

NR 塑性值取值范围的确定

张友南,黄友剑,杨 军

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:研究 NR 生胶塑性值对硫化胶物理性能及热老化性能的影响。根据计算机模拟曲线,分析试样高度测量误差与塑性值取值范围的相关性。结果表明,NR 塑性值取值宜在 0.34~0.46 内,取值范围的差值在 0.04~0.06 之间比较合适。

关键词:NR;塑性值;取值范围

中图分类号:TQ332;TQ330.7+3

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)03-0179-03

NR 是橡胶工业中消耗量最大的通用橡胶,特别在轮胎工业和减震制品行业中得到大量应用。由于 NR 的相对分子质量分布较宽,范围为 3 万~3 000 万^[1],如果不对 NR 进行有效塑炼而直接混炼,一方面,很难将各种配合剂与其混炼均匀,不利于提高生产效率;另一方面,如果在密炼机中混炼的时间过长,容易造成机内胶料温升过快,使某些低熔点物质发生分解,若温度过高,还有可能使胶料本身发生化学降解。因此,在橡胶制品的实际生产中,一般要求在混炼之前对 NR 生胶进行塑炼,以降低其中高相对分子质量组分的比例。但是,并非 NR 生胶的塑性值越大越好,塑性值太大,其中的低相对分子质量组分过多,橡胶中可以参加化学反应的交联点过多,在混炼时需要更多的硫化剂才能达到胶料的有效硫化状态。即便如此,仍然有可能使硫化胶的一些性能,如拉伸伸长率、拉伸强度等下降。因此,NR 的有效塑炼是提高生产效率和保证橡胶制品质量的一道必不可少的生产工序。

生胶塑炼的方法有物理增塑法、化学增塑法和机械增塑法等,前两种方法主要作为机械增塑法的补充。生胶塑炼后,对其塑炼效果的衡量方法有威廉氏压缩法、门尼粘度法和压出法(用毛细管流变仪测试)等。

关于 NR 生胶塑性值的具体范围,目前橡胶

行业没有统一的、可备查询的数据,生产厂家主要根据自身设备和产品的生产工艺对胶料的实际要求来确定,一般取 0.39~0.47,0.35~0.43 等。本工作根据 NR 塑性值对硫化胶性能的影响确定其适宜的取值范围。

1 实验

1.1 原材料

NR,1[#] 标准胶,海南热带农产品加工设计研究所产品;其余配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

胶料基本配方为:NR 100,氧化锌 7,硬脂酸 1.5,硫黄 2.3,促进剂 CZ 1.15,促进剂 DM 0.75,促进剂 TMTD 0.25,炭黑 N330 32,沥青 2.5,防老剂 A 0.7,防老剂 D 1.2。硫化条件:143 ℃×15 min(压缩永久变形试样硫化时间为 20 min)。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-D350×350×2 平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;LH-90 橡胶硫化仪,DXLL-10000 电子拉力试验机,WS-1 橡胶威廉氏塑性试验计,XY-1 型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;101-2 型电热鼓风老化箱,上海沪南科学仪器联营厂产品。

1.4 性能测试

生胶塑性值及硫化胶各项物理性能均按相应国家标准测试。

作者简介:张友南(1972-),男,湖北黄石人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶制品配方设计和生产工艺研究工作。

2 结果与讨论

2.1 生胶塑性值对胶料物理性能的影响

不同塑性值 NR 的胶料物理性能如表 1 所示。由表 1 可以看出,不同塑性值的生胶,其胶料硫化曲线特征值和硫化胶物理性能相差不大,但耐热老化性能随着塑性值的增大而提高。这可能是由于在相同的混炼工艺和硫化条件下,塑性值大的生胶在混炼时各种原材料混合更容易、分散也更均匀,从而使硫化胶的耐热老化性能提高。

表 1 不同塑性值 NR 的胶料物理性能对比

项 目	胶料编号					
	1	2	3	4	5	6
威廉氏塑性值	0.35	0.37	0.39	0.41	0.43	0.45
t_{10}/min	3.22	3.34	3.38	3.38	3.22	3.26
t_{90}/min	6.26	6.22	6.50	6.10	6.06	6.06
邵尔 A 型硬						
度/度	57	57	57	57	58	58
300%定伸应						
力/MPa	8.78	8.98	8.11	8.69	9.30	9.45
拉伸强度/						
MPa	28.8	29.3	27.8	27.7	26.3	26.1
拉断伸长						
率/%	588	580	553	568	542	523
压缩永久变形(100℃×						
24 h)/%	44.4	46.1	45.1	43.5	42.7	43.8
100℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬						
度变化/度	+4	+3	+3	+3	+3	+3
拉伸强度变						
化率/%	-12.3	-17.8	-15.5	-14.1	-5.97	-3.07
拉断伸长率						
变化率/%	-11.6	-22.7	-12.5	-14.9	-10.7	-4.62

2.2 计算公式模拟曲线与分析

2.2.1 计算公式

在一定范围(取值范围的差值为 0.07~0.10)内,塑性值取值范围的改变不会引起试样高度测量数据的误差。由于测量误差和计算公式的非线性关系,可将计算公式输入计算机,模拟出塑性值与试样高度测量值之间的关系曲线。NR 塑性值 P 的计算公式如下:

$$P = \frac{H_0 - H_2}{H_0 + H_1} \tag{1}$$

式中 H_0 ——试样的原始高度(一般取 10),mm;

H_1 ——试样进入测试仪器后预热 3 min、

再压缩 3 min 后的高度,mm;
 H_2 ——试样取出后,在标准室温条件下停放 3 min 后测试的高度,mm。

各项数据均要求准确到小数点后第 2 位。根据实际生产中的大量原始记录分析, H_2 与 H_1 的差值一般在 1.00~1.80 mm 之间,因此假设取定如下 3 组数据: $H_2 = H_1 + 1.25$, $H_2 = H_1 + 1.45$, $H_2 = H_1 + 1.65$,代入式(1)可得到以下 3 个公式:

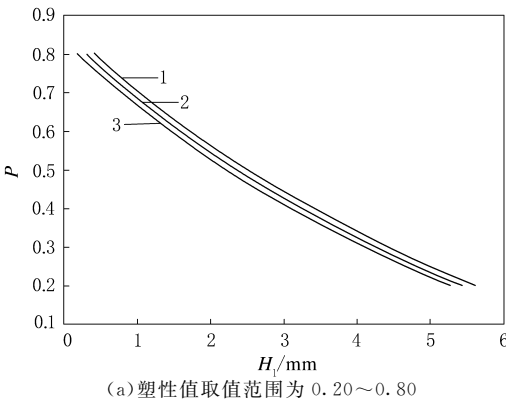
$$P_1 = \frac{8.75 - H_1}{10 + H_1} \tag{2}$$

$$P_2 = \frac{8.55 - H_1}{10 + H_1} \tag{3}$$

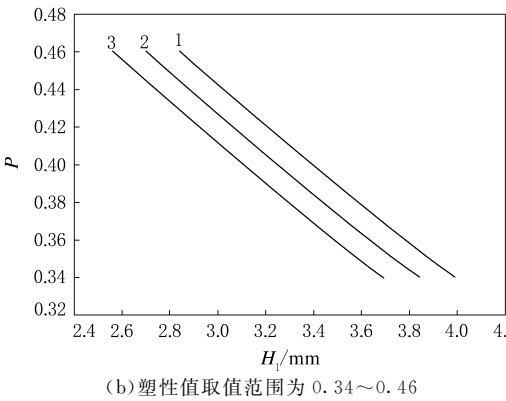
$$P_3 = \frac{8.35 - H_1}{10 + H_1} \tag{4}$$

2.2.2 塑性值取值范围与测量误差的关系

为了直观地描述 P 与 H_1 的关系,寻找胶料塑性值的变化规律,采用数值分析软件对塑性值公式进行图形化处理。塑性值取值范围分别为 0.20~0.80 和 0.34~0.46 的 P - H_1 关系曲线如图 1 所示。



(a)塑性值取值范围为 0.20~0.80



(b)塑性值取值范围为 0.34~0.46

图 1 不同塑性值取值范围下的 P - H_1 关系曲线
1— P_1 ;2— P_2 ;3— P_3 。

由图 1 可以得出以下结果。

(1)塑性值取值范围在 0.20~0.80 之间时,3 条曲线均为第 1 象限的双曲线下降走势;取值范围在 0.34~0.46 之间时, $P-H_1$ 曲线近似为 3 条直线。

(2)3 条曲线在两种取值范围内间隔基本相同,说明在可测量的数据范围内,纵坐标和横坐标的对应差值近似相等。

(3)对图 1(b)中的曲线进行分析可得,如果 H_1 相差 0.2 mm(如 2.8~3.0 mm),高度测量的最大误差为 5%,塑性值的最大数据与最小数据的差值为 0.025。

根据图 1(b)计算得到的塑性值取值范围与试样高度测量误差的关系如表 2 所示。

由表 2 可以看出,为了保证硫化胶的均匀性,NR 生胶塑性值的取值范围不宜过宽;如果以控制高度测量的最大误差在 3%以内为准,实际生产中塑性值取值宜在 0.34~0.46 内,取值范围之差应控制在 0.04~0.06 之间。如果范围差值小于 0.04,可能会由于检验人员的测量误差使数据不能真实反映实际情况,从而导致生产工艺难以控制和产品质量不稳定等方面的问题。

表 2 塑性值取值范围与试样高度测量误差的关系

塑性值取值范围	差值	H_1 读数差值/mm	高度测量的最大误差/%
0.36~0.37	0.01	0.10	10
0.40~0.42	0.02	0.19	5.26
0.37~0.40	0.03	0.29	3.44
0.36~0.40	0.04	0.39	2.56
0.37~0.42	0.05	0.48	2.08
0.36~0.42	0.06	0.58	1.72
0.37~0.45	0.08	0.74	1.35
0.36~0.45	0.09	0.84	1.19

3 结语

NR 生胶的塑性值不同,对应胶料的硫化曲线特征值和硫化胶物理性能差别不大,但随着塑性值的增大,硫化胶的耐热老化性能提高。NR 生胶的塑性值取值宜在 0.34~0.46 之间,范围差值在 0.04~0.06 之间比较合理。取值范围过大,不利于指导实际生产;取值范围过小,则可能由于试样高度测量的误差引起塑性值数据不准确。

参考文献:

[1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997. 13.

收稿日期:2003-09-14

2003 年全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会标准审查会在黄山召开

中图分类号:TQ330.1 文献标识码:D

2003 年度全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会标准审查会于 2003 年 11 月 23~27 日在黄山市召开。出席会议的有化学分会委员、标准起草人及有关代表共 27 人,参加单位 18 个。

此次完成修订的标准为《橡胶 炭黑含量的测定 热解法》和《硫化橡胶 全硫含量的测定 氧瓶燃烧法》,均由北京橡胶工业研究设计院承担。

(1)《橡胶 炭黑含量的测定 热解法》。该标准修改采用 ISO 1408:1995 对 GB/T 3515—83《橡胶中炭黑含量的测定 热解法》进行修订。主要修订内容包括:(a)适用胶种范围中增加了聚酯、衍生的聚乙烯化合物、硅橡胶、氟硅橡胶和氯磺化聚乙烯(氯质量分数小于 0.3);(b)对于含有沥青的胶料,抽提液由三氯甲烷改为二氯甲烷;

(c)增加了未硫化胶的胶料抽提液 ETA。以上修改均为与 ISO 1408:1995 保持一致。

(2)《橡胶 全硫含量的测定 氧瓶燃烧法》。该标准修改采用 ISO 6528-1:1992 对 GB/T 4497—84《硫化橡胶 全硫含量的测定 氧瓶燃烧法》进行修订。主要修订内容包括:(a)滴定液由氯化钡溶液改为高氯酸钡溶液;(b)吸收液由质量分数为 0.01 的过氧化氢溶液改为质量分数为 0.02 的过氧化氢溶液和质量分数为 0.02 的过氧化氢/盐酸溶液任选其一;(c)滴定前所加的乙醇改为 2-丙醇,以上三处修改均为与 ISO 6528-1:1992 保持一致;(d)除原点火燃烧装置外,推荐使用红外安全型燃烧装置和带电子点火器的燃烧装置。

以上两项标准经与会代表的认真讨论,均顺利通过。

(北京橡胶工业研究设计院 纪波供稿)