG An-qiang, WANG Lian-shi

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of the Mooney viscosity fluctuation of sulfur-modified powdered CR by reverse-coagulation cover method (PCR-121) on the physical properties of its vulcanizate was investigated. The results showed that the Mooney viscosity of PCR-121 fluctuated in the range of 30~130 had little effect on the physical properties of its vulcanizate; and PCR-121 was superior to bale CR121 in processibility and physical properties. It was found by SEM analysis and energy spectrum analysis on the tensile fractured surface of two CRs that the better dispersion of various ingredients in PCR-121 matrix resulted in superior processibility and physical properties.

Keywords: sulfur-modified powdered CR; reverse-coagulation cover method; Mooney viscosity

益阳橡胶机首台出口 E 型密炼机顺利交车

中图分类号: TQ330.4⁺3 文献标识码: D

由益阳橡胶塑料机械集团有限公司在引进技术基础上创新研制的 GK250E 型密炼机经过 20 多天的安装调试后, 日前在意大利莱茵公司顺利交车。

2004 年 7 月, 这台被列入国家“十五”重大技术装备研制项目的 GK250E 型密炼机通过专家鉴定和外商用户验收。益阳橡胶塑料机械集团有限公司于 9 月派出 3 名工程技术人员赴意大利安装调试, 在外商的积极配合下, 经过技术人员严谨、细致的工作, 实现了一次性负荷试车成功。在交车协议中外商提到, 经连续 10 多天负荷试车证明, 这台 GK250E 型密炼机密封性能良好, 耐磨环无温升、无粉尘溢出, 程序自动控制和手动控制自如, 设备配置优化, 其性价比达到目前国际最佳水平, 完全满足莱茵公司的设计要求。生产的混炼胶和终炼胶经意大利国家实验室检测, 完全符合欧洲发泡绝缘橡胶制品的质量标准要求, 与同

规格的 N 型密炼机相比, E 型密炼机的工作效率提高了 27%。

GK250E 型密炼机的顺利交车为益阳橡胶机产品扩展欧盟市场打下了良好基础。

(益阳橡胶塑料机械集团有限公司 李四海供稿)

常温粉碎生产精细胶粉的工业化新方法

中图分类号: X783.3 文献标识码: D

由何永峰申请的专利(专利号 00803038.3, 公开日期 2002-06-19)“常温粉碎生产精细胶粉的工业化新方法”, 涉及一种由废轮胎或非轮胎废橡胶制品常温粉碎生产精细胶粉的工业化新方法。该方法包括粗碎、中碎、配料、细碎以及至少 3 次除铁、除纤维和筛分等工艺步骤, 克服了传统常温粉碎法和低温冷冻粉碎法的缺点, 兼备两者的优点, 是一种投资少、成本低、操作容易、环境清洁、质量高的精细胶粉(60~500 目)的工业化生产新方法。

(杭州市科技情报研究所 王元荪供稿)