



液相法高耐磨天然橡胶复合材料的制备及性能研究

韩晶杰,吴驰飞,谢林生,曾为民,马玉录

(华东理工大学,上海 200237)

摘要:采用液相法制备天然橡胶复合材料,并与传统工艺制备的胶料进行对比。结果表明,液相法天然橡胶复合材料能更好的保护天然橡胶的分子结构,胶料的物理性能和耐磨性能优异,其耐磨制品的使用寿命明显延长。

关键词:液相法;天然橡胶;分子结构;复合材料;耐磨;橡胶制品

天然橡胶(NR)作为一种综合性能优异的可再生天然资源,具有高弹性、高强度、高伸长率和高耐磨性等特点,广泛应用于航空航天、国防军工、矿山机械、重型汽车和医用器材中。

目前,国内外生产的NR复合材料都是在NR干胶中加入补强剂、硫化剂以及各种配合剂,经过干法混炼加工而成。混炼过程中橡胶吃粉困难,粉体飞扬,既消耗能源又污染环境,还严重危害操作人员的身体健康。另外,由于干法混炼工艺的局限性,无机填料在NR基体中分散不均匀,局部易产生严重的团聚现象,达不到理想的耐老化和补强效果,同时还会牺牲NR自身的宝贵特性(如高弹性、高耐磨性等)。

本工作采用液相法制备NR复合材料,即直接将各种助剂加入天然胶乳中,在乳液状态下进行分散加工,不仅不需要混炼,减少了设备、能源和劳动力的投入,达到操作简单方便、节能增效的目的,而且保护了NR的分子结构,可制备出性能优异的超高耐磨橡胶制品。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳,泰国产品;促进剂CZ、促进剂DM、硫黄、氧化锌、硬脂酸、防老剂AO-20[三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰酸酯],工业级,江阴海达橡塑制品有限公司提供。

1.2 主要仪器

LX-A型邵尔A型硬度计,上海利浦试验仪器厂产品;WSM-20KN型万能材料试验机,长春智能试验机研究所产品;GT-7012-D型DIN旋转滚筒式磨耗机,台湾高铁检测仪器有限公司。

1.3 配方

NR, 100;氧化锌, 5;硬脂酸, 5;防老剂AO-20, 2;硫黄, 1.8;二氧化硅, 2.5;促进剂CZ, 0.4;促进剂DM, 1.0。

1.4 制备工艺

分别采用传统工艺和液相法制备样品。传统工艺是首先将天然胶乳破乳、脱水,制得干胶,然后加入各种助剂混炼,再硫化制得1#样品,如图1所示。液相法是将各种助剂加入到天然胶乳

中,然后脱水制得干胶,再硫化制得2#样品,如图2所示。

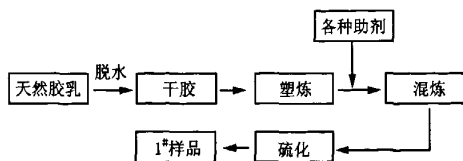


图1 传统工艺流程

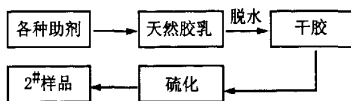


图2 液相法流程

1.5 性能测试

所有性能测试均按相应国家标准进行。

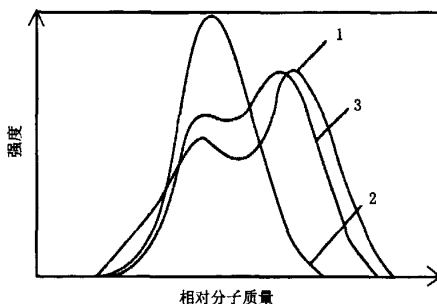
2 结果与讨论

2.1 分子结构

2种样品的相对分子质量与相对分子质量分布对比见表1和图3。一般NR的相对分子质量具有典型的双峰分布,如图3中曲线1所示。用传统工艺制备的1#样品,经塑炼后橡胶的相对分子质量变小,相对分子质量分布变窄,最后成为单峰分布,如图3中曲线2所示。而采用液相法制备的2#样品,不需要经过塑炼过程,可以最大限度地保护橡胶的相对分子质量与相对分子质量分布,如图3中曲线3所示。

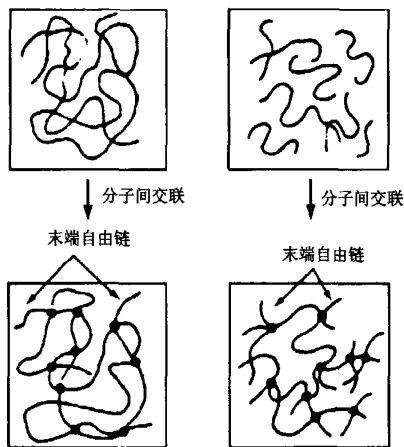
2.2 物理性能

相同配方采用不同工艺制备的混炼胶经过硫化制得硫化胶,橡胶的交联过程如图4所示。可以看出,橡胶相对分子质量越小,硫化胶中的末端自由链越多,如采用传统工艺制备1#样品;橡胶相对分子质量越大,硫化胶交联点之间的相对分



1—普通NR;2—1#样品;3—2#样品。

图3 NR相对分子质量与相对分子质量分布



(a)大相对分子质量橡胶 (b)小相对分子质量橡胶

图4 橡胶交联模型

子质量越大,如采用液相法制备的2#样品。

2种样品的物理性能见表2。可以看出,采用液相法制备的2#样品的硬度、拉伸强度和撕裂强度均大于1#样品,且2#样品的耐磨性能明显优于1#样品。这是由于2#样品的大相对分子质量部分含量大,分子之间的相互作用较强,且硫化胶

表2 胶料物理性能

项 目	1#样品	2#样品
邵尔A型硬度/度	46	47
拉伸强度/MPa	23.2	33.1
拉伸伸长率/%	561	730
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	65
回弹值/%	62	71
湿磨耗量/[mm ³ ·(40 m) ⁻¹]	52	34

表1 NR相对分子质量及相对分子质量分布

样 品	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
普通NR	13.3	25.4	1.91
1#样品	2.2	3.8	1.69
2#样品	7.5	13.4	1.79

交联点之间的相对分子质量大,末端自由链含量小,形成了一个完整的交联网络,因而具有较好的物理性能。

2.3 制品使用寿命

本工作制得的高耐磨 NR 复合材料主要用于矿山行业,包括黑色矿山(铁矿)、有色金属矿山、化学矿山、煤矿,以及冶金、冶炼、化肥、水泥、陶瓷等行业中,是渣浆泵、球磨机、筛板等设备的耐磨备件使用的材料。一直以来,这些设备的耐磨备件都采用金属材质,但是金属备件价格昂贵、密度大、装卸困难,并且在设备运行过程中产生的噪声大,更为严重的是金属备件不耐酸碱,因此在很多场合不能使用。本工作制得的耐磨 NR 复合材料可以替代金属制备这些设备的耐磨备件。

图 5 是用不同材料制得的 16/14TU-AH 渣浆泵叶轮备件在一段磨矿中的平均使用寿命。可以看出,使用液相法制得的橡胶备件平均使用寿命可以达到 7500 h,远大于传统工艺制得的橡胶备件和金属备件的使用寿命。这是因为液相法不仅可以解决填料的团聚使其均匀分散到 NR 中,同时可以最大程度地保护 NR 的分子结构,制备出性能优异的 NR 复合材料。

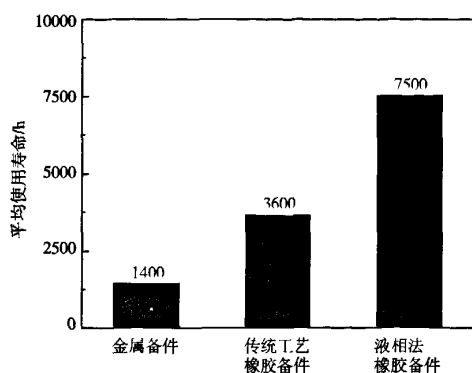


图 5 渣浆泵叶轮备件平均使用寿命

3 结论

(1)直接将各种助剂加入到天然胶乳中,在乳液状态下进行分散加工,不需要混炼,减少了设备、能源和劳动力的投入,达到操作简单方便、节能高效的目的。

(2)液相法保护了 NR 的分子结构,制备出的 NR 复合材料物理性能和耐磨性能优异。

(3)用液相法 NR 复合材料制备的耐磨橡胶备件的平均使用寿命大于传统工艺橡胶备件和金属备件。

行业动态

3 家橡胶机械国企整合 寻求新发展

中国化工装备总公司橡胶机械板块整合规划项目启动,总公司旗下的 3 家橡胶机械企业——益阳橡胶塑料机械集团有限公司、桂林橡胶机械厂、福建省三明双轮化工机械有限公司实施以益阳橡胶塑料机械集团有限公司为依托的法人集中管理的板块整合。三驾马车整合齐驱的战略转型标志着国内橡胶机械装备制造业朝着做大做强的发展方向发展。

这 3 家橡胶机械企业都是传统国营企业,在 2010 年世界橡胶机械 31 强中分列第 5,10,12 位,均为业内佼佼者,在国内橡胶机械市场中占据较大份额。3 家企业尽管均归属于中国化工装备

总公司,但存在着资源分散、信息不对称、重复劳动、产品竞价等不利因素。此次中国化工装备总公司通过法人集中管理的板块整合将为解决这些问题提供一个良好平台。

中国化工装备总公司橡胶机械板块整合后,将更有利于资源的统一协调管理,充分发挥 3 个企业的资源优势。通过采用更为科学的管理和运营模式,从产品研发、生产营销、供应链等方面入手加强集中管理,以降低生产成本、提高产品性价比作为突破口,从创新产品、创新管理方式和加强人才储备等来寻求新发展,以此达到 1+1+1>3 的效果。

陈建绥