

无规聚丙烯—橡胶篷布的研制

张如意¹, 王志勇², 房宏伟³

(1. 河南理工大学, 河南 焦作 454003; 2. 昊华宇航化工有限责任公司, 河南 焦作 454002; 3. 中化地质矿山总局 河北地质勘查院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 研究了无规聚丙烯与天然橡胶并用制备篷布的配方。试验了 APP(无规聚丙烯)、硫化剂、硫黄、促进剂、添加剂等对胶料性能的影响。结果表明, 在胶料中用一定量的 APP 取代天然胶时, 仍能满足企业标准, 但却显著降低了成本, 提高了经济效益。

关键词: 无规聚丙烯; 混炼; 篷布; 扯断强度; 扯断伸长率

中图分类号: TQ336.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-3467(2008)05-0024-03

Development of Random Polypropylene Rubber Tarpaulin

ZHANG Ru-yi¹, WANG Zhi-yong², FANG Hong-wei³

(1. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Haohua Yuhang Chemical Industry Co Ltd, Jiaozuo 454002, China; 3. Hebei Geological Exploration Institute of CHEM, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract A composition for preparing tarpaulin is studied by using atactic polypropylene and natural rubber. The effects of atactic polypropylene, vulcanizing agent, sulfur, activation agent and additives on rubber performances are tested. The results show that when a part of natural rubber is substituted by APP, the rubber is able to meet the manufacturer's standards, furthermore, it could lower the cost and improve the economic efficiency significantly.

Key words atactic polypropylene (APP); mixing; tarpaulin; tensile strength; elongation at break

在橡胶工业中, 橡胶篷布不仅要求胶料具有较高的扯断强度和较好的扯断伸长率, 还要求有很好的附着力、耐老化及柔软、硬度较低等性能。常用的塑料品种玻璃化温度都在室温以上, 刚性较大, 而扯断伸长率较小, 与橡胶并用时虽能提高胶料的扯断强度, 但胶料的伸长率、附着力等性能会下降。无规聚丙烯 (APP) 是我国聚丙烯生产中的副产物, 具有相当的产量; 但因其强度差, 易发软、发粘, 故不能加工成塑料制品。根据这些特点, 我们认为, 如果将它并用到橡胶薄膜制品中, 不仅可以降低胶料成本, 而且还可提高胶料的附着力, 降低胶料硬度, 对胶料的扯断强度和扯断伸长率又不会产生太大影响, 可以满足标准要求。

1 试验部分

1.1 主要原料

无规聚丙烯: 工业用, 北京向阳化工厂; 天然胶: 工业用, 海南岛农垦厂; ZnO: 99.1%, 郑化公司; 松香丁苯: 工业一级, 兰州化学工业公司; 硫黄: 工业一级, pH 值 5.1, 郑州化工厂; 过氧化二异丙苯 DCP: 工业品, 郑化公司; 促进剂 DM: 工业用, 兰州化学工业公司; 促进剂 T.T: 工业用, 兰州化学工业公司; 促进剂 D: 工业用, 沈阳新化工厂; 促进剂 M: 工业用, 中性, 鹤壁化工厂; 石蜡: 工业用, 上海炼油厂; 硬脂酸: 工业用, 郑州胜利化工厂; 古马龙: 工业用, 鞍山化工厂; 酞菁绿: 工业用, 郑化公司; 碳酸钙: 工业用, 纯度 96.5%, 焦作化工四厂; 陶土: 工业用, pH 值 6.0, 焦作化工四厂。

1.2 设备及仪器

开放式塑炼机: LK-200, 天津市电工机械厂; 平板硫化机: XQLB-350×350, 上海第一橡胶机械厂; 橡胶弹力测试机: XQ-250, 上海市奉贤新有公

收稿日期: 2008-01-17

作者简介: 张如意 (1963-), 女, 副教授, 主要从事有机化工研究, 电话: (0391) 3987133

社机械厂; 硬度计: HS-74A 型, 上海市计量局第二计量所; 厚度计: HD-10 型, 上海化工机械四厂。

1.3 试验工艺

胶料制备工艺流程简图见图 1。



图 1 胶料制备工艺流程图

1.4 试验过程

APP 的去水干燥: APP 是生产等规聚丙烯时的副产物, 含有一定量水分, 必须去水干燥后才能使用。实验将含有水分的 APP 在炼胶机上轧上几遍以除去其中的大部分水分, 同时使 APP 变成片状, 然后在 90~100 °C 下烘干后使用。

混炼: APP 软化点低于天然胶, 且分子量较小, 不结晶, 故不需要塑化及高温。在室温下即可直接将干燥过的 APP 与天然胶及合成胶在炼胶机上进行混炼。

在常温下, 先将天然胶塑炼好, 然后按一定顺序加入试剂混炼。等试剂加完后再轧上数遍即得混炼好的胶料。硫化: 将混炼好的胶片剪成质量约 250 g 的小胶片进行硫化, 硫化后的半成品胶料停放 6 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

力学性能按国家标准 GB7040-86 进行测试, 本文仅讨论几个最重要的性能指标。

2 结果及讨论

根据有关资料, 查得无 APP 时橡胶篷布胶料的有关配方, 然后用一定量的 APP 来取代天然胶 I[#]。下列各组实验中始终保持 APP 及天然胶 I[#] 的总量为 60 份, 天然胶 I[#]、APP、松香丁苯总量为 100 份, 其他成分的量均为这三者总量 (100 份) 的百分数, 以份数计。

2.1 APP 用量的确定

调整 APP、天然胶 I[#] 二者相对量, 硫化时间为 5 min 做四组试验, 测定胶料性能。其它配合剂配方为: 松香丁苯 40; DCP 0.2; 硫黄 2.0; 促进剂 DM 1.5; 促进剂 T.T 0.2; 防老剂 RD 1.0; 硬脂酸 2; 古马龙 3.0; 石蜡 1.5; 碳酸钙 50; 陶土 50; 氧化锌 5.0; 酞菁绿 0.25。测定结果见表 1。

从数据可以看出, 随 APP 用量增加, 硬度、扯断强度及扯断伸长率总趋势是减小的。所以 APP 加量不能太多。根据表 1, 当 APP 最高用量为 25 份

表 1 APP、天然胶 I[#] 不同用量下主要性能结果

APP/天然胶 I [#]	10/50	15/45	20/40	25/35	标准
硬度	67	66	64	64	50~60
扯断强度 /MPa	10.3	9.5	8.6	7.3	≥8.0
扯断伸长率 /%	658	660	624	558	≥450

注: 标准为郑州市企业标准。

时, 扯断伸长率符合要求, 但硬度略高于企业标准, 而扯断强度又略低于标准。在 25 份 APP 的基础上, 我们尝试通过以下因素调节来达到标准。

2.2 APP 用量为 25 份时试验

2.2.1 硫化时间对性能影响 (见表 2)

表 2 硫化时间对主要测试性能的影响

硫化时间 /min	5	10	15	20	25
硬度	64	64	64	64	65
扯断强度 /MPa	7.9	7.2	7.1	6.3	6.0
扯断伸长率 /%	558	568	584	558	564

从实验数据分析, 随硫化时间的加长, 扯断强度呈下降趋势, 而扯断伸长率在 15 min 之前是增大的, 而以后又下降, 所以硫化时间不能过长。本次试验时, 一般取 5 min、10 min 及 15 min。

2.2.2 DCP 与硫黄用量的影响

试验说明, 硬度、扯断强度及扯断伸长率等性能除与 APP 用量有关外, 还与硫及促进剂的用量有关, 提高硫黄用量可以提高扯断强度, 但硬度也随之提高, 所以硫黄用量既不能太高, 又不能太低, 应选择一个硫黄与 DCP 用量的最佳比例。在上述方案中, 只改变硫黄与 DCP 用量 (降低硫黄用量而增加促进剂 DCP 用量), 测其性能。结果见表 3。

表 3 DCP 与硫黄用量对主要测试性能的影响

DCP/硫黄	硫化时间 /min	硬度	扯断强度 /MPa	扯断伸长率 /%
0.2/1.8	5	62	7.5	545
	10	62	7.4	470
	15	62	6.7	558
0.5/1.5	5	60	8.6	578
	10	60	7.7	554
	15	60	7.4	578
0.8/1.2	5	60	6.7	552
	10	59	5.8	540
	15	59	5.9	580
1/1	5	59	7.5	614
	10	58	7.2	590
	15	58	7.0	592

从表 3 数据可以看出, 当硫黄与 DCP 用量比为 1.5/0.5 时硬度刚好达标, 扯断强度高且平坦性好, 而扯断伸长率也较高, 且重复性好。但是, 与最理想

的扯断强度值对应的硫化时间只有 5 min, 这样的硫化速度太快, 因为实际生产中的半成品是在硫化罐中进行硫化的, 如果硫化时间太短会使产品硫化不均匀, 甚至欠硫; 而若延长硫化时间, 则会引起过硫, 从而使产品质量降低, 所以应降低胶料的硫化速度, 延长扯断强度最大值在 10 min 左右出现。而胶料的硫化速度主要受促进剂控制, 因此要对促进体系进行调试, 经过分析, 主促进剂仍用 DM, 其用量由 1.5 降到 1.2 促进剂 T.T 是超促进剂, 应减少其用量或用中速促进剂 D 代替。

2.2.3 促进剂的影响

在 APP25 份、DCP 硫黄 = 0.5/1.5 前提下, 改变 DM、T.T 及 D 量, 试验对胶料性能的影响, 试验结果见表 4。

表 4 DM、T.T 及 D 用量对主要测试性能的影响

DM / T.T / D	硫化时间 / min	硬度	扯断强度 / MPa	扯断伸长率 / %
1.2/0.2/0	5	62	8.7	578
	10	62	7.7	554
	15	62	7.5	518
1.2/0.1/0	5	54	7.6	642
	10	54	7.7	626
	15	54	6.7	644
1.2/0/0	5	53	8.0	662
	10	53	7.1	678
	15	53	7.4	657
1.2/0/0.4	5	55	8.2	636
	10	55	7.5	620
	15	54	7.5	630

由表 4 可知, 第一及第四方案中, 扯断强度相近, 但第四方案较第一方案的扯断伸长率好, 故选第四方案, 其促进剂体系加量为 DM 1.2 份, D0.4 份, 不加 T.T。

在第四种方案中, 扯断强度仍达不到标准要求。因为陶土显酸性, 而 DCP 对酸性过敏, 在酸性介质下不能充分发挥作用, 故应减少其用量, 而增加碳酸钙用量以降低介质酸性, 但碳酸钙的补钙性能不如陶土, 故要调节碳酸钙与陶土比例, 以使胶料性能达到最好。试验结果见表 5。

由表 5 可知, 当碳酸钙与陶土用量比为 80/20 时, 扯断强度最高, 且重复性好, 但仍达不到标准要求。

总之, 通过上述多次变量试验可以看出, 当 APP 用量为 25 份时胶料的扯断强度很难满足要求, 只有极个别超过 80, 但重复性太差。那么, 只有通过降

表 5 碳酸钙与陶土用量对主要测试性能的影响

碳酸钙 / 陶土	硫化时间 / min	硬度	扯断强度 / MPa	扯断伸长率 / %
60/40	5	52	6.4	642
	10	53	6.2	628
	15	53	5.8	640
80/20	5	56	7.7	622
	10	56	7.5	632
	15	57	7.7	620
100/0	5	61	5.8	572
	10	61	5.4	622
	15	61	5.2	610

低 APP 用量来试验。

2.3 APP 用量为 20 份时试验

在上述最佳配方下, 改变 APP 用量为 20 份, 天然胶 1# 40 份, 测试各性能。

其他成分如下: 无规聚丙烯 20 天然胶 1# 40 松香丁苯 40 DCP 0.5 硫黄 1.5 促进剂 DM 1.2 促进剂 D0.4; 防老剂 RD1.0; 硬脂酸 3.0; 古马龙 3.0 石蜡 1.5; 碳酸钙 80 陶土 20 ZnO 5.0 酞菁绿 0.25。

2.3.1 硫化时间对测试性能的影响 (见表 6)

表 6 APP 用量为 20 份时硫化时间对性能的影响

硫化时间 / min	5	10	15	20	25
硬度	57	57	57	57	56
扯断强度 / MPa	8.2	8.2	8.2	8.0	8.0
扯断伸长率 / %	663	655	696	698	696

在上述试验方案下, 硬度、扯断强度及扯断伸长率都达标准。但扯断强度刚接近标准, 而且这是在小炼胶上进行混炼的, 如果在在炼胶机上进行工业化生产, 就可能达不到标准要求。一般小炼胶上进行混炼时应比标准要求的高 1 MPa 为好, 故要调整配方, 提高胶料的扯断强度。

2.3.2 调整硫黄用量

在最佳配方下, 在 DCP 用量为 0.5 情况下, 试验硫黄用量的影响, 以期提高扯断强度。结果将硫黄用量由 1.5 提高至 1.8 时, 能够满足要求。

3 结论

APP 是等规聚丙烯生产过程中产生的副产物, 价格比较便宜, 试验表明, 如果用 20 份 APP 代替 20 份天然胶, 胶料的各项性能同样能满足郑州市企业标准的要求, 不仅降低了成本, 提高了胶料性能, 还使废品得以回收。