

不饱和脂肪酸锌盐的应用效果

刘燕生 石柱敏 付静贞 魏清波

(北京轮胎厂, 100085)

摘 要

对几种脂肪酸及其盐类橡胶加工助剂在天然橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用作了探讨,并重点比较了国产和进口不饱和脂肪酸锌盐在胶料中的应用效果。认为不饱和脂肪酸锌盐可改善胶料的工艺特性和抗返原性,是一种综合效果较好的橡胶加工助剂,且国产材料 A 助剂与进口材料 A50p 的应用效果相近。

关键词: 不饱和脂肪酸锌盐, 工艺特性, 抗返原性

1 前言

在各种混炼胶的实际加工过程中常常需添加一些加工助剂,对这些加工助剂的要求是加入少量即可大幅度改善橡胶的加工性能,但又不显著影响硫化胶的物理性能。国外对加工助剂的应用和理论都有较详细的论述,应用较为广泛的是不饱和脂肪酸锌盐类产品^[1~6],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。我国近几年才开展这方面的工作^[7],目前已开始工业化生产不饱和脂肪酸锌盐产品。本文探讨了几种脂肪酸及其盐类加工助剂的应用,并详细比较了国产和进口不饱和脂肪酸锌盐对胶料性能的影响。

2 试验

2.1 样品来源

A50p 系进口 Schill & Seilacer 公司产品,属不饱和脂肪酸锌盐;A 助剂(又称增塑剂 A)由山西化工研究所研制,武汉径河化工厂生产,属不饱和脂肪酸锌盐类,经气相色谱分析,其含碳基团与 A50p 相似,化学成分测试结果表明:两产品的软化点、锌含量、灰分和碘值相近,外观均为片状,便于手动和自动称量;硬脂酸系青岛生产;硬脂酸锌,重庆产;其它原材料均系市售产品。

2.2 试验配方和工艺

试验配方共5个,相同部分为:20# 标准胶 60;顺丁橡胶 40;硫黄 1.5;芳烃油 5.0;促进剂 NOBS 0.9;氧化锌 4.0;硬脂酸 2.0;炭黑 N220 60.0;防老剂 4010NA 2.0;石蜡 1.0。不同部分为:配方 A:无加工助剂;配方 B:A50p 2.5;配方 C:A 助剂 2.5;配方 D:硬脂酸 2.5;配方 E:硬脂酸锌 2.5。

混炼采用 1.57L 密炼机制作炭黑母炼胶,停放 24h 后,采用 1:1.4 速比的试验室用 150×320mm 的标准开炼机混炼,转子转速为 115r/min。

在试验室检验加工助剂时要特别注意,每个胶料必须从母炼胶开始,不能制成统一的母胶后再加入加工助剂,否则就会变成纯粹的润滑剂的研究,只会得出错误的结果。

2.3 试验方法

门尼粘度采用 ND-2 型门尼粘度仪,按 GB 1232-82 标准进行测定,选择试验温度为 100℃;门尼焦烧采用 ND-2 型门尼粘度仪,按 GB 1233-82 标准进行测定,选择试验温度为 127℃;硫化性能采用 LH-Ⅱ 型硫化仪,按 GB 9869-88 标准进行测定,选择试验温度为 151℃;其它物理性能均按相应的国家标准进行测定。

加工流变性能是在孟山都 MPT 仪上按

照操作手册有关规定测试,试验温度为100℃,毛细管长径比为20:1。

抗返原性采用185℃ 高温硫化仪进行试验,从达到硫化平坦线最高点开始,扭矩下降5%时的时间表示抗返原性好坏,时间越长,抗返原性越好。

按照 GB 1687-83 标准,选择负荷量为1 MPa、温度为55℃,行程5.71cm,进行生热对比试验。

3 结果与讨论

3.1 加工助剂对胶料加工工艺特性的影响

表1所示为几种脂肪酸及其盐类加工助剂对胶料塑性和流变性的影响。从表1可以看出,添加这些加工助剂有利于降低胶料的门尼粘度值,其中不饱和脂肪酸锌盐效果最佳。加入加工助剂后,母炼胶的门尼粘度降低了15~20个单位值。母炼胶混炼时,对于加入加工助剂的胶料,其加入炭黑后产生的最大功率值比未加入加工助剂的胶料最大功率值低,同时混炼胶消耗的总能量也比未加入加工助剂的胶料低5%~10%。为了研究胶料混炼、压延和挤出的有关参数,进行了 MPT 试验,在 $10\sim10^3\text{s}^{-1}$ 的较宽剪切范围内对胶料进行了研究。表1的数据表明,由于添加了加工助剂,使得在不同剪切作用下胶料的粘度下降,提高了胶料的流动性,因此有理由认为剪切速率 $\dot{\gamma}=110\text{s}^{-1}$ 时与密炼机生产条件相似。在此条件下粘度下降,有利于胶料的混炼

表1 胶料的塑性和流变性能

项 目	A	B	C	D	E
母炼胶 <i>ML</i> (1+4)					
100℃	102.0	81.0	85.0	89.0	87.0
熟炼胶 <i>ML</i> (1+4)					
100℃	67.5	60.0	60.0	66.0	64.5
粘度, $\text{kPa}\cdot\text{s}$					
$\dot{\gamma}=23.6\text{s}^{-1}$	5.85	5.49	5.50	5.63	5.80
$\dot{\gamma}=110.3\text{s}^{-1}$	2.43	2.19	2.28	2.24	2.25
$\dot{\gamma}=302.1\text{s}^{-1}$	1.31	1.20	1.16	1.16	1.21
$\dot{\gamma}=824.3\text{s}^{-1}$	0.58	0.55	0.50	0.51	0.49

和分散,同时便于胶料的压延和挤出操作。

3.2 加工助剂对胶料硫化特性的影响

混炼胶的门尼焦烧和硫化特性见表2。从 t_{10} 和 t_{90} 的测试结果可以看出,所有加入加工助剂的胶料对延迟硫化的作用都不大。而 M_L 值下降与门尼粘度试验结果相一致,说明加工助剂可使胶料流动性改善。从表2还可看出,加工助剂使得胶料在高温条件下的抗返原性得到很大改善。

表2 胶料的硫化特性

项 目	A	B	C	D	E
127℃门尼焦烧,min	21	21	22	20.5	21.5
127℃门尼硫化,min	24	24	25	24	25
151℃硫化仪					
t_{10} ,min	10.5	10.5	11	10.5	11.0
t_{90} ,min	19.5	19.5	20	20	20.5
M_H , $\text{N}\cdot\text{cm}$	35	34	33.5	34.5	34
M_L , $\text{N}\cdot\text{cm}$	5	4.2	4.2	4.3	4.1
185℃硫化仪					
抗返原性,s	84	138	129	126	126

3.3 加工助剂对硫化胶性能的影响

表3列出了加入上述加工助剂的硫化胶

表3 硫化胶的物理性能

物理性能	A	B	C	D	E
邵尔 A 型硬度,度	66	67	67	68	68
100%定伸应力,MPa	2.2	2.4	2.2	2.7	2.6
300%定伸应力,MPa	12.2	12.6	11.8	13.0	12.3
拉伸强度,MPa	24.0	22.8	22.0	22.4	22.8
扯断伸长率,%	550	500	500	500	500
扯断永久变形,%	18	18	18	18	20
撕裂强度,kN/m	101	100	97	96	102
回弹值,%	53	53	54	53	54
生热,℃	16.0	15.0	14.2	15.3	13.5
变形,%	3.8	3.1	3.1	3.1	3.5
定伸返原性*,%	-19	-11	-8	-9	-8
100℃×48h 老化后					
拉伸强度保持率,%	58.8	68.9	61.7	72.0	72.8
扯断伸长率保持率,%	48.1	54.0	56.6	58.3	61.7
撕裂强度,kN/m	68	85	85	79	75

* 定伸返原性=(5倍正硫化时间的300%定伸应力-正硫化时间的300%定伸应力)/正硫化时间的300%定伸应力×100%。

的物理性能,从这些数据可以看出,胶料的静态物理性能差别不大。由于加工助剂在胶料中起内润滑作用,它不破坏橡胶大分子间的链段,可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。加工助剂起到了物理增塑剂的作用。化学增塑剂虽然同样也会起到降低胶料门尼粘度的作用,但同时也使橡胶大分子链段受到破坏,对硫化胶的物理性能有较大的影响。加工助剂提高了胶料老化后的撕裂性能,同时改善了动态生热并降低了胶料变形。较低的变形有利于改善胶料的滚动阻力。添加加工助剂后,胶料的抗返原性得到改善,这与使用硫化仪测定的抗返原性结果是一致的。

3.4 在实际生产中的应用

A 助剂已在橡胶胶料加工过程中替代进口 A50p 而得到实际应用。A50p 是一种非常理想的加工助剂。经过两年多的实际应用,证明 A 助剂的效果与进口材料相当。A 助剂应用在胶料中首先解决了高填充炭黑胶料不易混炼的问题。由于胶料中炭黑含量高,混炼时设备负荷大,加入不饱和脂肪酸锌盐后,降低了胶料的粘度,改善了胶料的混炼及工艺特性,同时在压延和挤出过程中降低了温度,提高了挤出量。其次在一些胶料中由于炭黑填充量大,进行多段混炼尚不能获得良好的分

散性,加入加工助剂后提高了炭黑的分散效果,达到了胶料性能的要求。

4 结论

①国产 A 助剂与进口 A50p 产品在胶料中的各项性能相当,两者的含碳基团和化学特性相似,国产材料可替代进口产品。

②添加脂肪酸及其盐类加工助剂能够改善胶料的工艺特性和抗返原性,而对其物理性能无显著影响。不饱和脂肪酸锌盐(A 助剂和 A50p)的综合效果优于硬脂酸和硬脂酸锌,是值得推广应用的一种加工助剂。

致谢:此专题试验过程中,得到我厂试验室有关同志的大力协助,特此致谢。

参考文献

- [1] Paul, A. D. 等著,张纯青译,橡胶译丛,〔6〕,82 (1986)。
- [2] L. Morche 著,梁发思译,橡胶译丛,〔1〕,31(1992)。
- [3] 王平粤,橡胶工业,38〔10〕,585(1991)。
- [4] H. Ehrend 著,张官臣译,橡胶参考资料,〔5〕,15 (1992)。
- [5] L. Steger 等著,孙伟译,橡胶参考资料,〔1〕,43(1991)。
- [6] Schill & Seilacher 公司资料,北京,1993,4。
- [7] 于希椿,橡胶工业,38〔6〕,361(1991)。

(收稿日期:1993-05-13)

Effect of Unsaturated Zinc Aliphate Used in NR/BR Blend

Liu Yansheng and Shi Guiming

(Beijing Tire Factory, 100085)

Abstract

The discussion was made on the application of several fatty acids and their aliphates in NR/BR blend. The effect of the local unsaturated zinc aliphate used in the compound was compared with that of imported one. The result shows that the unsaturated zinc aliphate is effective in improving the processibility and anti-reversion of the compound and is a

(下转第137页)

(2)用补强因子评价短纤维的预处理效果和短纤维与基质间的粘合效果是可行的。

参考文献

- [1] 姜发启等, 橡胶工业, 39[11], 654(1992)。
- [2] 徐瑞珍等, 橡胶工业, 35[2], 71(1988)。
- [3] 周彦豪, 合成橡胶工业, 15[3], 129(1992)。
- [4] 马培喻, 橡胶工业, 38[10], 637(1991)。
- [5] US3697364 (1972)。
- [6] US4248743 (1981)。
- [7] US4263184 (1981)。
- [8] US4659754 (1987)。
- [9] 李晨, 短纤维橡胶复合材料研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1988(未公开发表)。
- [10] 陈涛, 短纤维预处理和尼龙-丁腈复合材料性能研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1990(未公开发表)。
- [11] 吴卫东, 短纤维预处理和短纤维-丁苯胶复合材料性能研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1991(未公开发表)。
- [12] 张立群, 尼龙、聚酯短纤维的预处理和粘合及其天然橡胶、氯丁橡胶复合材料研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1993(未公开发表)。
- [13] 野口徹等, 日本ゴム協会誌, 56[12], 768(1983)。

(收稿日期: 1993-08-09)

New Method of Pretreatment of Nylon and PET Short Fibres and Its Effect on Properties of SFRC

Zhang Liqun and Zhou Yanhao

(Beijing Institute of Chemical Technology, 100029)

Abstract

Comparison and Optimisation of various short fibre-pretreating methods were made to develop a new effective method. The influence of the pretreating methods was analysed on the dispersion of nylon and PET short fibres in the compound, the length retention of short fibres, power input of mixing, and physical properties and swelling of the compound. The result shows that the excellent properties can be obtained with the composite which contains the short fibre pretreated by the new method, and good adhesion between short fibre and rubber can also be obtained. A method is proposed to evaluate the effects of pretreatment and adhesion with reinforcement factor.

Keywords: short fibre, composite, pretreatment, adhesion.

(上接第150页)

processing aid with better comprehensive effects; the effect of the local zinc aliphosphate A is similar to that of imported A50p.

Keywords: unsaturated zinc aliphosphate, processibility, anti-reversion.