

氯丁橡胶SN121基本性能的研究

柏常春

(中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司, 山西 大同 038103)

摘要: 研究氯丁橡胶SN121的基本性能, 并与国内同类产品山纳CR121及国外同类产品GW和GS进行对比。结果表明: SN121在开炼机上的包辊性能和在密炼机中的混炼性能良好, 与GW和GS相近, 优于CR121, 内在质量均匀、稳定; 门尼焦烧时间和 t_{10} 较长, 具有较好的加工安全性, 硫化速度适中; 门尼粘度与CR121和GW相当; 拉伸强度与GW和GS相近, 高于CR121。SN121的综合物理性能与GW和GS相近, 优于CR121。

关键词: 氯丁橡胶; 开炼; 密炼; 硫化特性; 物理性能

山纳合成橡胶有限责任公司是山西合成橡胶集团与亚美尼亚的纳依里特(Nairit)股份有限公司合资成立的企业。该公司不仅继承了山橡公司近50年的氯丁橡胶生产经验, 而且引进了纳依里特公司先进的成熟的氯丁橡胶生产工艺和专有技术。

SN121是山纳合成橡胶有限责任公司氯丁橡胶首选产品, 是在CR121基础上进行改良的新产品, 属于硫黄调节型低结晶性品种。它采用了世界主流工艺配方和先进的相对分子质量调控技术, 在乳液聚合过程中控制聚合物相对分子质量, 无需传统工艺中聚合结束后4~8 h的断链过程。产品门尼粘度稳定, 整体质量得到较大提升。

本课题研究SN121的基本性能, 并与国内外同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

氯丁橡胶: SN121和CR121, 山纳合成橡胶有限责任公司产品; GS, 日本电化公司产品; GW, 美国杜邦公司产品。

1.2 配方

基本配方(GB/T 21462—2008氯丁二烯橡胶评价配方): 生胶, 100; 硬脂酸, 0.5; 氧化镁, 4; 氧化锌, 5; 合计, 109.5。

BANDEN炭黑配方[阪东(上海)管理有限公司检验配方]: 生胶, 100; 硬脂酸, 1; 氧化镁, 5; 氧化锌, 5; 炭黑N550, 50; 增塑剂DOP, 5; 合计, 166。

山纳炭黑配方(山纳研发实验室炭黑胶料检验配方): 生胶, 100; 硬脂酸, 1; 氧化镁, 4; 氧化锌, 5; 炭黑N770, 30; 增塑剂DOP, 5; 防老剂ODA, 2; 防老剂TPPD, 0.5; 特种防焦剂, 0.25; 合计, 147.75。

1.3 主要设备与仪器

XK-160A型开炼机, 无锡市创成橡塑机械有限公司产品; KY-3220型密炼机, 东莞市后街开研机械设备有限公司厂产品; RC2000E型无转子硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; GT-7080-82型门尼粘度计、GT-AI-3000型拉力试验机和GT-7014-H30型电热平板硫化机, 高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

基本配方胶料混炼在开炼机上进行。混炼工艺为: 辊温(50 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, 生胶塑炼6 min后下片, 胶料冷却至室温, 然后进行混炼, 辊温(50 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, 依次加入硬脂酸、氧化镁、氧化锌, 混炼均匀后下片, 停放2 h以上。

炭黑配方胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机上进行, 温度30 $^{\circ}\text{C}$, 转子转速50 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼

工艺为：生胶 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 提砵 $\rightarrow$ 氧化镁、硬脂酸、防老剂等 $\rightarrow$ 压砵 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 提砵 $\rightarrow$ 炭黑和增塑剂 $\rightarrow$ 压砵 $\xrightarrow{2.5\text{ min}}$ 排胶（100℃）；二段混炼在开炼机上进行，混炼工艺为：一段混炼胶 $\rightarrow$ 氧化锌 $\rightarrow$ 促进剂 $\rightarrow$ 下片，室温停放24 h后在开炼机上补充加工，停放16 h以上。

试样在平板硫化机上硫化，硫化条件为160℃/15 MPa $\times$ 15 min。

1.5 性能测试

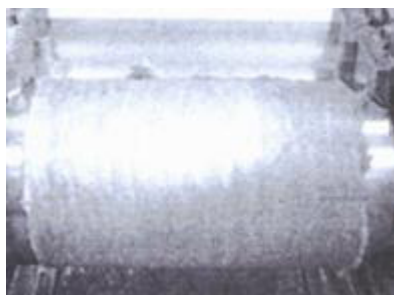
胶料各项性能均按国家相应标准进行测试。



(a) SN121



(b) CR121



(c) GW



(d) GS

图1 生胶塑炼1 min后包辊情况

滑，有明显的分子链取向的痕迹，包辊性良好；CR121胶面有破洞现象，弹性较大，这是因为其橡胶分子链缠结和维持卷曲的形变较大，排列的方式较多，不易取向，分子链段在1 min内来不及运动导致胶面破损，但随着塑炼时间延长，CR121也能完整包辊。

2.2 密炼机混炼性能

胶料在密炼机中受到的机械剪切作用比在开炼机上大得多，加上剧烈升温导致的热氧化裂解作用，塑炼速度加快，胶料在短时间内达到一定的塑性状态^[2]。胶料在混炼过程中的影响因素较多，若工艺参数恒定，单位体积胶料混炼所吸收的能量反映

2 结果和讨论

2.1 开炼包辊性能

良好的包辊性能是橡胶加工的前提，在机械剪切力作用下，橡胶分子链柔性较好，能够尽快取向，同时大分子链断裂，塑性提高，并且获得适当的流动性，以满足后续加工工序的要求^[1]；另一方面，它也能反映生胶本身内在质量的优劣。不同厂家氯丁橡胶塑炼1 min后包辊情况如图1所示。

从图1可以看出：在剪切力的作用下，SN121，GW和GS在1 min内能完整包辊，并且胶面平整、光

胶料达到的有效剪切变形和对物料的分散作用^[2]。胶料的混炼性能可以用密炼机负荷电流表征，负荷电流的变化反映胶料混炼过程中的能耗情况。胶料的混炼性能如表1所示。

从表1可以看出：在密炼机中塑炼，SN121的负荷电流与GW和GS相近，胶料的粘弹性与混炼能耗线性相关，说明SN121与GW和GS粘弹性接近，三者塑炼效果相当，而CR121稍差；混炼过程中SN121的负荷电流与GW和GS相近，混炼性能较好，说明胶料通过流动或变形对炭黑表面进行湿润并实现充分接触，渗入炭黑结构的内部空间，对炭黑粒子进行湿润和分割包围，实现了两相表面之间的充分接触，达

表1 胶料的混炼性能¹⁾

项 目	SN121	CR121	GW	GS
密炼机初炼				
电流/A				
生胶塑炼	10	13	11	10
加小料	10	14	11	10
加炭黑和增塑剂DOP	19	20	20	18
排胶温度/℃	100	100	100	100
排胶成团性	好	好	好	好
开炼机终炼				
压出胶片外观	好	好	好	好
包辊性	稍粘辊	不粘辊	不粘辊	不粘辊

注：1) 采用山纳炭黑配方。

到相溶效果^[2]。

2.3 硫化特性

氯丁橡胶和其它二烯类橡胶不同，因其含有氯而使双键部位的活性下降，硫的反应受到限制，不会产生大量的多硫交联键^[3]，因此很少用硫黄硫化，一般是由占微观结构1.5%的顺式1, 2-结构产生的叔烯丙基氯作为交联点，通过金属氧化物进行交联反应而形成网状结构^[4]。但是，氯丁橡胶又属于丁二烯类橡胶，硫化反应中交联占优势，因此，氯丁橡胶具有稳定的硫化平坦区，不像天然橡胶那样有硫化返原现象。基本配方胶料160℃的硫化曲线如图2所示，硫化特性如表2所示。

从图2和表2可以看出：SN121，GW和GS的硫化曲线接近，都有很好的硫化平坦区，CR121的硫化平坦性稍差；SN121的门尼焦烧时间和 t_{10} 较长，加工安全性较好，CR121，GW和GS的门尼焦烧时间和 t_{10} 较短；SN121的 t_{90} 和硫化速率指数(V_c)介于其它三者

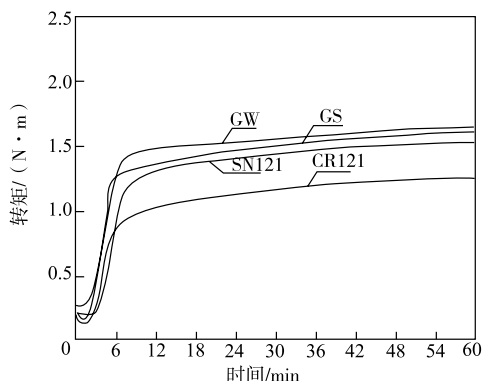


图2 基本配方胶料160℃时的硫化曲线

表2 基本配方胶料的硫化特性

项 目	SN121	CR121	GW	GS
门尼焦烧 t_5 (120℃)/min	76	53	42	54
硫化仪数据 (160℃)				
M_L /(N·m)	0.220	0.145	0.250	0.175
M_H /(N·m)	1.555	1.270	1.660	1.625
t_{10} /min	4.10	2.80	2.52	2.42
t_{50} /min	5.88	4.83	4.78	4.23
t_{90} /min	24.65	26.75	17.88	25.50
V_c /min ⁻¹	4.9	4.2	6.5	4.3

之间，硫化速度适中。

2.4 物理性能

基本配方试验结果如表3所示，炭黑胶料配方试验结果如表4和表5所示。

从表3~5可以看出：SN121与CR121和GW的门尼粘度相当；SN121的拉伸强度与GW和GS相近，都高于CR121；SN121的300%定伸应力和500%定伸应力略低于GW，GS和CR121；SN121的拉断伸长率略高，GW，GS和CR121的拉断伸长率相近。

表3 基本配方胶料物理性能

项 目	SN121	CR121	GW	GS
门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	44	43	43	38
硫化胶性能 (160℃×15min)				
300%定伸应力/MPa	1.7	2.0	2.1	2.0
500%定伸应力/MPa	2.8	3.5	3.8	3.9
拉伸强度/MPa	28.7	26.0	28.9	29.9
拉断伸长率/%	1009	912	903	912

表4 BANDEN炭黑配方胶料物理性能

项 目	SN121	CR121	GW	GS
拉伸强度/MPa	21.5	17.3	21.4	21.2
拉断伸长率/%	278	224	277	276

表5 山纳炭黑配方胶料性能

项 目	SN121	CR121	GW	GS
300%定伸应力/MPa	8.3	9.8	9.7	9.9
500%定伸应力/MPa	16.8	19.5	19.2	18.9
拉伸强度/MPa	21.9	18.6	21.8	20.7
拉断伸长率/%	675	521	567	552

3 结论

(1) SN121在开炼机上的包辊性能和在密炼机中的混炼性能良好,与GW和GS相近,优于CR121。SN121内在质量均匀、稳定。

(2) SN121的门尼焦烧时间和 t_{10} 较长,加工安全性较好,硫化速度适中;门尼粘度与CR121和GW相当;拉伸强度与GW和GS相近,高于CR121。SN121的物理性能与国外同类产品GW和GS相近,优于CR121。

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: 120-139.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 65-68.
- [3] 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 697-699.
- [4] 卿田兼成. 氯丁橡胶加工技术[M]. 刘登祥译. 北京: 化学工业出版社, 1980: 13-25.

Properties of Chloroprene Rubber SN121

Bai Changchun

(Bluestar Shanna Synthetic Rubber Group Co., Ltd., Datong 038103, China)

Abstract: The basic properties of chloroprene rubber SN121 was investigated and compared with Shanna CR121 and similar foreign products GW and GS. The processing property of SN121 in two roll mill and inner mixer was good, similar to GW and GS, and better than CR121. The product quality was uniform and stable. The Mooney scorch time and t_{10} were long, indicating good processing safety, and the curing speed was moderate. The Mooney viscosity was similar to CR121 and GW. The tensile strength of the vulcanizates was similar to GW and GS, and higher than CR121. Overall, the comprehensive physical properties of SN121 were close to foreign products GW and GS, and better than domestic product CR121.

Keywords: chloroprene rubber; two roll mill mixing; inner mixer mixing; curing characteristics; physical properties

信息·资讯

山东天弘9万t乙丙橡胶项目建成投产

日前, 山东天弘化学有限公司年产9万t乙丙橡胶项目建成投产。该项目于2012年6月在山东东营港经济开发区启动。为降低能耗, 该项目在建设过程中选用了节能、环保的新型装备, 如45

万t气分换热装置采用了高效节能复合型蒸发式冷却冷凝装置, 较传统换热设备节能30%以上。

山东天弘化学有限公司是万达集团投资最大的全资子公司。
崔小明