

不饱和脂肪酸锌盐类加工助剂 在橡胶中的应用研究

刘燕生,高云雪

(北京首创轮胎有限公司,北京 100096)

摘要:在 NR 及 NR/BR 并用胶中对 DR,Z-210 和增塑剂 A 这 3 种不同品牌的不饱和脂肪酸锌盐类加工助剂做了应用研究。该类加工助剂对改善橡胶的加工特性有显著的效果,同时可提高抗硫化返原性,降低能耗,对硫化胶物理性能影响不大,是一种综合效果较好的加工助剂。

关键词:橡胶;加工助剂;不饱和脂肪酸锌盐;工艺特性;抗硫化返原性

中图分类号:TQ330.38⁺4;**TQ332** **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)08-0475-05

在各种橡胶的加工过程中,为了改善胶料加工性能常常需添加一些加工助剂。这些加工助剂应能降低聚合物的弹性复原性,提高胶料的塑性值,有助于改善胶料流动和配合剂的分散,降低能量消耗,且不影响硫化胶的物理性能等。国外对加工助剂的应用和理论都有较详细的论述,各种不同成分和品牌的加工助剂具有各自的特点。不饱和脂肪酸锌盐类产品是应用较为广泛的一种加工助剂^[1~4],它对降低胶料的门尼粘度,改善工艺性、生热和抗返原性有着较好的综合效果。近年来国内也有人对加工助剂进行了介绍和应用研究^[5~7]。本文对不同厂家生产的不饱和脂肪酸锌盐类加工助剂的应用研究进行阐述,为工业化应用提供数据和借鉴。

1 实验

1.1 原材料

加工助剂 DR,不饱和脂肪酸锌盐与润滑剂的结合物,软化点为 97,由德国 D. O. G. 公司生产、元庆事业股份有限公司提供;加工助剂 Z-210,属于不饱和脂肪酸锌盐类产品,软化

点为 103,北京橡胶工业研究设计院科达橡胶技术公司产品;增塑剂 A,不饱和脂肪酸锌盐类产品,软化点为 100,武汉径河化工厂产品。这些产品的外观均为粒状或片状,便于自动和人工称量。试验所用其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验配方和工艺

塑炼胶配方为:NR(牌号为 SMR20) 100;加工助剂 3.0。

取同一块橡胶均化后测其门尼粘度,作为塑炼胶的初始门尼粘度值,将橡胶分为 4 份,其中一份不添加加工助剂,其余 3 份添加不同厂家牌号的加工助剂,在实验室用 150 mm × 320 mm 开炼机进行塑炼,辊温 50,辊距 3 mm,每隔 2 min 取样测其门尼粘度,考察加工助剂对塑炼时间的影响。另取同一块均化后橡胶分为多份,在 1.57 L 密炼机中进行塑炼,转子转速为 80 r · min⁻¹,对不同塑炼条件下的塑炼胶测其门尼粘度值,考察加工助剂对塑炼能耗的影响。

混炼胶采用典型的载重轮胎胎面胶配方:NR(牌号为 SMR20) 60;BR 40;氧化锌 4.0;硬脂酸 2.0;芳烃油 5.0;炭黑 N234 60;防老剂 4010NA 1.5;石蜡 1.0;硫黄 1.6;促进剂 NOBS 0.9;加工助剂 3.0。

采用 1.57 L 密炼机制备炭黑母炼胶,转子

作者简介:刘燕生(1962-),男,北京人,北京首创轮胎有限公司高级工程师,主要从事轮胎胶料配方设计和工艺管理工作。

转速为 $115 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砣压力为 0.35 MPa , 其加料顺序为: 橡胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 化学助剂、炭黑、油和加工助剂 $\xrightarrow{110 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{140 \text{ s}}$ 排料。

母炼胶在开炼机上出片后, 取样测其胶料门尼粘度值和粘弹性。将母炼胶停放 24 h 后, 在实验室速比为 $1:1.4$ 的 $\Phi 150 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 开炼机上加硫黄和促进剂 NOBS。

1.3 试验方法

硫化特性的测定采用美国孟山都公司 MDR2000 型硫化仪, 按照 ASTM D 2084 方法进行试验。门尼粘度、门尼松弛和门尼焦烧采用美国孟山都公司 MV2000 型粘度计, 按照 ASTM D 1646 方法进行试验。门尼松弛时间选择 30 s 。

未硫化胶和硫化胶的粘弹性使用 RPA2000 型橡胶加工分析仪, 采用通用的试验条件和程序, 即温度、频率和应变等诸因素的不同组合进行扫描。

抗返原性采用硫化仪在 185°C 高温下进行试验, 从达到硫化平坦线最高点开始, 用转矩下降 10% 时的时间表示抗返原性好坏, 下降时间越长, 其抗返原性越好。

其它各种常规性能的测试均采用国标有关方法进行。

2 结果与讨论

2.1 加工助剂对 NR 门尼粘度的影响

在 NR 中添加加工助剂有利于改善橡胶的加工性能, NR 中添加 3 份加工助剂后使用开炼机进行塑炼, 在相同加工条件下, 不同加工助剂对橡胶门尼粘度的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 加工助剂对 NR 的门尼粘度影响很大, 且 3 种不同加工助剂对改善 NR 门尼粘度的作用效果相当。NR 的门尼粘度从原始的 91.8 下降至 62.0 , 未添加加工助剂时需塑炼 4.5 min , 而添加 3 份加工助剂后则需要约 2 min , 节省时间 56% , 这可使加工企业减少设备投资以及节省设备使用时间, 具有很好的经济效益。

在密炼机中塑炼, 添加 3 份加工助剂后不

同能耗对 NR 的门尼粘度影响效果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 加工助剂对塑炼胶的能耗影响很大, 几种不同加工助剂对改善 NR 的门尼粘度的作用效果相当。用直接塑炼的方法降低橡胶门尼粘度需不断增大能耗, 而添加加工助剂后降低橡胶门尼粘度只需较少的能量就能塑炼到所要求的粘度值, 并且不会影响最终硫化胶的硬度和其它性能。NR 的门尼粘度从原始的 81.0 下降至 65.0 , 未添加加工助剂时塑炼能耗为 $0.30 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而添加 3 份加工助剂可大幅度降低能耗, 具有较好的社会效益。从图 2 中还可以看出, 当 NR 塑炼达到一定的门尼粘度时, 再继续塑炼对 NR 的门尼粘度降低作用不大。

2.2 加工助剂对混炼胶工艺特性的影响

混炼胶工艺特性的优劣实际上是橡胶在各

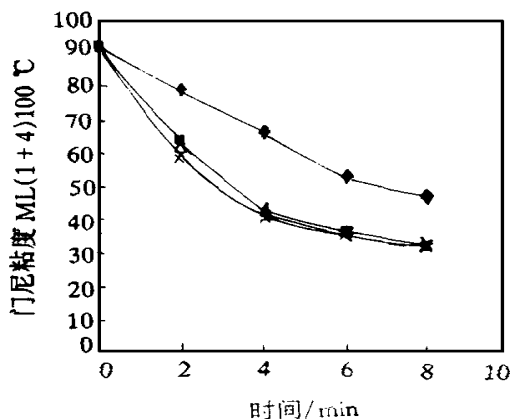


图1 加工助剂对 NR 门尼粘度的影响

—空白; ■—加工助剂 DR; —加工助剂 Z-210;
×—增塑剂 A

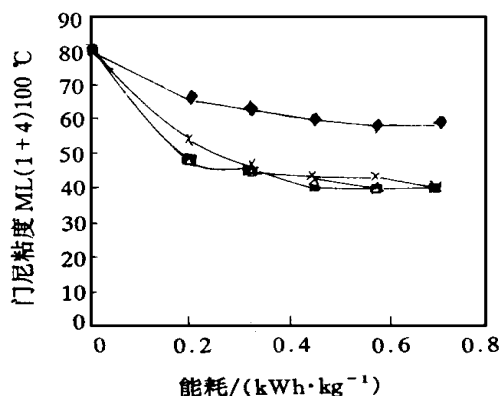


图2 加工助剂对 NR 塑炼能耗的影响

注同图1

种工艺过程中粘性和弹性的不同表现。表 1 示出了加工助剂对混炼胶在 100 ℃ 下的门尼粘度的影响。从表 1 中可以看出,加工助剂有利于降低胶料的门尼粘度值,并且 3 种加工助剂的作用效果相当。加入加工助剂后,母炼胶的门尼粘度值下降约 25 ~ 30,终炼胶下降约 16 ~ 20。混炼时对于加入加工助剂的胶料,加入炭黑后产生的最大功率值比未加加工助剂的胶料功率值低;同时在相同的混炼工艺下,混炼胶的总能量也比未加入加工助剂的胶料低 6 % ~ 8 %。胶料门尼粘度的降低有利于炭黑的混炼和分散,同时便于胶料的压延和挤出操作。

表 1 加工助剂对混炼胶门尼粘度的影响

项 目	空白	加工助剂 DR	加工助剂 Z-210	增塑剂 A
母炼胶门尼粘度值	108.9	83.9	78.8	81.4
母炼胶门尼松弛值	21.5	14.5	13.5	14.5
终炼胶门尼粘度值	78.2	62.1	57.6	62.1
终炼胶门尼松弛值	9.5	5.5	5.1	5.5
总能耗/(kWh·kg ⁻¹)	0.589	0.543	0.551	0.554

门尼粘度值是一个矢量值,它由弹性和粘性两部分组成。具有相同门尼粘度值的不同配方,如果它们在弹性和粘性的两个分量不同,也会造成两种胶料在加工特性上有很大的差异。表 1 还示出了 100 ℃ 下胶料随时间变化的门尼松弛情况。从表 1 中可以看出,添加加工助剂后,母炼胶和终炼胶的门尼松弛值下降得较快,胶料门尼松弛值的下降提高了胶料的粘性分量,使胶料的流动性提高,便于提高挤出半成品的尺寸精确度。从混炼胶出片的情况看,添加加工助剂后的混炼胶胶片比未加加工助剂的混炼胶胶片明显平整光滑。

采用 RPA2000 橡胶加工分析仪和动态剪切模量试验方法研究了在 100 ℃、不同频率和应变条件下加工助剂对未硫化胶料粘弹性的影响,结果示于图 3 和 4。从图 3 和 4 可以看出,添加加工助剂的胶料比未添加加工助剂胶料的 $\tan\delta$ 值高。在同一种配方中未硫化胶 $\tan\delta$ 值的高低是对胶料中配合剂分散性好坏的表征, $\tan\delta$ 值越大说明其分散性越好。由此说明了添加该类加工助剂可改善胶料中各组分的分散性,有利于提高制品的性能。

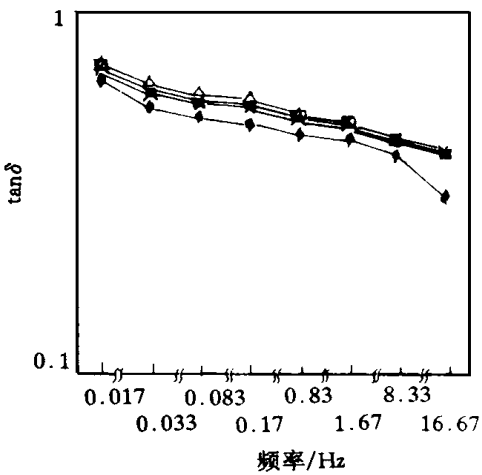


图 3 100 ℃ 和 7 %应变下加工助剂对未硫化胶料粘弹性的影响

注同图 1

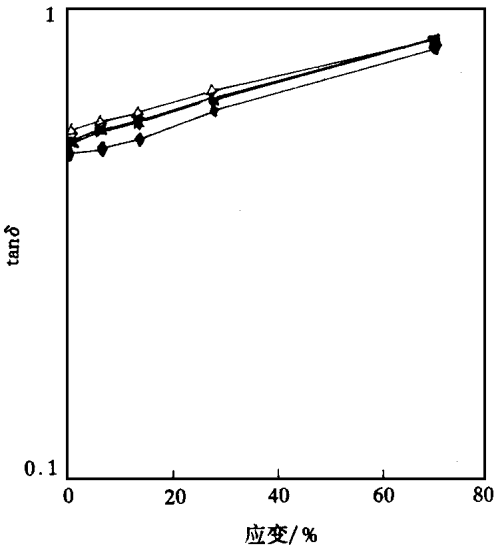


图 4 100 ℃ 和 0.1 Hz 下加工助剂对未硫化胶料粘弹性的影响

注同图 1

2.3 加工助剂对混炼胶硫化特性的影响

混炼胶的门尼焦烧和硫化特性示于表 2。从 t_5 的试验结果可以看出,加工助剂在 125 ℃ 的温度下对胶料的硫化特性略有影响,其中增塑剂 A 延迟硫化作用最大,延迟约 5 min。从 t_{10} 的试验结果可以看出,在 151 ℃ 的加工条件下,加工助剂对胶料的硫化特性有延迟作用,其中 Z-210 和增塑剂 A 影响较大,延迟约 1.1 min。而最小转矩值与胶料的门尼粘度和门尼

表 2 加工助剂对胶料硫化特性的影响

项 目	空白	加工助 剂 DR	加工助剂 Z-210	增塑 剂 A
125 硫化特性				
t_5/min	29.5	28.3	31.2	34.6
151 硫化特性				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.31	2.44	2.20	2.52
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.61	13.90	13.73	14.23
t_{10}/min	5.0	5.8	6.1	6.1
t_{50}/min	7.5	8.4	8.9	8.4
t_{90}/min	10.7	12.4	13.8	12.9
185 硫化仪				
抗返原性/s	138	174	168	174

松弛的试验结果相一致,说明加工助剂可使胶料的流动性获得改善。从表 2 中还可以看出,加工助剂使得硫化胶的弹性模量略有下降,但同时使得硫化胶在高温下的抗返原性得到很大的改善,提高了硫化胶的抗生热性能,延长了制品的使用寿命。这与硫化胶老化前后的粘弹性测试结果一致。

2.4 加工助剂对硫化胶性能的影响

表 3 示出了硫化胶老化前后的物理性能。从表 3 可以看出,加工助剂对静态性能无显著影响,老化前后的弹性、撕裂性能和扯断伸长率均有所上升,定伸应力略有下降。弹性的改善有利于降低胶料的滚动阻力、减少动态生热,这与硫化胶老化前后的粘弹性测试结果一致,改善了抗硫化返原性,提高了产品的使用性能。

表 3 加工助剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	加工助 剂 DR	加工助剂 Z-210	增塑 剂 A
151 $\times 25\text{ min}$ 硫化胶物理性能				
300 %定伸应力/MPa	10.0	8.7	7.8	7.9
拉伸强度/MPa	21.6	21.7	22.7	22.6
扯断伸长率/ %	540	570	590	590
扯断永久变形/ %	22.0	20.0	24.0	24.0
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	86.0	110.0	96.0	84.0
回弹值/ %	44.7	47.0	48.3	47.7
100 $\times 24\text{ h}$ 老化后				
300 %定伸应力/MPa	14.4	12.3	11.8	12.4
拉伸强度/MPa	20.7	20.3	19.6	21.0
扯断伸长率/ %	440	470	470	490
扯断永久变形/ %	16.0	16.0	16.0	18.0
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	57.0	62.0	63.0	56.0
回弹值/ %	47.0	50.0	51.3	50.0

图 5 和 6 示出了加工助剂对硫化胶老化前后粘弹性的影响。从图 5 和 6 中可以看出,在 80 和 7 %应变的不同频率条件下,加工助剂大幅度改善了硫化胶的动态性能,特别是在老化(190 $\times 10\text{ min}$)后,加工助剂对硫化胶的损耗因子的影响更为显著。

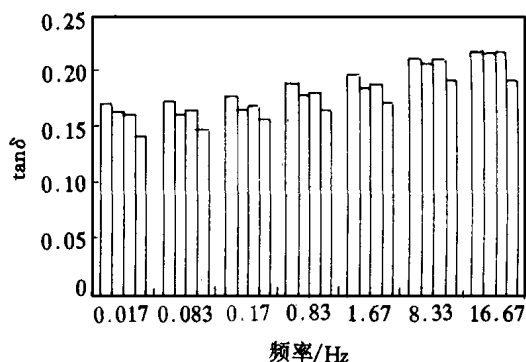


图 5 加工助剂对硫化胶粘弹性的影响

图中在各频率下从左至右分别表示空白、增塑剂 A、加工助剂 DR 和加工助剂 Z-210

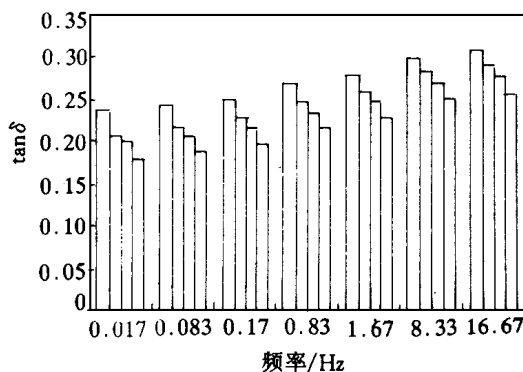


图 6 加工助剂对老化后硫化胶粘弹性的影响

注同图 5

综上所述,加工助剂改善了硫化胶的动态性能而基本保持了静态性能,原因是加工助剂的主要成分为不饱和脂肪酸锌盐,它在胶料中起内润滑的作用,即起到不破坏橡胶大分子链的物理塑解剂的作用,从而使胶料在门尼粘度大幅度下降的同时保持良好的物理性能,并改善动态性能。加工助剂降低胶料门尼粘度比化学塑解剂或机械法优越,虽然后两种方法同样也能降低胶料的门尼粘度,但同时会使橡胶大分子链受到破坏,对硫化胶的物理性能和动态性能有较大的影响。

3 结论

(1) 在塑炼胶中加入加工助剂能够显著降低塑炼胶的门尼粘度,改善塑炼胶的加工特性,节省大量加工时间和降低能耗。

(2) 在混炼胶中加入加工助剂能够显著改善胶料的工艺性能和抗硫化返原性,降低能耗,提高胶料挤出型胶的尺寸稳定性及胶料的动态性能,并对胶料的物理性能无显著影响。

(3) 试验所用的加工助剂虽然厂家牌号不同,但基本成分相似,在橡胶中的作用效果相当,具有较好的社会效益和经济效益。

致谢:在此专题试验过程中,得到我厂领导支持和实验室有关人员的大力协助,特此致谢。

参考文献

- [1] Paul A D. 使用化学品控制 NR 的加工性能[J]. 张纯青译. 橡胶译丛,1986(6):82-89.
- [2] Morche L. 轮胎胶料与操作助剂[J]. 梁发思译. 橡胶译丛,1992(1):31-34.
- [3] Khrend H. 特种弹性体与加工助剂[J]. 张官臣译. 橡胶参考资料,1992,22(5):15-22.
- [4] Steger L. 在轮胎胶料中必须使用加工助剂吗? [J]. 孙伟译. 橡胶参考资料,1991,21(1):43-49.
- [5] 刘燕生,石桂敏,付静贞,等. 不饱和脂肪酸锌盐的应用效果[J]. 橡胶工业,1994,41(3):148-150.
- [6] 刘燕生. 国内外橡胶助剂发展概述[J]. 橡胶工业,1998,45(1):45-54.
- [7] 刘燕生. 加工助剂 DR 在橡胶中的应用研究[J]. 轮胎工业,1999,19(10):608-611.

第 11 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of unsaturated fatty acid zinc salt-like processing aids to rubber

LIU Yan-sheng, GAO Yun-xue

(Beijing Shouchuang Tire Co., Ltd., Beijing 100096, China)

Abstract: The application of three types of unsaturated fatty acid zinc salt-like processing aids DR, Z-210 and plasticizer A to NR or NR/BR blend was investigated. The results showed that the processibility of rubber compound was significantly improved, at the same time the anti-reversion was increased, the energy consumption was decreased without affecting the physical properties of vulcanizate by adding anyone of the said processing aids.

Key words: rubber; processing aid; unsaturated fatty acid zinc salt; processibility; anti-reversion

桂林蓝宇通过 ISO 9001 质量体系认证

中图分类号:U463.341⁺.6 文献标识码:D

中橡集团桂林蓝宇航空轮胎发展公司(中橡集团曙光橡胶工业研究设计院)于 2001 年 2 月获得了由中国新时代质量体系认证中心颁发的 ISO 9001 质量体系认证证书。

该质量体系适用于航空轮胎、汽车轮胎、密封件设计、开发、生产与服务。这是该公司继 1994 年通过中国 CCAP-TSOA 适航认证、1995

年通过美国 FAA-TSOA 适航认证和 CCAR 两项资格认证——航空轮胎动态模拟试验和航空机轮刹车试验委任代表资格认证和航空轮胎维修许可资格认证、2000 年通过美国 DOT 安全认证之后获得的又一重要资质证书,为该公司更好地参与国际竞争打下了基础。

(中橡集团桂林蓝宇航空轮胎发展公司
邓海燕供稿)