环保型塑解剂A86在天然橡胶中的应用

杜孟成，李 卉，李云峰
（国家橡胶助剂工程技术研究中心，山东 阳谷 252300）

摘要：研究环保型塑解剂A86在天然橡胶（NR）中的应用。结果表明：随着塑解剂A86用量的增大，NR塑炼胶的门尼粘度下降，塑解剂A86用量以0.3份为宜；在NR中加入0.3份塑解剂A86，可以有效降低胶料的门尼粘度，提高塑性稳定性，对硫化胶的物理性能影响不大，成品轮胎的耐久性能和高速性能达到国家标准要求。

关键词：环保型塑解剂；天然橡胶；门尼粘度；物理性能
中图分类号：TQ330.38^{+}7；TQ332 **文献标志码**：A **文章编号**：1006-8171(2015)12-0742-04

近年来，随着欧盟REACH法规等一系列环保法的逐步实施以及我国“节能减排、环保清洁生产”可持续发展方针的不断深入，橡胶行业越来越重视环保问题，并积极寻找环保型原材料来取代生产过程中的有毒有害原材料。

国产环保型塑解剂A86采用环境友好、无毒的2，2′-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物（DBD）为主要成分，通过复配有机金属络合物，可有效替代有毒的传统五氯硫酚类塑解剂，且无粉尘，适宜自动称量，符合现代橡胶加工的绿色、环保要求。塑解剂A86在橡胶塑炼时受热、氧作用而产生的游离基能有效引发和促进橡胶大分子断裂，同时封闭和保护橡胶分子链断裂所形成的自由基，使其丧失活性，不再重新聚合形成大分子，因而可以显著加速生胶塑炼过程，缩短塑炼时间，降低能耗，提高橡胶塑性的稳定性。本工作主要研究环保型塑解剂A86在天然橡胶（NR）中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR，SMR20，马来西亚产品；塑解剂A86，山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 塑炼胶

NR 100，塑解剂A86 变量。

1.2.2 混炼胶

1#配方：NR 100，炭黑N330 45，氧化锌（ZnO-80） 5，硬脂酸 2，防老剂4020 1，硫黄 2，促进剂CZ 1.2。

2#配方中加入0.3份塑解剂A86，其余均同1#配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0～100)型智能实验密炼机，青岛科高橡塑机械有限公司产品；XK-160型开炼机，大连诚信橡塑机械有限公司产品；F270型密炼机，软控股份有限公司产品；HS-100T-RTMO型平板硫化机，佳鑫电子设备科技（深圳）有限公司产品；Instron3365型电子万能材料试验机，美国英斯特朗公司产品；GT-7017-NM型热老化试验机，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品；MV2000型门尼粘度试验机和MDR无转子硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

塑炼工艺：采用智能实验密炼机，转子转速为60 r·min^{-1}，初始温度为100 ℃，60 s时加入NR和塑解剂，压压砣塑炼150 s，共计210 s，排胶[(145±5) ℃]。

胶料混炼采用两段工艺，一段混炼在密炼机中进行，初始温度为100 ℃，转子转速为60 r·min^{-1}，混炼工艺为：塑炼胶 $\xrightarrow{30\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\ s}$ 炭黑N330、氧化锌、硬脂酸、防老剂

作者简介：杜孟成（1973—），男，山东聊城人，国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师，学士，主要从事橡胶助剂的研发、应用和科研管理工作。

4020 $\xrightarrow{20\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{60\ s}$ 提压砣、清扫 $\xrightarrow{30\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{20\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\ s}$ 排胶[(150±5) ℃]；二段混炼在开炼机上进行，混炼工艺为：一段母炼胶包辊 $\xrightarrow{60\ s}$ 硫黄、促进剂 $\xrightarrow{90\ s}$ 割胶、打包、打卷下片。

1.4.2　大配合试验

大配合试验在F270型密炼机中进行。

塑炼工艺：NR、塑解剂→压压砣 $\xrightarrow{35\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{35\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{20\ s}$ 排胶。

胶料混炼分两段进行，一段混炼工艺为：塑炼胶、炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂4020→压压砣 $\xrightarrow{35\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{35\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{25\ s}$ 排胶；二段混炼工艺为：一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣 $\xrightarrow{30\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\ s}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\ s}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\ s}$ 排胶。

1.5　性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2　结果与讨论

2.1　理化分析

塑解剂A86的理化分析结果如表1所示。

表1　塑解剂A86的理化分析结果

项　　目	实测值	指标[1)]
外观	蓝灰色颗粒	蓝灰色至墨绿色颗粒
密度(20 ℃)/(Mg·m^{-3})	1.26	～1.26
灰分质量分数	0.17	0.16～0.18
DBD质量分数	0.12	0.12～0.14

注：1) Q/1500SYH008—2013。

从表1可以看出，塑解剂A86的各项理化性能均符合企业标准要求。

2.2　小配合试验

2.2.1　塑炼胶的门尼粘度

2.2.1.1　塑解剂A86用量对塑炼胶门尼粘度的影响

门尼粘度是衡量橡胶平均相对分子质量和可塑性的一项指标，是橡胶初期硫化特性的重要参数。塑解剂A86用量对NR塑炼胶门尼粘度的影响如图1所示。

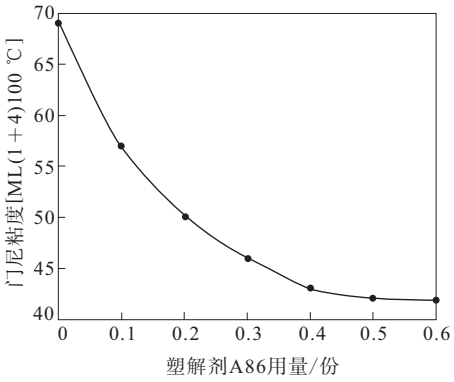

图1　塑解剂A86用量对NR塑炼胶门尼粘度的影响

从图1可以看出：随着塑解剂A86用量的增大，NR塑炼胶的门尼粘度呈下降趋势；当塑解剂A86用量小于0.3份时，塑炼胶的门尼粘度降幅大；随着塑解剂A86用量的继续增大，门尼粘度的降幅减小。因此塑解剂A86用量不宜过大，从经济适用性角度考虑，塑解剂A86用量选择0.3份比较适宜。

2.2.1.2　停放时间对塑炼胶门尼粘度的影响

在相同的塑炼工艺条件下，停放时间对NR塑炼胶门尼粘度的影响如表2所示。

表2　停放时间对NR塑炼胶门尼粘度的影响

停放时间/d	空白	0.3份塑解剂A86
0	69.2	46.1
1	69.9	47.2
6	71.0	46.9
10	72.5	47.5

从表2可以看出，加入塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度比空白试样下降了约33%，塑解效果明显。NR在低温塑炼时，由于机械剪切力的作用使大分子断裂产生自由基，塑解剂A86在塑炼过程中起游离基接受体的作用，能使断裂的橡胶大分子自由基稳定，生产分子链较短的产物。在热、氧作用下产生的游离基能有效引发和促进橡胶大分子断裂，加强了氧化裂解作用，促进橡胶大分子的断裂，因此增强了塑炼效果。在胶料停放过程中，添加塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度变化不大，说明塑解剂A86可以有效地封闭和保护橡胶分子链断裂

所形成的自由基，使其丧失活性，不再重新聚合形成大分子，减小了弹性复原，提高了橡胶塑性的稳定性。

2.2.2 胶料的硫化特性和物理性能

塑解剂A86对小配合试验胶料性能的影响如表3所示。

表3 小配合试验结果

项 目	配方编号	
	1#	2#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	76.8	67.0
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	27.3	25.5
硫化仪数据(151 ℃)		
t_{10}/min	3.6	3.0
t_{90}/min	13.4	12.9
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1
200%定伸应力/MPa	5.9	5.5
300%定伸应力/MPa	10.4	10.5
拉伸强度/MPa	20.8	20.3
拉断伸长率/%	540	527
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	70	69
100%定伸应力/MPa	3.6	4.1
200%定伸应力/MPa	10.5	11.0
拉伸强度/MPa	12.8	12.5
拉断伸长率/%	228	217

注：硫化条件为151 ℃×15 min。

从表3可以看出：与空白试样相比，添加塑解剂A86的胶料门尼粘度下降，门尼焦烧时间缩短，t_{10}和t_{90}变化不大；硫化胶的物理性能和耐热氧老化性能均相近，说明添加塑解剂A86对NR胶料的性能几乎没有影响。

2.3 大配合试验

2.3.1 塑炼胶的门尼粘度

未加塑解剂和加入0.3份塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度如表4所示。

从表4可以看出：与空白试样相比，加入塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度大幅下降，塑解效果明显；停放10 d后，塑炼胶的门尼粘度基本不变，塑炼胶保持效果较好。

表4 塑炼胶的门尼粘度

项 目	空白	0.3份塑解剂A86
停放前	64.9	40.2
停放48 h	65.2	40.1
停放10 d	66.3	40.5

2.3.2 胶料的硫化特性和物理性能

塑解剂A86对大配合试验胶料性能的影响如表5所示。

表5 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	1#	2#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	72.5	61.9
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	27.9	26.0
硫化仪数据(151 ℃)		
t_{10}/min	3.4	2.9
t_{90}/min	13.6	12.5
邵尔A型硬度/度	65	65
100%定伸应力/MPa	2.3	2.1
200%定伸应力/MPa	5.8	5.7
300%定伸应力/MPa	10.6	10.7
拉伸强度/MPa	21.2	20.8
拉断伸长率/%	554	539
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	69	69
100%定伸应力/MPa	3.2	3.9
200%定伸应力/MPa	10.2	10.7
拉伸强度/MPa	12.6	12.3
拉断伸长率/%	218	210

注：同表3。

从表5可以看出，大配合试验结果与小配合试验结果基本一致，塑解剂A86对NR胶料的性能几乎没有影响。

2.4 成品试验

采用2#试验配方胶料试制165/70R14 81T轮胎，并按GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》进行高速和耐久性试验。

在耐久性试验中，试验轮胎的累计行驶时间达到55 h，试验结束时轮胎未损坏；在高速性能试验中，试验轮胎的最高行驶速度达到200 km·h^{-1}，试验结束时轮胎未损坏，可见塑解剂A86用于轮胎中可满足轮胎性能要求。

3 结论

(1)随着塑解剂A86用量的增大，NR塑炼胶的门尼粘度下降，当塑解剂A86用量大于0.3份时，门尼粘度降幅减小，塑解剂A86用量以0.3份为宜。

(2)添加0.3份塑解剂A86的胶料塑炼效果显著，停放10 d后塑炼胶的门尼粘度没有复原，橡胶塑性稳定性较好。

(3)添加塑解剂A86对NR硫化胶的物理性能基本没有影响,可满足胶料加工性能和物理性能的要求。

(4)采用塑解剂A86生产的轮胎成品性能满足国家标准要求,对轮胎无不利影响。

收稿日期:2015-06-28

Application of Environment-friendly Peptizer A86 in Natural Rubber

DU Meng-cheng, LI Hui, LI Yun-feng

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu　252300, China)

Abstract: The application of environment-friendly peptizer A86 in natural rubber (NR) was investigated. The results showed that, as the addition level of peptizer A86 increased, the Mooney viscosity of masticated NR decreased, and the optimal addition level of peptizer A86 was 0.3 phr. By adding 0.3 phr peptizer A86 in NR compound, Mooney viscosity of the compound was decreased effectively, plastic stability was improved, and physical properties of the vulcanizates changed little. The endurance and high speed performance of the finished tire met the requirements of national standards.

Key words: environment-friendly peptizer; natural rubber; Mooney viscosity; physical property

普利司通将为经销商提供在线轮胎销售工具

中图分类号:TQ336.1　　文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2015年10月23日报道:

普利司通美洲公司将收购一家加拿大软件公司,这家公司为北美的轮胎经销商和分销商提供具有电子商务功能的交钥匙、在线轮胎销售工具,预计将在2015年11月21日完成收购TireConnect系统。该公司表示,TireConnect在线销售和电子商务解决方案将于2016年一季度提供给普利司通经销商和分销商。

普利司通美洲轮胎业务消费替换市场总裁John Baratta表示:“此次收购将使普利司通及其经销商网络和分销商更好地满足当今数字时代消费者,从在线到店内提供简单、集成的轮胎购买体验。普利司通不断寻求新的方法发展业务,同时加强并发展经销商的业务。作为世界最大的轮胎和橡胶公司,我们需要在日益数字化的市场中积极进取。此次收购TireConnect将使普利司通创造线上购买轮胎的直接路径,这将有利于我们的经销商、分销商和消费者。”

该TireConnect软件工具可以让经销商得到线上轮胎销售充分信用的同时,保持他们对库存、价格和劳动力/安装成本的控制。

TireConnect系统是个即插即用的解决方案,工具与普利司通经销商目前的网站实现无缝对接,共同致力于提供市场研究和帮助消费者选择当地经销商的体验。普利司通表示,该工具还可提高效率,节省时间,加快经销商和分销商将产品推向市场的速度。

TireConnect公司成立于2012年,为加拿大和美国的十几家客户近600个销售点提供B2B和B2C线上轮胎销售解决方案。作为收购的一部分,公司领导George Silagadze和Chance Harrington将加入普利司通。这样普利司通的TireConnect软件平台将扩展接触到更多的经销商。

“我们很高兴普利司通选择收购TireConnect并将其建立为经销商数字化和电子商务解决方案,”George Silagadze说,“此举表明普利司通公司对客户和终端消费者的持续承诺,我们期待着共同合作,以进一步加强轮胎的购买体验。”

(吴淑华摘译　李静萍校)