

天然橡胶经济塑炼最佳新型塑解剂

H. Buding *et al.* 著 宋凤珠译 涂学忠校

摘要 提供一种以 2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物(DBD)为主体^[1],加上一种辅助促进剂的最佳新型塑解剂,替代以五氯硫酚(PCTP)为活性剂的工业用塑解剂 Renacit*7/WG。讨论了用这些塑解剂塑炼的天然橡胶的流变仪数据和硫化胶性能。

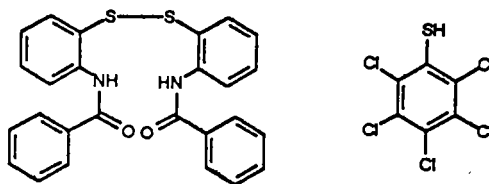
大多数商品天然橡胶由于粘度太大而难以加工。为了改善天然橡胶的加工性能,有必要进行称为塑炼的预处理^[1-3]。塑炼过程可降低天然橡胶的分子量^[4],从而可使:

- (1) 配合剂更容易分散;
- (2) 较低温度下的挤出、压延和成型加工性能得到改善;
- (3) 胶料成型粘合性得到改善;
- (4) 与低粘度合成橡胶的共混更容易进行。

塑炼过程可以是单纯塑炼,也可以加入塑解剂塑炼。如果在密炼机里使用塑解剂,节省的塑炼时间和能量可高达 50%^[5]。目前广泛使用的一种塑解剂是 Renacit7/WG^[2],其主要成分是五氯硫酚(PCTP)^[2],为颗粒状。

此项研究评估了 Renacit7/WG 的替代品——一种以 DBD 为主体,加上专门与之匹配的辅助促进剂组成的塑解剂。辅助促进剂为金属络合物,对塑炼过程有很强的辅助作用,因而在塑解剂中用量极小。与纯 DBD(图 1a)和 PCTP(图 1b)相比,这种复合辅助促进剂的活化温度比较低。含塑解剂和辅助促进剂的塑解剂可在较宽的温度范围内使橡胶分子降解。此类替代品目前已由德国拜耳公司作为 Renacit 试用品 KA9156 推出,样品为无尘蜡粒。其组分如表 1 所示。

Werner 和 Pfeleiderer 在实验室对塑炼进行了研究,使用的密炼机型号为 GK1,5E 和



(a)DBD

(b)PCTP

图 1 DBD 和 PCTP 的结构

表 1 塑解剂的组分

项 目	Renacit7/WG	KA9156
DBD, %	无	约 40
PCTP, %	约 47	无
辅助促进剂	有	有
高岭土, %	约 28	约 34
油/蜡, %	约 25	约 26

LH2,5,天然橡胶为 TSR5 和部分 SMR20。

1 实验结果

图 2 示出了以 Renacit7/WG 和 Renacit 试用品 KA9156 为塑解剂的门尼粘度与塑炼时间的关系。与 Renacit7/WG 相比,新产品 KA9156 具有较高的活性,因此用量可降低 20%。23℃ 的耐贮性试验表明,NR 塑炼胶的门尼粘度在 3 周内略有升高(见图 3)。实际上 3 周以后的门尼粘度保持率与是否加塑解剂塑炼无关。

图 4 为 TSR5 和 SMR20 两种天然橡胶门尼粘度的降低与塑解剂用量的关系。同样,

* Renacit 为德国拜耳公司的一个注册商标。

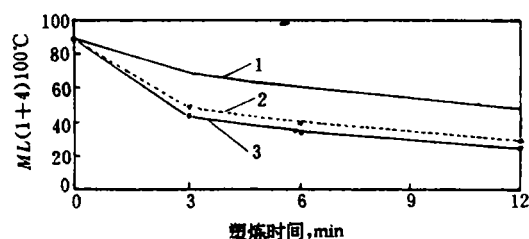


图2 纯天然橡胶(TSR5)的塑解

1—无塑解剂;2—0.1份 Renacit7/WG;
3—0.1份 KA9156

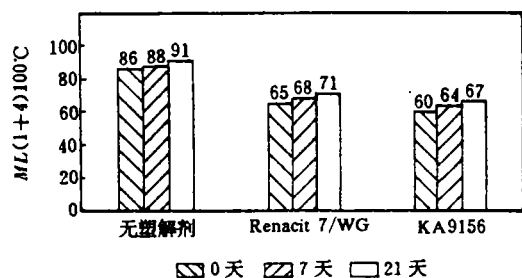


图3 纯天然橡胶(TSR5)的塑解:23℃时的耐贮性试验(0.1份塑解剂)

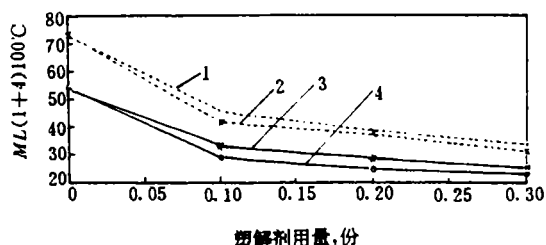


图4 纯天然橡胶的塑解

1—Renacit7/WG, SMR20;2—KA9156, SMR20;
3—Renacit7/WG, TSR5;4—KA9156, TSR5

Renacit 试用品 KA9156 比 Renacit7/WG 效果好。

过去,天然橡胶的塑炼通常是在单独的炼胶工艺中完成。现在,采用密炼机,NR的塑炼只是混炼程序的一部分。加有塑解剂时,在天然橡胶降解很短时间后就加入炭黑和其它配合剂。这就要求塑解剂必须在加入炭黑之后仍具有一定的活性,从而使胶料的粘度进一步降低到所要求的水平。

图5为加入炭黑N339、氧化锌和硬脂酸时使用上述塑解剂的天然橡胶塑炼结果。试用品仍然优于 Renacit7/WG。在23℃贮存3周后胶料的门尼粘度仍保持不变。

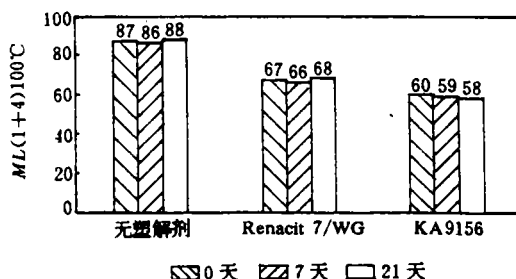


图5 加炭黑的天然橡胶(TSR5)的塑解:23℃时的耐贮性试验(0.2份塑解剂)

从图6可以看出,填充氮吸附比表面积高或低的炭黑,试用品 KA9156 均比 Renacit7/WG 有效。由于加入炭黑后塑解剂的活性有所降低,因此建议尽可能迟地加入炭黑,至少应有1min的破碎塑炼时间,以保证用量较小的塑解剂能够均匀分布^[7]。如果炭黑加入得太早,不仅塑解效率低(将使塑解剂的用量增大),而且胶料混炼不均。

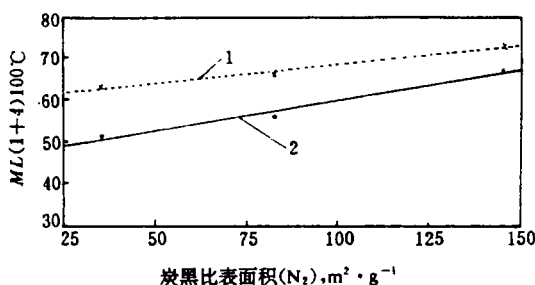


图6 加炭黑的天然橡胶(SMR20)的塑解

1—无塑解剂;2—0.2份 KA9156

据报道^[5],胶料中的其它成分如防老剂、促进剂和硫黄也有阻碍塑解的作用。图7示出了防老剂4020[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺]对使用KA9156塑解的负作用。因此,为充分发挥塑解剂的作用,防老剂应在塑炼过程的最后加入。可见,作为反应基的接受体,防老剂会延迟过激进行的塑炼程

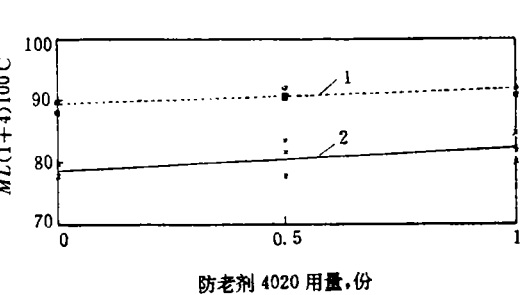


图 7 加炭黑胶料的塑解:防老剂 4020 对塑解效率的影响

1—无塑解剂;2—0.2 份 KA9156

序。在此项试验中,防老剂 4020 是在混炼过程开始时加入的。

塑解剂对混炼胶和硫化胶性能的影响也是研究较多的问题。采用表 2 所列的配方,当 Renacit 试用品 KA9156 为常用剂量时,混炼胶以及硫化胶的技术性能对比表明,使用塑解剂对门尼焦烧、机械性能、老化性能和粘弹性性能均无影响(如表 3 和图 8—10 所示)。此

表 2 胶料配方	
原材料名称	用量,份
天然橡胶(TSR5)	100.0
塑解剂	0/0.3
炭黑 N330	50.0
氧化锌	3.0
硬脂酸	2.0
增塑解(高芳烃)	5.0
防老剂 4020*	2.0
硫黄膏(50%)	5.0
促进剂 CZ*	0.8

* 随后在开炼机上投料。

表 3 硫化胶的基本性能			
项 目	无塑解剂	Renacit 7 WG	KA9156
邵尔 A 型硬度(23℃),度	61	64	64
拉伸强度,MPa	28.9	27.4	27.6
扯断伸长率,%	514	485	504
100%定伸应力,MPa	2.5	2.8	2.5
300%定伸应力,MPa	14.0	15.2	13.9
回弹值(23℃),%	47	49	47

注:硫化条件为 160℃×15min

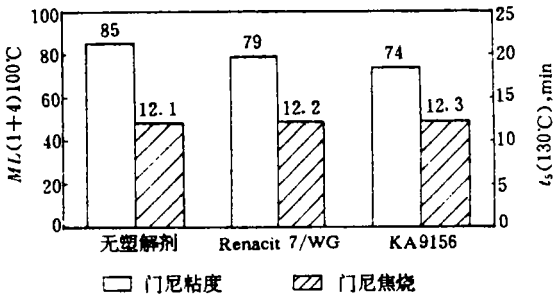


图 8 流变仪数据的对比

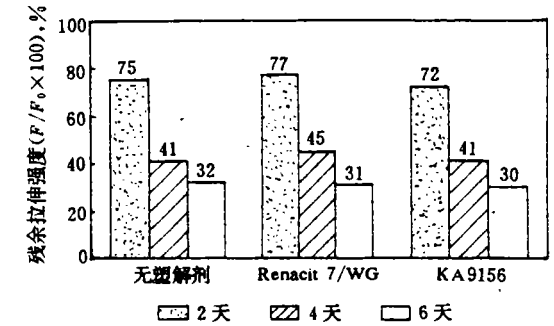


图 9 100℃的热空气老化

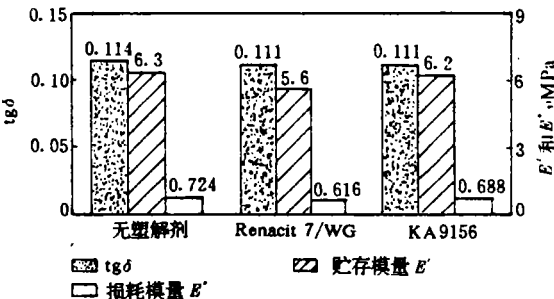


图 10 硫化胶的粘弹性性能

外,对比还表明,使用新试用品的硫化胶性能与使用先前的塑解剂 Renacit7/WG 同样好。

2 结论

研究表明,以 DBD 为主体的塑解剂 Renacit 试用品 KA9156(为无尘颗粒状),可作为 Renacit7/WG 的代用品,其工艺性能可满足现代橡胶工业的要求。

参考文献(略)

译自“1994 年国际橡胶会议论文集”,第 2 卷,P25—32