

功能性补强剂 Create-E₂ 在高压钢丝胶管配方中的应用

谭镜华

(广州连达橡塑有限公司, 广东 广州 510860)

摘要:以功能性补强剂 Create-E₂ 等量替代白炭黑应用于高压钢丝胶管的中层胶和外层胶配方中,并对其性能进行研究。结果表明:与白炭黑补强胶料相比,补强剂 Create-E₂ 填充胶料的 H 抽出力变化不大,物理性能略微下降;成品高压钢丝胶管性能满足 GB/T 3683.1—2006 和 ISO 1436-1:2001 标准要求,成本下降。

关键词:功能性补强剂;白炭黑;高压钢丝胶管;配方;粘合性能

中图分类号:TQ336.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)05-0284-04

功能性补强剂 Create-E₂ 是二氧化硅含量较高的新型天然矿物补强剂,其对胶料的补强效果与沉淀法白炭黑相当,且可替代间-甲-白体系中的白炭黑,胶料与钢丝的粘合性能也很好。

本工作将功能性补强剂 Create-E₂ 替代白炭黑应用于高压胶管中层胶和外层胶配方中,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶(NBR),牌号 6250,韩国 LG 公司产品;聚氯乙烯(PVC),牌号 WP-62GP,上海氯碱化工股份有限公司产品;氯化聚乙烯橡胶(CM),牌号 352LF,杭州科利化工有限公司产品;白炭黑,牌号 WL-180,株洲兴隆化工实业有限公司产品;功能性补强剂 Create-E₂,宁波卡利特新材料有限公司产品;硫黄,牌号 S-80,中国台湾元庆化学有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;50 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XL-50A 型拉力试验机,广州广试仪器有限公司产品;401A 型老化试验箱,上海实验仪器厂有限公司产品;MR-C3 型硫化仪和 MV-C3 型门尼焦烧仪,北

京瑞达宇辰仪器有限公司产品;BT-224S 型电子分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品。

1.3 性能测试

胶料的各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑和补强剂 Create-E₂ 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 白炭黑和补强剂 Create-E₂ 的理化分析结果

项 目	白炭黑	补强剂 Create-E ₂	指标 ¹⁾
二氧化硅质量分数	0.936	0.934	≥0.900
加热减量(105℃×2 h)/%	5.53	0.33	4~8
45 μm 筛余物质量分数×10 ²	0.01	0	≤0.5
pH 值	7.0	7.2	5~8

注:1) HG/T 3601—2009《橡胶配合剂 沉淀法水合二氧化硅》。

从表 1 可以看出,补强剂 Create-E₂ 的主要成分二氧化硅含量与沉淀法白炭黑相比相差不大,可挥发物组分(加热减量)约相差 5%,pH 值稍高。

2.2 小配合试验

2.2.1 中层胶

根据 GB/T 3683.1—2006 和 ISO 1436-1:2001

作者简介:谭镜华(1968—),男,广东广州人,广州连达橡塑有限公司工程师,主要从事胶管的开发和配方管理工作。

《橡胶软管及软管组合件 钢丝编织增强液压型规范 第 1 部分: 油基流体适用》以及 GB/T 10544—2003《钢丝缠绕增强外覆橡胶的液压橡胶软管和软管组合件》的规定, 高压钢丝胶管的中层胶和外层胶拉伸强度和拉断伸长率必须达到一定值, 反映胶管层间粘合强度的钢丝 H 抽出力须不小于 100 N。功能性补强剂 Create-E₂ 和白炭黑分别填充中层胶的性能如表 2 所示。

表 2 补强剂 Create-E₂ 和白炭黑分别填充中层胶的性能

项 目	补强剂 Create-E ₂			白炭黑用量/份		
	用量/份					
	10	20	30	10	20	30
硫化特性(180 ℃×6 min)						
M _L /(N·m)	7.3	6.2	6.1	7.1	7.3	7.9
M _H /(N·m)	35.6	31.9	28.3	30.5	35.6	38.2
t ₁₀ /min	1.05	1.11	1.25	0.90	1.03	1.35
t ₉₀ /min	3.67	3.55	3.42	3.70	3.87	4.03
混炼胶密度/(Mg·m ⁻³)	1.37	1.39	1.43	1.37	1.39	1.41
硫化胶性能(150 ℃×40 min)						
邵尔 A 型硬度/度	78	79	81	78	78	82
300%定伸应力/MPa	9.3	8.8	8.5	8.9	9.1	9.5
拉伸强度/MPa	13.3	13.1	12.6	13.2	13.6	13.8
拉断伸长率/%	350	365	387	340	375	390
拉断永久变形/%	22	25	28	20	23	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	43	43	43	43	45
H 抽出力 ¹⁾ /N	156	161	172	158	173	181
100 ℃×70 h 热空气老化后						
300%定伸应力/MPa	9.9	9.1	9.4	9.2	10.2	11.5
拉伸强度/MPa	12.5	12.3	12.0	12.6	13.7	14.5
拉断伸长率/%	280	312	306	286	320	382
拉断永久变形/%	16	18	22	14	17	21
IRM903 [‡] 油浸泡后 ²⁾						
体积变化率/%	12.4	12.7	12.9	12.5	12.5	12.7

注: 试验配方为 NBR 100, 炭黑 N550 55, 轻质碳酸钙 50, 纳米氧化锌 5, 硬脂酸 2, 古马隆树脂 5, 防老剂 4010NA/BLE-W 9.5, 增塑剂 DOP 18, 硫黄/促进剂 CZ/AS-88 8.5, 白炭黑或补强剂 Create-E₂ 变量。1) Φ 0.3 mm 的镀铜钢丝。2) 100 ℃×70 h。

从表 2 可以看出: 随着补强剂 Create-E₂ 用量的增大, NBR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度小幅减小, 拉断伸长率增大; 当补强剂用量均为 20 份时, 补强剂 Create-E₂/NBR 硫化胶的物理性能和耐老化性能与白炭黑/NBR 硫化胶相差不大, 但前者稍差。该结果可能与补强剂 Create-E₂ 中含有更多惰性无机填料有关。但补强剂 Create-E₂/NBR 和白炭黑/NBR 硫化胶的钢丝 H 抽出

力均大于 100 N, 满足标准要求。

2.2.2 外层胶

外层胶起对钢丝骨架层的保护作用, 不仅要求具有耐天候、耐油性能, 也须与钢丝骨架层有较好的粘合强度。功能性补强剂 Create-E₂ 和白炭黑分别填充外层胶的性能如表 3 所示。

表 3 补强剂 Create-E₂ 和白炭黑分别填充外层胶的性能

项 目	补强剂 Create-E ₂			白炭黑用量/份		
	用量/份			10	20	30
	10	20	30	10	20	30
硫化特性(180 ℃×6 min)						
M _L /(N·m)	8.44	8.16	7.66	8.12	9.23	10.05
M _H /(N·m)	40.2	38.1	34.3	35.0	39.2	41.5
t ₁₀ /min	1.20	1.25	1.35	1.17	1.03	1.37
t ₉₀ /min	3.75	4.05	4.17	3.61	4.00	4.07
混炼胶密度/(Mg·m ⁻³)	1.45	1.47	1.51	1.43	1.45	1.49
硫化胶性能(150 ℃×40 min)						
邵尔 A 型硬度/度	77	79	82	78	78	83
300%定伸应力/MPa	7.5	6.6	5.3	7.2	7.9	8.3
拉伸强度/MPa	11.2	10.8	9.9	10.8	11.5	12.0
拉断伸长率/%	380	400	420	330	350	345
拉断永久变形/%	26	30	30	22	24	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	41	39	40	42	42
H 抽出力 ¹⁾ /N	121	124	111	120	124	131
100 ℃×70 h 热空气老化后						
300%定伸应力/MPa	9.2	8.0	7.0	8.8	8.5	9.0
拉伸强度/MPa	12.6	12.2	11.1	11.4	13.2	13.3
拉断伸长率/%	330	312	320	280	285	280
拉断永久变形/%	20	23	26	15	18	19
IRM903 [‡] 油浸泡后 ²⁾						
体积变化率/%	29.0	29.0	30.1	28.2	28.4	29.0

注: 试验配方为 NBR/CM/PVC 100, 炭黑 N330/N774 75, 轻质碳酸钙 20, 纳米氧化锌 2.5, 活性氧化镁 10, 硬脂酸 0.5, 石蜡 2, 硼酰化钴 0.5, 防老剂 4010NA/NBC 2, 增塑剂 DOP 32, 粘合剂 4, 硫黄 0.8, 促进剂 2.7, 白炭黑或补强剂 Create-E₂ 变量。1)、2) 同表 2 注 1)、2)。

从表 3 可以看出: 随着补强剂 Create-E₂ 用量的增大, NBR/CM/PVC 硫化胶的定伸应力和拉伸强度大幅下降, H 抽出力先增大后减小, 但均大于 100 N; 当补强剂用量相同时, 补强剂 Create-E₂ 填充硫化胶的物理性能较白炭黑填充硫化胶稍差。当补强剂用量均为 20 份时, 补强剂 Create-E₂ 和白炭黑填充 NBR/CM/PVC 硫化胶的物理性能和耐老化性能接近, 前者稍差。此外, 钢丝的附胶率达到 85%, 说明 NBR/CM/PVC 硫

化胶与骨架层的粘合效果较好。由此说明在高压钢丝胶管外层胶中以补强剂 Create-E₂ 替代白炭黑是可行的。

2.3 大配合试验

表 4 所示为 20 份白炭黑或补强剂 Create-E₂ 填充高压钢丝胶管中层胶和外层胶的大配合试验结果。

表 4 大配合试验结果

项 目	中层胶		外层胶	
	补强剂	白炭黑	补强剂	白炭黑
	Create-E ₂		Create-E ₂	
硫化特性(180 ℃×6 min)				
M _L /(N·m)	8.35	10.05	9.16	11.23
M _H /(N·m)	38.25	41.00	39.33	42.08
t ₁₀ /min	1.37	1.15	1.42	1.32
t ₉₀ /min	3.77	3.63	4.25	4.33
混炼胶密度/(Mg·m ⁻³)	1.41	1.39	1.45	1.43
硫化胶性能(150 ℃×40 min)				
邵尔 A 型硬度/度	80	78	77	82
300%定伸应力/MPa	8.6	9.2	7.9	8.8
拉伸强度/MPa	11.0	12.2	10.0	11.8
拉断伸长率/%	380	360	370	340
拉断永久变形/%	26	24	30	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	44	39	38
H 抽出力 ¹⁾ /N	186.2	178.9	125.7	130.1
100 ℃×70 h 热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	+1.5	+2.6	+0.8	+1.1
拉断伸长率变化率/%	-20.1	-23.2	-30.2	-28.6
IRM903# 油浸泡后 ²⁾				
体积变化率/%	26.44	25.87	27.33	27.16

注:1)、2)同表 2 注 1)、2)。

从表 4 可以看出,以 20 份补强剂 Create-E₂ 等量替代白炭黑制备中层胶和外层胶,补强剂 Create-E₂ 填充中层胶和外层胶胶料的定伸应力和拉伸强度较小,拉断伸长率较大,H 抽出力均大于 100 N,补强剂 Create-E₂ 填充中层胶和外层胶胶料的物理性能较白炭黑填充胶料差,耐老化性能相差不大,但均满足要求。

2.4 成品性能

根据大配合试验结果,分别生产规格为 $\Phi 16\times 2B$ 高压钢丝编织胶管和 $\Phi 25\times 4SP$ 高压钢丝缠绕胶管。成品胶管性能如表 5 和 6 所示。

从表 5 和 6 可以看出,成品胶管的各项性能

表 5 $\Phi 16\times 2B$ 高压钢丝编织胶管的成品性能

项 目	测试结果		指标 ¹⁾
	补强剂	白炭黑	
	Create-E ₂		
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	无法剥离	无法剥离	≥2.5
长度变化率(154 MPa)/%	-1.2	-0.8	-4~+2
爆破压力/MPa	86	88	≥77
定压试验(5 min)	符合要求	符合要求	无渗透或损坏
脉冲试验	符合要求	符合要求	≥20 万次

注:1)根据 GB/T 3683.1—2006 和 ISO 1436-1:2001 制定的企业标准。

表 6 $\Phi 25\times 4SP$ 高压钢丝缠绕胶管的成品性能

项 目	测试结果		指标 ¹⁾
	补强剂	白炭黑	
	Create-E ₂		
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	无法剥离	无法剥离	≥2.5
长度变化率(224 MPa)/%	-0.04	-0.1	-4~+2
爆破压力/MPa	142	138	≥112
定压试验(5 min)	符合要求	符合要求	无渗透或损坏
脉冲试验	符合要求	符合要求	≥40 万次

注:同表 5。

均满足标准要求。继续进行批量生产试验,胶管产品的质量稳定,说明在高压钢丝胶管配方中使用 20 份补强剂 Create-E₂ 等量替代白炭黑是可行的,其各项性能均较好。

2.5 成本分析

补强剂 Create-E₂ 和白炭黑每吨的现价约为 2 500 和 6 000 元,两者每吨的差价约为 3 500 元,按我公司使用白炭黑的量计算,每年可以节约 84 万元,成品胶管的成本大幅下降。

3 结论

以功能性补强剂 Create-E₂ 等量替代白炭黑应用于高压钢丝胶管的中层胶和外层胶配方中,补强剂 Create-E₂ 填充胶料的物理性能略微下降,H 抽出力变化不大。中层胶和外层胶的物理性能和成品高压胶管的性能均满足 GB/T 3683.1—2006 和 ISO 1436-1:2001 标准要求,胶管的生产成本下降。

Application of Functional Reinforcing Agent Create-E₂ in High Pressure Wire Hose

TAN Jing-hua

(Guangzhou Lianda Rubber and Plastic Co., Ltd., Guangzhou 510860, China)

Abstract: The functional reinforcing agent Create-E₂ was used to replace silica in equal amount in the formulation of middle and outer layers of high pressure wire hose, and their properties were investigated. The results showed that, compared with compound reinforced by silica, the H pull-out force of the compound reinforced by Create-E₂ changed little, the physical properties decreased slightly, the property of finished high pressure wire hose met the requirements of GB/T 3683.1—2006 and ISO 1436-1:2001, and the cost was reduced.

Key words: functional reinforcing agent; silica; high pressure wire hose; formulation; adhesion

朗盛公布 2013 财政年度业绩

中图分类号: F275 文献标志码: D

经过确认的朗盛于 2014 年 2 月 26 日公布的 2013 财政年度业绩显示, 朗盛 2013 财政年度销售额为 83 亿欧元, 同比下降 9%。销售额的下降主要归因于原材料价格下跌和市场竞争的挑战及高性能聚合物板块销售价格降低。由于生产相关成本的上升及汇率的负面影响, 常规范围内息税折旧及摊销前利润为 7.35 亿欧元, 同比下降 40%。公司常规范围内息税折旧及摊销前利润率从 2012 年的 13.4% 下降至 8.9%。

2013 年四季度, 朗盛净收入受高性能聚合物业务板块 (Keltan 弹性体及高性能弹性体业务部) 和高性能化学品业务板块 (橡胶化学品业务部) 2.57 亿欧元资产减值以及“提升”增效计划导致的约 3 000 万欧元特殊费用的影响, 直接导致朗盛 2013 财政年度 1.59 亿欧元的亏损, 每股净收益为 -1.91 欧元。2012 财政年度, 集团净利润为 5.08 亿欧元, 每股收益 6.11 欧元。

在亚太地区, 销售额为 21 亿欧元, 同比下降 3%, 占全球总销售额的 26%。高性能聚合物板块和高性能化学品板块实现小幅个位数增长。朗盛中国区取得了可喜的发展, 完成了 10.5 亿欧元的销售额, 同比增长 1.6%。

在欧洲、中东和非洲地区, 除德国外, 销售额为 24 亿欧元, 同比下降 5%, 该地区销售额占全

球的 29%。德国销售额约为 15 亿欧元, 同比下降约 8%, 占全球总销售额的 17%。

在北美地区, 销售额为 13 亿欧元, 同比下降 17%, 占全球总销售额的 16%。

在拉丁美洲, 销售额为 10 亿欧元, 同比下降约 19%, 占全球总销售额的 12%。

2013 财政年度朗盛各业务板块的业绩为: 高性能聚合物板块销售额为 45 亿欧元, 同比下降 13%; 高品质工业中间体板块销售额为 16 亿欧元, 略低于上年水平; 高性能化学品板块销售额为 21 亿欧元, 同比下降 3%。

朗盛中国区首席执行官钱明诚说: “朗盛中国区是公司全球业务的基石, 我们将与合作伙伴进一步推动中国化学工业的发展和升级, 并与中国市场一起成长。”在绿色轮胎领域, 朗盛与中国橡胶工业协会密切合作, 将欧盟的专业知识和经验带到中国, 推广绿色轮胎及轮胎标签法的实施。

根据朗盛“提升”增效计划, 已有约 730 名员工接受在 2015 年年底前主动离职、提前退休或拿离职金。2013 年增效计划产生的特殊费用达 1.1 亿欧元, 整个计划的预算为 1.5 亿欧元。自 2015 年起, 朗盛预计全年可节省约 1 亿欧元。2014 年产品销售价格仍在低位徘徊, 但朗盛仍然预计常规范围内息税折旧及摊销前利润将略有好转。

(本刊编辑部 肖大玲)