

复合型橡胶塑解剂性能的研究

齐琳

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:研究了使用复合型橡胶塑解剂胶料的塑炼效果、加工性能及硫化特性,并与物理塑解剂和化学塑解剂进行了比较。试验结果表明,使用复合型塑解剂,与物理塑解剂相比,既能提高胶料的塑性,又可改善加工性能;与化学塑解剂相比,胶料的加工和分散性能更好。物理、化学和复合三类塑解剂虽然自身成分及塑解机理不同,但对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能均没有明显影响。

关键词:复合型塑解剂;NR;门尼粘度;门尼松弛

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2002)09-0531-04

塑解剂目前已成为橡胶工业中广泛应用的一种加工助剂,传统上可分为物理塑解剂和化学塑解剂。物理塑解剂包括脂肪酸和脂肪酸衍生物、不饱和脂肪酸锌盐、酯类、蜡类;化学塑解剂包括五氯硫酚类、芳基二硫化物类、有机磺酸盐类。随着橡胶加工技术的发展,复合型塑解剂应运而生,其组成一般包括化学塑解剂、物理塑解剂、活性剂、有机或无机分散剂,从而使塑解剂的综合功能得到了增强。本工作研究了复合型塑解剂的加工性能和硫化特性,并与物理塑解剂和化学塑解剂进行了比较。

1 实验

1.1 原材料

物理塑解剂 Z-210 和复合型塑解剂 Z-220,北京橡胶工业研究设计院产品;复合型塑解剂 A-86,Struktol 公司产品;物理塑解剂 Aktiplast T 和复合型塑解剂 Aktiplast 8,莱茵化学公司产品;化学塑解剂 SJ-103,武汉市径河化工厂产品;其它原料均为市售品。

1.2 试验配方

NR 80;BR 20;氧化锌 10;硬脂酸 2.5;炭黑 N330 20;炭黑 N660 25;防老剂 4010NA 1.5;防老剂 RD 1.5;芳烃油 5;促进

剂 NOBS 1.2;促进剂 DTD 0.5;硫黄 1.2;塑解剂 变量。

1.3 主要试验仪器和设备

160 mm×320 mm 开炼机;本伯里 1.57 L 密炼机;ZND-1 型自动门尼粘度计;M200E 型门尼粘度计;P3555 型盘式硫化仪;T5525A 型定负荷压缩生热试验机;邵氏 LX-A 硬度计;电子拉力试验机。

1.4 炼胶工艺

(1) 密炼机转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 50°C 。加料顺序为:NR + 塑解剂 $\xrightarrow{2.5 \text{ min}}$ 排胶,在开炼机上下片取样,测试门尼粘度和门尼松弛。

(2) 密炼机转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 50°C 。加料顺序为:NR 塑炼胶 + BR $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$ 排料,在开炼机上加硫黄、促进剂,薄通 4 次后下片,取样。

2 结果与讨论

2.1 不同塑解剂对 NR 塑炼效果的影响

塑解剂具有提高胶料塑性、降低胶料门尼粘度的特性。各种塑解剂在 NR 中的塑炼效果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,加入塑解剂胶料的门尼粘度较空白胶料低,说明加入塑解剂可以提高塑炼效率,缩短炼胶时间。然而不同塑解剂由于其化学成分不同,塑解机理也不相同。物理塑解剂是

表 1 各种塑解剂在 NR 中的塑炼效果

项 目	空白	Z-210	Z-220	SJ-103	Aktioplast T	Aktioplast 8	A-86
塑解剂用量/份	0	2	0.5	0.2	2	0.5	0.5
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]							
存放 24 h	84	69	77	79	76	77	66
存放 6 d	85	72	79	80	78	79	66
差值	1	3	2	1	2	2	0

注:门尼粘度值由 ZND-1 型自动门尼粘度计测得。

通过其分子嵌入橡胶大分子链间起润滑作用,或由于其相容性而提高了胶料的塑性;化学塑解剂是对机械塑炼的一个补充,它对分子链断裂有催化氧化作用,并且将断链后的分子自由基封锁,使其失去或暂时失去分子链增长的活性,从而达到塑炼的目的;复合型塑解剂则具有物理和化学塑解的双重功能。塑解剂的这些特性可以通过胶料在存放过程中门尼粘度值的微小变化体现出来。由表 1 可以看出,含有物理塑解剂 Z-210 和 Aktioplast T 胶料存放 6 d 后,门尼粘度值有回复趋势,这是由于在胶料存放过程中被封锁的橡胶分子链有逐渐解封锁的增长现象;含有化学塑解剂 SJ-103 和复合型塑解剂 A-86 胶料的门尼粘度值回复较小,这是由于阻断的分子自由基无法复原,有

时在温度较高的情况下,甚至可能由于化学塑解剂的用量过大,在胶料存放过程中反应延续,门尼粘度值继续下降;使用复合型塑解剂 Z-220 和 Aktioplast 8 的胶料门尼粘度回复值居中。

2.2 塑解剂对纯 NR 和实用配方塑炼效果的影响

将塑解剂用于纯 NR 塑炼和有其它配合剂的实用配方塑炼,由于温度和介质的变化,塑炼效果会有所区别。一般 NR 的一段塑炼温度较低,没有其它介质干扰;而在密炼机中加入了炭黑、促进剂、防老剂和其它填料,可能会妨碍化学塑解剂的塑解催化作用。将实用配方的母炼胶与 NR 塑炼胶的门尼粘度差值进行比较,结果见表 2。

由表 2 可见,使用化学塑解剂 SJ-103 胶料的

表 2 各种塑解剂在纯 NR 和实用配方中的塑炼效果比较

项 目	空白	Z-210	Z-220	SJ-103	Aktioplast T	Aktioplast 8	A-86
塑解剂用量/份	0	2	0.5	0.2	2	0.5	0.5
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]							
纯 NR	84	69	77	79	76	77	66
实用配方	58	51	53	54	53	54	51
差值	26	18	24	25	23	23	15

注:同表 1。

门尼粘度差值最大,说明炭黑等配合剂对它的分子空间位阻最大,复合型塑解剂其次,物理塑解剂最小。复合型塑解剂 A-86 的结果异常,可能是由于其成分中含有分散剂造成的。

2.3 塑解剂对胶料加工性能的影响

一般物理塑解剂在整个加工过程中都发生作用,在后期的压延、挤出等过程中仍可起润滑剂作用,而化学塑解剂的作用发挥到炼胶完成为止。从塑解剂本身来说,化学塑解剂一般对温度有一定要求,且由于用量小而分散难,或在胶料中有分散死角造成胶料塑性欠均匀,而复合型塑解剂则克服了这些缺点。胶料的门尼粘度值是粘性分量

和弹性分量的复合,门尼粘度值相同的胶料,弹性分量和粘性分量可以不同,给胶料加工造成的困难直接与弹性分量有关,而其挤出等加工性能直接与粘性分量有关,粘性分量可以通过门尼松弛来表征。测定门尼松弛时,转子承受的应力随时间变化可以用下式表示。

$$M = Kt^{-\alpha}$$

式中 M ——以门尼单位表示的转矩值;

K ——松弛 1 s 时的转矩值;

t ——以 s 为单位的松弛时间;

α ——松弛曲线在 1 s 处的角的正切值。

表 3 示出了 NR 各种塑解剂塑炼胶的门尼松

表 3 NR 的各种塑解剂塑炼胶门尼松弛数据

项 目	空白	Z-210	Z-220	SJ-103	Aktiplast T	Aktiplast 8	A-86
塑解剂用量/份	0	2	0.5	0.2	2	0.5	0.5
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	81.6	68.3	75.0	77.2	74.4	77.3	65.2
K	70.5	58.5	64.6	66.3	63.9	66.5	55.7
α	-0.36	-0.54	-0.47	-0.43	-0.45	-0.44	-0.58
70%松弛/s	10	8	7	7	8	7	6
80%松弛/s	42	16	19	21	22	21	12
90%松弛/s	>120	52	93	94	86	86	37

注:门尼松弛数据由 M200E 型门尼粘度计测得。

弛数据,其 α 绝对值越大,表示胶料的门尼松弛越快,胶料的加工性能越好。由表 3 可以看出,含复合型塑解剂 A-86 的胶料加工性能最好。加工性能也可用 70%,80%和 90%松弛所用时间来判定,同一松弛比例所用时间越短,加工性能越好。

2.4 塑解剂对胶料硫化特性的影响

塑解剂由于其自身的酸碱性、有机分子的极性,可能对胶料硫化特性产生一定影响,有的可能需要对配方进行调整。不同塑解剂对锦纶载重轮胎胎面下层胶硫化特性的影响见表 4。由表 4 可以看出,几种塑解剂对胶料硫化特性没有明显影响,焦烧时间几乎相同,物理塑解剂 Z-210 和 Aktiplast T 的 t_{90} 略有延长,这是因为它们是脂肪酸

盐化合物的缘故。

2.5 塑解剂对硫化胶性能的影响

从两方面就塑解剂对硫化胶性能的影响进行了考察:一是塑解剂自身的影响;二是塑解机理不同产生的影响。塑解剂对锦纶载重轮胎胎面下层胶硫化胶性能的影响见表 5。

从表 5 可见,与空白胶料相比,加入塑解剂的硫化胶强伸性能变化不大。几种塑解剂对硫化胶的耐磨性、耐疲劳性及压缩生热性能均没有明显影响,说明它们具备加工助剂的基本特征要求,也就是说物理、化学和复合三类塑解剂虽然自身成分不同、塑解机理不同,但并未对硫化胶物理性能产生明显影响。

表 4 塑解剂对锦纶载重轮胎胎面下层胶硫化特性的影响

项 目	空白	Z-210	Z-220	SJ-103	Aktiplast T	Aktiplast 8	A-86
塑解剂用量/份	0	2	0.5	0.2	2	0.5	0.5
门尼焦烧时间(120℃)/min							
t_5	32	32	32	31	32	31	32
t_{35}	38	39	38	37	38	37	38
Δt_{30}	6	7	6	6	6	6	6
硫化仪数据(145℃)							
M_L /(dN·m)	11.7	10.8	11.1	11.0	11.0	11.3	10.4
M_H /(dN·m)	35.3	35.2	35.3	35.3	35.2	35.3	34.8
t_{10} /min	5.8	5.8	5.8	5.5	5.8	5.7	5.4
t_{90} /min	9.2	9.7	9.3	8.9	9.7	9.3	8.7

表 5 塑解剂对锦纶载重轮胎胎面下层胶硫化胶性能的影响

项 目	空白		Z-210		Z-220		SI-103		Aktiplast T		Aktiplast 8		A-86	
塑解剂用量/ 份	0		2		0.5		0.2		2		0.5		0.5	
硫化时间(145 ℃/ min	15	45	15	45	15	45	15	45	15	45	15	45	15	45
邵尔 A 型硬度/ 度	61	60	61	60	61	60	61	59	61	60	60	59	61	60
拉伸强度/ MPa	23.9	23.1	23.7	22.1	25.1	22.8	22.2	22.0	23.8	23.1	23.6	22.4	23.0	22.3
扯断伸长率/ %	542	532	548	490	525	525	525	512	539	520	542	527	525	522

续表 5

项 目	空白		Z-210		Z-220		SJ-103		Aktiplast T		Aktiplast 8		A-86	
扯断永久变形/ %	11	8	15	8	12	14	12	7	14	8	12	8	12	8
300 %定伸应力/ MPa	10.8	10.3	11.0	11.6	11.3	10.3	11.6	10.3	10.8	10.7	10.7	10.0	10.0	9.8
100 %定伸应力/ MPa	2.3	2.1	2.5	2.4	2.5	2.3	2.5	2.0	2.5	2.3	2.2	2.0	2.1	2.1
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	58.0	54.7	54.0	51.6	56.7	53.8	54.9	52.8	56.6	53.3	56.2	54.0	57.3	52.6
回弹值/ %	57	—	57	—	59	—	57	—	57	—	58	—	56	—
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.360	—	0.397	—	0.394	—	0.372	—	0.340	—	0.354	—	0.355	—
压缩生热(55 °C,1.0 MPa,4.45 mm)														
升温/ °C	18.2	—	18.1	—	17.2	—	18.1	—	17.6	—	18.3	—	19.1	—
永久变形/ %	1.4	—	1.4	—	1.4	—	1.4	—	1.4	—	1.4	—	1.4	—
终动压缩率/ %	12.4	—	11.9	—	11.9	—	12.7	—	11.9	—	12.4	—	12.3	—

更好。

3 结 论

(1) 复合型塑解剂不但可提高塑炼效率,而且可改善后续的加工性能;因其化学成分中有物理塑解剂、有机或无机分散剂作载体,故分散均匀性

(2) 物理、化学和复合三类塑解剂,虽然自身成分不同、塑解机理不同,但并未对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能产生明显影响。

收稿日期:2002-03-16

Study on properties of complex rubber peptizer

QI Lin

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The masticating effect, processibility and curing characteristics of rubber compound with complex peptizer were investigated and compared to those of rubber compounds with physical or chemical peptizers respectively. The test results showed that the complex peptizer gave rubber compound higher plasticity and improved processibility when compared to physical peptizer, and gave rubber compound better dispersity and processibility when compared to chemical peptizer. The physical, chemical and complex peptizers had little effect on the curing characteristics of rubber compound and the physical properties of vulcanizate although their compositions and peptizing mechanisms were quite different.

Keywords: complex peptizer; NR; Mooney viscosity; Mooney relaxation

固特异和西门子开发轮胎气压报警软件

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》2002 年 184 卷 4 期 12 页报道:

固特异和西门子 VDO 汽车公司合作开发了一种新的轮胎气压监控软件,它能在汽车仪表盘上显示两个级别的警告信息。

在非危险情况下,例如汽车在超载高速行驶时,该装置将建议司机提高轮胎气压。当它探测到轮胎处于比较危险的状况时,该装置将显示轮

胎的气压临界值和校正危险状况所需的计算行驶距离。

该软件可分析众多的汽车参数,根据环境温度 and 压力、轮胎负荷、速度和驾驶习惯等数据计算轮胎的推荐用气压。

警告信息级别取决于当前轮胎气压、气压泄漏率的评估、气压低于推荐值以后行驶的时间和距离等因素。

(涂学忠摘译)