

芳香基环保橡胶增塑剂在高性能工业胶板中的应用

于恩强¹, 于 森², 冯 涛¹, 姜云平²

(1. 中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256601; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究芳香基环保橡胶增塑剂A0709/A1820B并用体系在工业胶板中的应用, 并与现用非环保增塑剂(20#机油/DAE并用体系)进行对比。结果表明: 在高性能工业胶板胶料中, 添加与非环保增塑剂同等用量的环保增塑剂, 胶料的性能基本接近, 且部分性能略优; 环保橡胶增塑剂可等量或适当加量替代非环保增塑剂, 能改善工业胶板的环保性能, 对工业胶板的主要性能影响不大。

关键词: 环保; 增塑剂; 工业胶板

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ33.4⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)08-36-04

橡胶板是指以橡胶为主体材料制成的板材, 其种类规格异常繁杂, 用途极为广泛。橡胶板产销量约占橡胶工业制品产销量的1/2, 橡胶板是具有代表性的橡胶制品之一, 已涵盖橡胶工业内外诸多领域^[1]。橡胶板中最大的一类产品是工业胶板, 其用途广泛, 涉及到电工电子、石油化工等行业。这类工业胶板的橡胶消耗量已占到橡胶消耗量的2%以上, 与输送带、传动带、夹布胶管和编织胶管的橡胶消耗量大体相当。在当前环保压力不断增大、产品同质化严重、市场竞争激烈的大环境下, 橡胶制品企业转变机制、提升品质、开发新品、发展特色无疑是企业生存之道^[2]。“十三五”是我国橡胶工业由大转强的关键阶段, 绿色轮胎产业化持续推进, 橡胶再生、橡胶助剂无毒无害化等一系列举措推动企业不断转型升级, 绿色环保化的趋势不可阻挡。

中海沥青股份有限公司采用新精制技术进行环保橡胶增塑剂的工业化生产, 既保证了环保橡胶增塑剂符合欧盟环保要求, 又提高了环保橡胶增塑剂的芳烃含量。本工作主要对该公司研制的两种芳香基环保橡胶增塑剂A0709/A1820B并用体系(模拟机油/DAE并用体系)在工业胶板中的应用性能进行研究。

作者简介: 于恩强(1982—), 男, 河北唐山人, 中海沥青股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事重质油加工与利用的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), RSS20烟胶片, 马来西亚产品; 非环保增塑剂, 20#机油和高芳烃油(DAE), 国内市售品; 环保橡胶增塑剂A0709和A1820B, 中海沥青股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方为: NR 100, 炭黑N550 40, 炭黑N330 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 防老剂 1.25, 其他 3, 增塑剂 变品种、变量(见表1), 硫黄 2.5, 促进剂 1.8。

表1 不同配方增塑剂用量 份

品 种	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
20#机油	20	0	0	0
DAE	10	0	0	0
增塑剂A0709	0	20	20	25
增塑剂A1820B	0	10	15	15

1.3 主要设备和仪器

XK-160A型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 1.57 L本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; C2000E型橡胶无转子硫化仪、M200E型橡胶门尼粘度仪、T2000E型材料拉力试验机 and Y3000E型压缩生热试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品; 仿E115型橡胶冲击弹性试验仪, 天津材料试验机厂产品; LP-61型老化箱, 重庆慧达试验仪器有限公司

司产品;RSS-II型滚动损失试验仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 胶料混炼

一段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:生胶→小料→增塑剂→下片;二段混炼在密炼机中进行,密炼室温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶和炭黑(2.5 min)→排胶;三段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂和硫黄→薄通2次→下片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环保橡胶增塑剂的性质

环保橡胶增塑剂及非环保增塑剂的性质如表2所示,C_A、C_N和C_P分别为芳碳率、环烷碳率和链烷碳率。

表2 石油系橡胶增塑剂的性质

项 目	增塑剂 A0709	增塑剂 A1820B	20 [#] 机油	DAE
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				
100℃	9.8	25.7		37.0
40℃	118.3		23.0	5 000.0
闪点(开口)/℃	208	255	170	240
倾点/℃	-5	2	-7	15
苯胺点/℃	85.0	73.5		38.0
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	0.924	0.955		1.003
粘重常数	0.870	0.890		0.970
碳型分析/%				
C _A	8.4	20.1		45.0
C _N	51.8	42.1		33.0
C _P	39.8	37.8		22.0
PCA质量分数	<0.03	<0.03		0.15
BaP含量/(mg·kg ⁻¹)	<10	<10		
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	<1	<1		

由表2可以看出,两种环保橡胶增塑剂均满足环保要求。由于机油性质较为复杂,未做详细试验。与DAE相比,两种环保橡胶增塑剂的密度和C_A值小,苯胺点高,说明环保橡胶增塑剂与橡胶的相容性有所降低。相比DAE,目前市售的环保型橡胶增塑剂的C_A值普遍较低,这反映出为了消除致癌性芳烃而导致油品中总芳烃含量降低的情况。

2.2 胶料的混炼性能及包辊性

不同增塑剂胶料的混炼性能及包辊性如表3所示。密炼机炼胶过程的电流与炼胶功率呈正比。

从表3可以看出,4个配方胶料的混炼消耗功率相同,混炼胶在结团性、外观和包辊性方面都表现良好。但是,当环保橡胶增塑剂用量达到40份时,排胶温度降低了5℃,说明其润滑性明显提高。

表3 胶料的混炼性能及包辊性

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
混炼电流/A	12	12	12	12
排胶温度/℃	117	117	118	112
排胶结团性	好	好	好	好
压片后胶片外观	好	好	好	好
包辊性	好	好	好	好

2.3 胶料的硫化特性

不同增塑剂胶料的硫化特性如表4所示。

表4 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
门尼焦烧时间(120℃)/min				
t ₅	12	11	11	14
t ₃₅	14	14	14	17
Δt ₃₀	2	3	3	3
硫化仪数据(150℃)				
F _L /(dN·m)	11.62	13.45	12.84	9.81
F _{max} /(dN·m)	33.13	33.57	31.50	26.25
t ₁₀ /min	1.62	1.60	1.68	1.85
t ₉₀ /min	3.20	2.85	2.92	3.00
V _c /min ⁻¹	53.09	65.93	65.21	67.41

注:V_c=100/(t₉₀-t₅₁)。

由表4可以看出,添加不同增塑剂的4个配方胶料中,BG-4胶料的t₅最长,但与其他配方胶料相比相差不大,不同增塑剂对胶料的加工安全性影响相当。添加30与35份环保橡胶增塑剂时,胶料的硫化特性接近,无显著差异,与添加30份非环保增塑剂的胶料相比,硫化速率指数(V_c)较高,硫化速率较高。当环保橡胶增塑剂用量达到40份时,胶料的F_L和F_{max}减小;t₁₀延长,硫化速率指数高于低用量环保增塑剂胶料。总体来看,添加30~35份环保橡胶增塑剂的胶料与添加30份非环保增塑剂的胶料加工安全性能和硫化特性接近,硫化速

率略高。

2.4 胶料的门尼粘度和门尼松弛

门尼粘度和应力松弛面积反映了胶料的加工性能。不同增塑剂胶料的门尼粘度和门尼松弛面积如表5所示。

表5 胶料的门尼粘度和门尼松弛面积

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	27	26	29	17
门尼松弛面积	47	48	48	28

由表5可以看出,添加30~35份环保橡胶增塑剂时,胶料的门尼粘度和门尼松弛面积与添加30份非环保增塑剂的胶料相当,可以满足工业胶板生产过程中对胶料加工性能的要求。环保橡胶增塑剂用量达到40份时,胶料的门尼粘度和门尼松弛面积明显减小。

2.5 硫化胶的物理性能

不同增塑剂硫化胶的物理性能如表6所示。

表6 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
邵尔A型硬度/度	70	65	67	64
100%定伸应力/MPa	4.46	3.94	3.94	3.11
300%定伸应力/MPa	14.1	13.6	13.3	11.1
拉伸强度/MPa	18.3	18.6	19.4	18.8
拉断伸长率/%	388	446	476	485
拉断永久变形/%	26	26	26	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	56	54	60
回弹值/%	48	47	48	47

注:硫化条件为150℃×15 min。

由表6可以看出,在相同用量下,非环保增塑剂硫化胶的硬度高于环保橡胶增塑剂硫化胶,而环保橡胶增塑剂硫化胶的硬度受增塑剂用量影响不大。从拉伸强度和拉断伸长率来看,环保橡胶增塑剂硫化胶均高于非环保橡胶增塑剂硫化胶,且随着环保橡胶增塑剂用量的增大,硫化胶的拉断伸长率逐渐增大,而环保橡胶增塑剂用量为35份时的硫化胶的拉伸强度达到最大,增大到40份时,硫化胶的拉伸强度又略有减小。非环保增塑剂硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度均略高于环保橡胶增塑剂硫化胶;当环保橡胶增塑剂用量为30与35份时,硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度无显著差异,当用

量达到40份时,硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力明显减小,而撕裂强度增大。增塑剂的种类和用量对硫化胶的拉断永久变形和回弹值无显著影响。

2.6 硫化胶的耐老化性能

不同增塑剂硫化胶的耐老化性能见表7。

表7 硫化胶的耐老化性能

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
拉伸强度/MPa				
老化前	18.3	18.6	19.4	18.8
老化后	17.0	17.0	16.0	12.1
变化率/%	-7	-9	-18	-36
拉断伸长率/%				
老化前	388	446	476	485
老化后	340	355	353	407
变化率/%	-12	-20	-26	-16

注:老化条件为70℃×72 h。

由表7可以看出,非环保增塑剂硫化胶的耐老化性能优于环保橡胶增塑剂硫化胶,而随着环保橡胶增塑剂用量增大,硫化胶的耐老化性能下降。

2.7 硫化胶的压缩生热和压缩永久变形

不同增塑剂硫化胶的压缩生热和压缩永久变形如表8所示。

表8 硫化胶的压缩生热和压缩永久变形

项 目	配方编号			
	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4
压缩生热性能 ¹⁾				
终动压缩率/%	10.6	10.9	11.7	14.6
压缩温升/℃	24.7	25.1	25.7	21.7
永久变形/%	2.3	2.3	2.6	2.3
压缩永久变形/%	25	23	23	22

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。

由表8可以看出:非环保增塑剂硫化胶的终动压缩率、压缩生热与添加相同用量的环保橡胶增塑剂硫化胶相当,而随着环保橡胶增塑剂用量的增大,硫化胶的终动压缩率增大;环保橡胶增塑剂用量为40份时,硫化胶的压缩生热显著降低;增塑剂的种类和用量对硫化胶压缩生热试验的永久变形和压缩永久变形无显著影响。

3 结论

对于高性能NR工业胶板,相同用量的环保橡胶增塑剂(A0709/A1820B并用体系)胶料与非环

保增塑剂(20[#]机油/DAE并用体系)胶料性能基本接近,且部分性能略优。对于试验配方工业胶板胶料,环保橡胶增塑剂可以等量或适当加量替代非环保增塑剂,可以改善工业胶板的环保性能,而对工业胶板的主要性能不会造成明显影响。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶板现状与发展[J]. 橡塑技术与装备, 2005, 31(11): 6-10.
- [2] 李树博. 搞好橡胶制品企业的几点建议[J]. 橡胶科技, 2004, 2(1): 17.

收稿日期: 2017-11-14

Application of Environmentally Friendly Aromatic Plasticizer in High Performance Industrial Rubber Sheet

YU Enqiang¹, YU Miao², FENG Tao¹, JIANG Yunping²

(1. China Offshore Bitumen Co., Ltd, Binzhou 256601, China; 2. Beijing Rubber Industry Research and Design Institute, Beijing 100143, China)

Abstract: In this study, the application of aromatic-based environmentally friendly rubber plasticizer blend of A0709/A1820B in industrial rubber sheet was investigated and compared with current non-green plasticizer system of 20[#] oil and DAE. The results showed that most of the properties of the rubber compound with the same amount A0709/A1820B blend were basically same as those of the compound with current non-green plasticizer system, and some properties were even slightly improved. It was demonstrated that the environmentally friendly rubber plasticizer blend could be used to replace the current non-green plasticizer system, with either the same amount or appropriately increased amount, in order to improve the environmental protective performance of industrial rubber sheet, while the other main properties of the rubber sheet were kept unchanged.

Key words: environmentally friendly; plasticizer; industrial rubber sheet

东海炭素全资收购理查德森

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

日本东海炭素株式会社(Tokai Carbon Co., 简称东海炭素)与美国理查德森炭黑公司(Sid Richardson Carbon Co., 简称理查德森)于2018年6月26日达成协议,东海炭素将以约3.1亿美元的价格收购理查德森100%的股份。协议的后续及落实工作将在未来几个月内完成。双方表示,在收购期间及收购完成后,将确保理查德森的经营方式不会有任何改变。该收购案一旦获得监管当局批准,新公司将被命名为东海炭素理查德森炭黑公司(Tokai Carbon & SRC Co.)。

东海炭素表示,该收购将有益于东海炭素在北美市场的扩张。北美市场是仅次于中国市场的第二大炭黑市场。

该收购案完成后,东海炭素将成为排名在江西黑猫炭黑股份有限公司之后的世界第五大炭黑供应商,炭黑总年产能将达到93.7万t,可为全球客户长期、稳定和可靠地供货。届时,东海炭素在全球将拥有9个工厂,包括在日本和美国各有的3个工厂以及在中国、泰国和加拿大各有的1个工厂。

理查德森市场副总裁Greg King表示:“公司将履行已定供货协议,并将一如既往地开展业务。”

理查德森是美国最大的炉法炭黑制造商。在德克萨斯州的大斯普林(Big Spring)、博格(Borger)以及路易斯安那州的埃迪斯(Addis)建有生产设施,普利司通、米其林、固特异和大陆马牌等轮胎巨头均为其重要客户。该公司2017财年销售额为3.119亿美元,较2016财年同比增长21%。

(朱永康)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告