

预分散树脂对胶囊胶料性能的影响

范 屏¹, 满辉刚², 张青凯², 王永祥², 范汝良²

[1. 山东永一橡胶胶囊有限公司, 山东 东营 257335; 2. 莱茵化学(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043]

摘要:研究非预分散和预分散反应型酚醛树脂在储存稳定性、对 IIR 胶料加工性能和物理性能影响等方面的差别, 并探讨加工助剂莱茵新 145A 和莱茵散 16 对 IIR/CR 胶料性能的影响。结果表明, 预分散硫化树脂的稳定性明显优于非预分散硫化树脂; 加入预分散硫化树脂 WBC-41, 可减少胶料粘辊现象, 提高胶料的均一性; 加入莱茵新 145A, 可改善 IIR/CR 胶料的加工性能, 提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度; 加入莱茵散 16, 可提高 IIR/CR 胶料的流动性。

关键词:反应型酚醛树脂; IIR; CR; 加工助剂; 胶囊

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.6; TQ336.1⁺5

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2005)04-0222-04

IIR 的硫化体系可分为硫黄促进剂体系、二肟类硫化体系和树脂硫化体系^[1]。目前, IIR 胶囊主要采用反应型酚醛树脂硫化体系。本工作研究预分散硫化树脂(以下简称预分散树脂)对胶囊胶料性能的影响, 以获得最佳的配合体系和胶料性能。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号 Butyl 301, 德国拜耳公司产品; 牌号 Butyl 268, 美国埃克森公司产品。CR, 牌号 Bayprene 210, 德国拜耳公司产品; 牌号 Neoprene W, 美国杜邦公司产品。预分散树脂 WBC-41 和 WBC-240, 加工助剂莱茵新 145A 和莱茵散 16, 莱茵化学公司产品。

1.2 主要设备与仪器

Farrel BR 型密炼机, 法国 Farrel 公司产品; T2000 型电子拉力机, 美国孟山都公司产品; FTS135 型红外光谱仪, 美国 BIO-RAD 公司产品; ODR2000 型硫化仪, 美国埃迹法公司产品; 流变硫化仪, 德国 Gottfer 公司产品。

1.3 混炼工艺

采用 Farrel BR 密炼机混炼, 转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砷压力为 0.6 MPa。加料顺序为: 橡

胶→加工助剂、炭黑、蓖麻油、树脂和氧化锌→清扫→排胶(排胶温度为 150°C)。

1.4 性能测试

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间按 ASTM D 1646 测定, 硫化胶的各项物理性能均按相应的国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 树脂的稳定性

硫化树脂的稳定性较差, 其组成随时间和温度的变化而变化, 从而影响树脂的交联活性。为对比树脂组成的变化, 对不同存放条件下的树脂进行了红外光谱分析。非预分散和预分散树脂的红外光谱分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出, 在不同的存放时间和温度

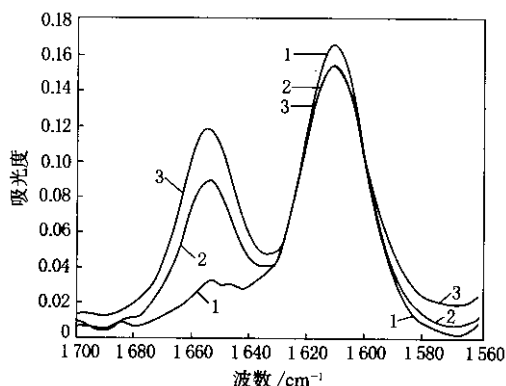


图 1 非预分散树脂的红外光谱

1—新鲜; 2—21℃下存放 6 个月; 3—49℃下存放 1 个月。

作者简介: 范屏(1953-), 女, 山东烟台人, 山东永一橡胶胶囊有限公司高级工程师, 从事轮胎胶囊的配方设计及生产管理工作。

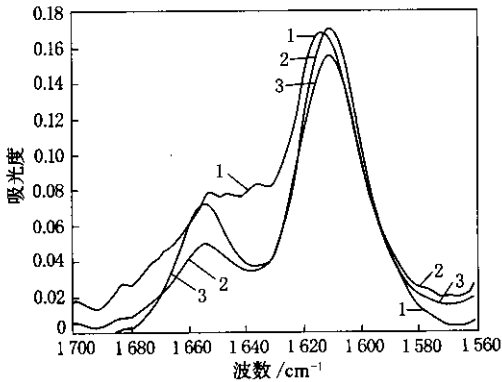


图 2 预分散树脂 WBC-41 的红外光谱
注同图 1。

下,非预分散树脂的结构变化十分明显。随着存放时间的延长和温度的升高,在波数 1 686~1 635 cm⁻¹ 之间谱带强度上升,而在波数 1 635~1 560 cm⁻¹ 之间谱带强度减弱。树脂结构的变化导致其交联效率发生变化,最终对胶料的物理性能产生影响。因此提高硫化树脂的储存稳定性,对最终产品质量的稳定性有十分重要的意义。

从图 2 可以看出,在不同的存放时间和温度下,由于载体和添加剂的影响,在波数 1 686~1 635 cm⁻¹ 之间谱带强度略有变化,而在波数 1 635~1 560 cm⁻¹ 之间谱带强度的减弱也不十分明显,说明预分散树脂 WBC-41 的稳定性明显优于非预分散树脂。

非预分散和预分散树脂的吸收峰面积比与存放条件之间的关系如表 1 和 2 所示。

从表 1 和 2 可以看出,随着存放时间的延长和温度的升高,非预分散和预分散树脂的吸收峰面积比均逐渐增大,其中非预分散树脂的变化尤为明显,表明树脂在降解,这会影响胶囊的硫化状态。用这些树脂在典型的 IIR 胶囊配方中进行硫化胶物理性能测试,其结果见表 3。

从表 3 可以看出,各试样的拉伸强度、拉断伸

表 1 室温下树脂吸收峰面积比与存放时间的关系		
项 目	非预分散树脂	预分散树脂 WBC-41
新鲜	0.041	0.041
存放 1 个月	0.068	0.092
存放 6 个月	0.345	0.140

注:吸收峰面积比为波数 1 680~1 635 cm⁻¹ 的吸收峰面积与波数 1 635~1 560 cm⁻¹ 的吸收峰面积之比。

表 2 50 ℃ 下树脂吸收峰面积比与存放时间的关系

项 目	非预分散树脂	预分散树脂 WBC-41
新鲜	0.041	0.041
存放 1 周	0.285	0.134
存放 2 周	0.439	0.173
存放 3 周	0.487	0.224
存放 4 周	0.568	0.262

注:同表 1。

表 3 树脂存放前后的硫化胶物理性能对比

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
IIR(Butyl 268)用量/份	95	90	95	90
蓖麻油用量/份	5.75	4.74	5.75	4.74
氧化锌用量/份	5	0	5	0
硫化树脂用量/份				
新鲜	10	0	0	0
50 ℃ 下存放 28 d	0	0	10	0
WBC-41 用量 ¹⁾ /份				
新鲜	0	21.5	0	0
50 ℃ 下存放 28 d	0	0	0	21.5
邵尔 A 型硬度/度	70	70	70	72
100%定伸应力/MPa	3.4	3.6	3.3	3.7
200%定伸应力/MPa	6.6	6.9	6.4	7.1
300%定伸应力/MPa	10.0	10.3	9.9	10.6
拉伸强度/MPa	14.2	14.1	14.1	13.7
拉断伸长率/%	495	480	495	460
C 型撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	38	44	37	38

注:1)含 5 份 IIR(Butyl 268)。配方其它组分为 CR(Neoprene W) 5,炭黑 N330 55;硫化条件为 170 ℃×30 min。

长率和硬度相差不大,但无论是老化前还是老化后,含预分散树脂 WBC-41 硫化胶的定伸应力均大于含非预分散树脂硫化胶;含新鲜预分散树脂 WBC-41 硫化胶的 C 型撕裂强度大于其它试样约 18%。而硫化胶的物理性能发生变化是由于使用的树脂发生了老化,尽管物理性能尚令人满意,但变化明显,这也是莱茵化学公司之所以使用新鲜树脂生产预分散树脂的主要原因。

2.2 树脂对胶料加工性能的影响

在使用树脂/氧化锌体系时,树脂很容易粘转子,排胶不完全,并且胶料中含有已硫化的橡胶颗粒。为证实这一现象,采用 Farrel BR 密炼机进行试验。首先制备大量母炼胶,其中将一部分母炼胶加入密炼机中与树脂和氧化锌混合;再将另一部分母炼胶加入密炼机中,分别加入预分散树

脂 WBC-41 和 WBC-41/莱茵散 16,混炼胶总质量均为 1.25 kg,粘辊情况如表 4 所示。

从表 4 可以看出,在第 1 批胶料中,非预分散树脂/氧化锌体系只有 1.02 kg 胶料(占混炼胶总质量的 81.6%)可从密炼机中排出,还有 0.23 kg 混炼胶(占 18.4%)仍粘在密炼机的转子及四壁上,需人工处理。同样的母炼胶与预分散树脂 WBC-41 混炼时,胶料基本上可从密炼机中完全排出,而无需任何辅助手段。在第 3 批胶料中,用预分散树脂 WBC-41/莱茵散 16 混炼的胶料可从密炼机中完全排出,而且含有加工助剂莱茵散 16 的第 3 批胶料更容易排胶。连续 4 次直接混炼后,非预分散树脂/氧化锌体系出现硫化胶团。在实际生产中,用非预分散树脂生产混炼胶而出现这一现象是十分普遍的。

表 4 含非预分散和预分散树脂胶料在

密炼机中的排胶量 kg			
项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
组分用量/份			
IIR(Butyl 268)	95	90	90
氧化锌	5	0	0
非预分散树脂	10	0	0
WBC-41 ¹⁾	0	22	22
莱茵散 16	0	0	1.25
第 1 批胶料	1.02	1.20	1.20
第 2 批胶料	1.26	1.26	1.27
第 3 批胶料	1.00(0.55+0.45) ²⁾	1.16	1.25
第 4 批胶料	出现硫化胶团	1.07	1.26
排胶范围	1.02~1.26	1.07~1.20	1.20~1.26

注:1)含 5 份 IIR(Butyl 268);2)两次排料。配方其它组分为 CR(Neoprene W) 5,炭黑 N330 55,蓖麻油 5。

2.3 不同树脂体系对胶料均一性的影响

对表 4 给出的不同批次胶料进行物理性能测试,结果如表 5 所示。

拉断伸长率为 600%是衡量轮胎硫化胶囊好坏的标准,毫无疑问,该性能及其它性能的波动越小越好。从表 5 可以看出,加入预分散树脂 WBC-41,胶料的均一性明显提高。使用加工助剂莱茵散 16,胶料的均一性提高尤为明显。加工助剂的加入会影响硫化胶的物理性能,但通过调整蓖麻油或硫化树脂的用量可以达到理想的效果。

表 5 不同树脂体系对胶料均一性的影响

项 目	非预分散 树脂	WBC-41	WBC-41/ 莱茵散 16
邵尔 A 型硬度/度			
第 1 批胶料	73	75	69
第 2 批胶料	72	73	70
第 3 批胶料	75	71	69
第 4 批胶料	碎片	71	69
100%定伸应力/MPa			
第 1 批胶料	3.6	3.7	3.0
第 2 批胶料	3.4	3.6	3.6
第 3 批胶料	4.0	3.8	2.9
第 4 批胶料	碎片	3.7	3.1
200%定伸应力/MPa			
第 1 批胶料	7.0	7.0	5.7
第 2 批胶料	6.6	6.9	5.7
第 3 批胶料	7.5	7.5	5.7
第 4 批胶料	碎片	7.1	5.7
300%定伸应力/MPa			
第 1 批胶料	10.5	10.4	8.5
第 2 批胶料	9.8	10.2	8.6
第 3 批胶料	11.1	11.1	8.6
第 4 批胶料	碎片	10.5	8.6
拉伸强度/MPa			
第 1 批胶料	13.9	13.3	12.4
第 2 批胶料	13.6	13.4	12.9
第 3 批胶料	13.8	13.3	12.9
第 4 批胶料	碎片	13.4	13.1
拉断伸长率/%			
第 1 批胶料	440	450	485
第 2 批胶料	490	470	515
第 3 批胶料	430	405	510
第 4 批胶料	碎片	435	500

注:硫化条件为 170 ℃×30 min。

2.4 莱茵新 145A 对胶料性能的影响

IIR 在混炼时有其特殊性:第一,低温混炼困难;第二,为获得必要的橡胶-炭黑界面反应,必须提高混炼温度,但 IIR 的粘度下降较大,很难产生足够的剪切力,以使炭黑达到较好的分散性;第三,为了避免胶料焦烧和流动性降低,胶料必须在较低的温度下混炼。莱茵新 145A 可以改善 IIR 胶料的加工性能。它可作为塑解剂,在低温混炼时使分子链断链,提高混炼效果。莱茵新 145A 在混炼温度下十分粘稠,可保持在混炼时的剪切力,提高炭黑的分散性,这可在较低的温度下获得,从而缩短第一和第二段间的冷却时间,另外它还能明显提高胶料的气密性。莱茵新 145A 对胶料性能的影响如表 6 所示。

从表 6 可以看出,加入莱茵新 145A,对胶料

表 6 莱茵新 145A 对胶料性能的影响

项 目	配方编号	
	4#	5#
蓖麻油用量/份	5	3
莱茵新 145A 用量/份	0	2
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	78	82
门尼焦烧时间(140 ℃)/min		
t_5	32.26	31.11
t_{35}	56.31	54.45
硫化胶性能(180 ℃×40 min)		
邵尔 A 型硬度/度	60	61
100%定伸应力/MPa	2.0	2.0
300%定伸应力/MPa	6.3	6.3
拉伸强度/MPa	14.9	16.2
拉断伸长率/%	560	565
C 型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	42
150 ℃×7 d 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	83	83
100%定伸应力/MPa	4.3	4.9
300%定伸应力/MPa	9.4	9.4
拉伸强度/MPa	11.7	11.5
拉断伸长率/%	370	395
C 型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	27

注:配方其它组分为 IIR(Butyl 301) 90,CR(Bayprene 210) 5,炭黑 N330 55,预分散树脂 WBC-240[含 5 份 IIR(Butyl 301)] 19。

的焦烧性能、硬度、定伸应力和拉伸强度无太大影响,拉断伸长率略有增大,撕裂强度增大约 10%。

2.5 莱茵散 16 对胶料流动性的影响

胶料的加工性能主要取决于其粘度大小,当剪切速率增大时,粘度急剧下降;硫化开始后粘度又会迅速上升。通常采用门尼粘度计测量胶料的门尼粘度,但剪切速率在 1~2 s⁻¹ 之间,远低于实际加工过程中的剪切速率。德国 Gottfer 公司发

明了一种特殊设备——流变硫化仪,它可测量胶料在加工过程中的流变性能,提供胶料的流动和硫化性能参数。本工作采用该设备测定胶料的流动性。

试验配方为:IIR(Butyl 301) 90,CR(Neoprene W) 5,炭黑 N330 55,蓖麻油 4,莱茵散 16 1.25,预分散树脂 WBC-41 22[含 5 份 IIR(Butyl 301)]。

对比配方为:IIR(Butyl 301) 95,CR(Neoprene W) 5,炭黑 N330 55,氧化锌 5,蓖麻油 5,非预分散树脂 10。

试验结果表明,与对比配方胶料相比,试验配方胶料的流动性明显提高。

3 结论

(1)预分散树脂的储存稳定性明显优于非预分散树脂,加入预分散树脂 WBC-41,可减少胶料粘辊现象及设备清洗次数,显著提高胶料的均一性。

(2)加入莱茵新 145A,可改善 IIR/CR 胶料的加工性能,提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度。

(3)加入莱茵散 16,可明显提高 IIR/CR 胶料的流动性。

参考文献:

[1] Robert P L,Robert A K,Robert W L,*et al.* The mechanism of phenolic resin vulcanization of unsaturated elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology,1989,62(1):107-123.

收稿日期:2004-11-09

双星橡机公司研制成功 2024 斜交轮胎
胶囊反包成型机

中图分类号:TQ330.4+6 文献标识码:D

近日,双星橡机公司研制成功 2024 斜交轮胎胶囊反包成型机并试车成功,不久将在青岛双星轮胎工业有限公司投入使用。

目前,市场上的普通斜交轮胎成型机存在劳动强度大、生产工艺繁琐、生产效率低、质量不易控制的缺点,轮胎制造厂家尤其是大轮胎公司要求更新换代的呼声很高。双星橡机公司已经成功

生产出小规格轮胎 999 胶囊反包成型机,且销售良好。为进一步抓住市场空间,扩大市场范围,做大做强高端产品,公司专门成立了成型机攻关小组,利用已有的子午线轮胎成型机核心技术和成功开发 999 胶囊反包成型机的经验,研制成功 2024 斜交轮胎胶囊反包成型机。

2024 成型机吸收了普通成型机和 999 胶囊反包成型机的优点,外观美观,操作方便,可保证成型质量,降低劳动强度。

(双星集团宣传处 张艾丽 付 高供稿)