

恒低门尼粘度混合橡胶的研制

朱德创,袁 意,唐海龙,冯富强,卓容燕

(海南天然橡胶产业集团股份有限公司 海南先进天然橡胶复合材料工程研究中心,海南 澄迈 571924)

摘要:以子午线轮胎橡胶(天然橡胶)为主胶种,全乳胶等外标胶、胶清胶、异戊橡胶和顺丁橡胶为辅胶种,通过密炼机干法混炼制备恒低门尼粘度的混合橡胶。结果表明:混合橡胶的门尼粘度低且恒定,混合橡胶可以保存8个月以上;与马来西亚天然橡胶CV60相比,混合橡胶的门尼粘度变化率较低,拉伸强度较高,其他性能相当。混合橡胶可以满足国内橡胶制品客户的要求。

关键词:混合橡胶;天然橡胶;门尼粘度;干法混炼

中图分类号:TQ332.1;TQ330.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2018)09-19-04

由于分子链上有磷脂基和醛基等官能团,天然橡胶(NR)在贮存过程中分子容易交联形成网状结构而逐渐硬化,导致其塑性初值(P_0)和门尼粘度提高,塑性保持率(PRI)降低,而其相对分子质量和粘弹性能也因分子交联和枝化而改变^[1]。门尼粘度是衡量NR加工性能和使用性能的重要指标,在贮存过程中,门尼粘度的变化导致NR性能受到影响^[2]。门尼粘度稳定的NR可以简化橡胶制品的加工工艺,保证橡胶制品性能一致;恒低门尼粘度的NR可以减少或免去烘胶和塑炼工序^[3],有利于降低能耗。

近年来,人们主要采用湿法混合制备门尼粘度恒定的NR,所用助剂为联胺和羟胺等,该类化学试剂稳定性差,会造成环境污染,导致我国没有规模化生产的低门尼粘度NR。而我国橡胶制品,特别是密封橡胶制品行业为降低能耗和成本,大量需要恒低门尼粘度的NR,主要进口马来西亚牌号为CV60的NR(以下简称CV60)。因此,研制门尼粘度低且恒定、性能达到CV60的混合橡胶具有重要的意义。

以低门尼粘度、低相对分子质量的高分子材料作为增塑剂可以润滑NR分子链,解除NR分子链之间的缠结,减缓NR分子之间的交联,降低NR门

尼粘度,抑制NR橡胶贮存硬化。

本工作通过密炼机干法混炼,制备恒低门尼粘度、环保、性能稳定的混合橡胶,并考察混合橡胶的性能,为恒低门尼粘度橡胶的研制提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

子午线轮胎橡胶(A),海南天然橡胶产业集团股份有限公司(以下简称海胶集团)金隆橡胶加工厂产品;全乳胶等外标胶(B),海胶集团金水橡胶加工厂产品;胶清胶(C),海胶集团金兴橡胶加工厂产品;异戊橡胶(D),宁波金海晨光化学股份有限公司产品;顺丁橡胶(E),中国石化齐鲁石化公司产品;CV60,马来西亚产品;氧化锌,扬州振中锌业有限公司产品;硬脂酸,石家庄宏达锌业有限公司产品;硫黄,南宁五星饲料添加剂有限公司产品;促进剂M,浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品。

1.2 配方

单胶种检测配方见表1,混合橡胶试验配方见表2。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-150型开炼机,大连富泰橡胶机械有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;DHG-9023A型烘箱,上海精宏试验设

作者简介:朱德创(1986—),男,海南万宁人,海南先进天然橡胶复合材料工程研究中心工程师,学士,主要从事橡胶配方技术研发和生产工艺管理工作。

E-mail:181685443@qq.com

表1 单胶种检测配方 份

组 分	A配方	B配方	C配方	D配方	E配方
胶种					
A	100	0	0	0	0
B	0	100	0	0	0
C	0	0	100	0	0
D	0	0	0	100	0
E	0	0	0	0	100
氧化锌	6	6	6	6	6
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促进剂M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合计	110.5	110.5	110.5	110.5	110.5

表2 混合橡胶试验配方 份

组 分	配方编号					
	A1	B1	C1	D1	E1	F1
胶种						
A	60	60	57	55	55	0
B	7	10	10	10	10	0
C	18	10	13	20	15	0
D	10	15	15	10	15	0
E	5	5	5	5	5	0
CV60	0	0	0	0	0	100
氧化锌	6	6	6	6	6	6
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促进剂M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合计	110.5	110.5	110.5	110.5	110.5	110.5

备有限公司产品;DR2-5D型高温马弗炉,上海唐河实业发展有限公司产品;TM8100型半自动定氮仪,福斯分析仪器公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度测试仪和AI-7000LA20型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;P14型塑性计,英国华莱士公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 单胶种检测胶料

按照GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》在开炼机上进行胶料混炼。混炼胶停放8 h,在平板硫化机上硫化。

1.4.2 混合橡胶试验胶料

胶料混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:生胶A→生胶B,C,D和E→压压砣→1 min→提压砣→翻炼15 s→压压砣→3 min→提压砣→翻炼15 s→压压砣→5 min或温度达到 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→排胶→压

片。混炼胶停放8 h,在平板硫化机上硫化。

1.5 测试分析

灰分质量分数按照GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法》进行测试,杂质质量分数按照GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》进行测试,挥发分质量分数按照GB/T 24131—2009《生橡胶 挥发分含量的测定》进行测试,氮质量分数按照GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定》进行测试, P_0 和PRI按照GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》进行测试,门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》进行测试。

NR和混合橡胶硫化胶拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 单胶种性能

单胶种性能见表3。

从表3可以看出:橡胶A的相对分子质量较大,门尼粘度较高,使用时需要塑炼,导致混炼成本提高,但其拉伸强度和拉伸伸长率较高,在混合橡胶中的用量不宜大于60份;橡胶B的杂质和灰分质量分数较大,相对分子质量较大,门尼粘度也较高,拉伸强度较低,在混合橡胶中的用量不宜大于10份;橡胶C的挥发分、氮质量分数较大,非胶组分多, P_0 、PRI和相对分子质量较小,门尼粘度较低,

表3 单胶种性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
杂质质量分数	0.04	0.10	0.03	0.03	0.05
灰分质量分数	0.57	0.64	0.72	0.15	0.01
挥发分质量分数	0.47	0.26	1.14	0.19	0.08
氮质量分数	0.41	0.30	1.70	0.09	0.07
P_0	44	32	20	35	29
PRI	67	49	20	30	74
相对分子质量 $\times 10^{-4}$	89	58	32	14	15
门尼粘度ML[(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	103	83	43	40	45
硫化胶性能(140 $^{\circ}\text{C}\times 25\text{ min}$)					
邵尔A型硬度/度	42	37	36	40	56
拉伸强度/MPa	27.7	19.8	28.4	25.3	14.7
拉伸伸长率/%	761	743	695	734	730

拉伸强度较高,考虑其对胶料强度的贡献,在混合橡胶中的用量不应大于15份;橡胶D的相对分子质量较小,门尼粘度较低,物理性能与NR相当,其分子链两端没有其他官能团^[4],可以作为NR的增塑剂,达到抑制NR贮存硬化的目的,在混合橡胶中的用量不应大于15份;橡胶E的相对分子质量较小,门尼粘度较低,流动性较好,但拉伸强度较低,在混合橡胶中的用量不应大于5份。

2.2 混合橡胶性能

混合橡胶性能见表4。

表4 混合橡胶性能

项 目	配方编号				
	A1	B1	C1	D1	E1
杂质质量分数	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05
灰分质量分数	0.50	0.41	0.55	0.55	0.52
挥发分质量分数	0.32	0.23	0.44	0.45	0.41
氮质量分数	0.58	0.42	0.47	0.70	0.52
P ₀	32	31	30	26	30
PRI	72	69	66	67	58
门尼粘度ML[(1+4) 100 °C]	76	77	67	57	59
硫化胶性能(140 °C×25 min)					
邵尔A型硬度/度	42	40	39	45	39
拉伸强度/MPa	23.9	25.5	24.0	21.3	24.1
拉断伸长率/%	743	800	815	777	789

从表4可以看出:随着橡胶A用量减小,胶料的门尼粘度逐渐降低;橡胶A用量为55份的D1和E1配方胶料的门尼粘度较低,物理性能较好;随着橡胶C用量增大,胶料的氮质量分数逐渐增大,硬度增大。综合来看,添加低门尼粘度、低相对分子质量的橡胶可以制备低门尼粘度的混合橡胶,筛选出的最优配方为E1配方。将E1配方胶料与CV60对应的F1配方胶料进行性能比较。

2.3 E1与F1配方胶料性能对比

E1与F1配方胶料的门尼粘度-时间关系见图1,性能见表5。

从图1可以看出,E1和F1配方胶料在8个月内的门尼粘度呈上升趋势,但仍然保持较低的门尼粘度,其中F1配方胶料的门尼粘度变化率为11.0%,E1配方胶料的门尼粘度变化率为5.2%。

从表5可以看出,E1配方胶料性能达到F1配方胶料性能水平,且拉伸强度更高。这说明低门尼粘度、低相对分子质量的橡胶可以解除NR分子链之间的缠链结,抑制磷脂基和醛基等官能团反应,减缓硬化现象。

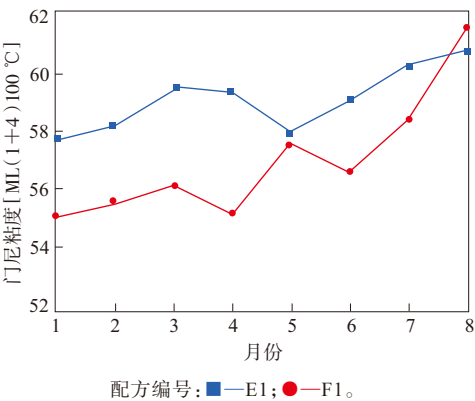


图1 E1和F1配方胶料的门尼粘度-时间关系

表5 E1和F1配方胶料的性能

项 目	E1配方	F1配方
杂质质量分数	0.05	0.01
灰分质量分数	0.5	0.5
挥发物质量分数	0.4	0.5
氮质量分数	0.5	0.4
P ₀	30	30
PRI	66	85
存放3个月的门尼粘度 [ML(1+4) 100 °C]	56	59
硫化胶性能(140 °C×25 min)		
邵尔A型硬度/度	39	40
拉伸强度/MPa	24.2	20.7
拉断伸长率/%	720	750

3 结论

以海胶集团的子午线轮胎橡胶为主胶种,以全乳胶等外标胶、胶清胶、异戊橡胶和顺丁橡胶为辅胶种,通过密炼机干法混炼制备的混合橡胶门尼粘度低且恒定,可以保存8个月以上。与CV60相比,混合橡胶的门尼粘度变化率较低,拉伸强度较高,其他性能相当,可以满足国内橡胶制品客户的要求。

参考文献:

[1] 黎沛森,李小霞,陈成海. 天然橡胶分子结构的研究——Ⅱ. 天然橡胶分子关联及其对生胶性能的影响[J]. 热带作物学报,1988(1): 75-84.

[2] 黄红海,张北龙,邓维用,等. 几种天然橡胶恒粘剂恒粘特性的研究[J]. 热带农业科学,2010,30(3):1-5.

[3] 王永周,张北龙,黄红海,等. 恒粘剂硫酸联胶对天然橡胶硫化特性的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(1):27-30.

[4] 张立群,张继川,廖双泉. 天然橡胶及生物基弹性体[M]. 北京:化学工业出版社,2014.

收稿日期:2018-03-16

Development of Constant and Low Mooney Viscosity Hybrid Rubber

ZHU Dechuang, YUAN Yi, TANG Hailong, FENG Fuqiang, ZHUO Rongyan

(China Hainan Rubber Industry Group Co., Ltd, Chengmai 571924, China)

Abstract: Using radial tire rubber (natural rubber) as the main rubber material, and substandard rubber, skim rubber, isoprene rubber and butadiene rubber as the auxiliary rubber varieties, the hybrid rubber with constant and low Mooney viscosity was prepared by dry mixing with inner mixer. The results showed that, the Mooney viscosity of the hybrid rubber was low and constant, which could be kept for more than 8 months. Compared with natural rubber CV60 from Malaysia, the change rate of the Mooney viscosity of the hybrid rubber was lower, the tensile strength was higher, and other performances were equivalent. The hybrid rubber could meet the requirements of domestic rubber products.

Key words: hybrid rubber; natural rubber; Mooney viscosity; dry mixing

乌兹别克斯坦安格连橡胶厂项目竣工验收

中图分类号:TQ336.1/.2 文献标志码:D

2018年7月25日,乌兹别克斯坦安格连橡胶厂项目举行了竣工验收签字仪式,标志着项目建设阶段目标圆满完成,填补了中亚地区轮胎产业的空白。

该项目是中国和乌兹别克斯坦经贸合作的重要成果之一,也是北京橡胶工业研究设计院有限公司(以下简称北橡院)第1个“一带一路”建设项目。2014年8月,由北橡院与保利科技有限公司组成的联合体与乌兹别克斯坦国家化工公司签署了EPC总承包合同。项目投资总金额为1.84亿美元,工期为34个月,首期年产能300万条半钢子午线轮胎、20万条斜交农业轮胎和10万Am输送带。根据设计方案,项目全部采用中国的生产设备和工艺技术。项目于2017年3月15日进行设备安装,2017年9月1日试生产第1条轮胎。2017年年底,轮胎生产线和输送带生产线打通。

乌兹别克斯坦安格连橡胶厂项目一期目标的圆满完成,为其二期项目及其他配套项目的承接奠定了良好的基础,也为北橡院其他“一带一路”项目建设树立了榜样。

(熊 伟)

印度天然橡胶产量下滑困扰轮胎业

中图分类号:TQ332 文献标志码:D

据印度《商业线报》报道,印度出台促进国内生产的举措后,轮胎消费量上升,但印度天然橡胶(NR)产量持续下滑正在困扰印度轮胎行业。

据印度橡胶管理局的最新数据,2018财年的头两个月(4—5月),印度NR产量为8.2万t,比上年同期的9.8万t下降16%,而NR消费量增长了13%,达到20万t,NR供应缺口高达12万t。印度汽车轮胎制造商协会(ATMA)在与印度商务部的沟通中表示,印度NR供应持续下滑且供应不稳定影响了印度轮胎企业的正常生产。

轮胎行业需依赖征收高关税的进口NR,以弥补不断增大的NR缺口。NR的进口关税高达25%,进口政策环境异常严苛,需要遵守NR进口与轮胎出口义务和前提条件,而且轮胎出口义务期限已从18个月缩短至6个月,这使轮胎行业处境更加艰难。虽然印度政府已取消了进口NR须事先批准的港口限制,但是由于进口产品对维持轮胎企业的运转至关重要,ATMA提出取消轮胎行业所有进口产品的港口限制。

(清 风)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织