

# 恒粘剂OPRHAZ对天然橡胶性能的影响

钱寒东, 贺灵皓, 邵红琪

[大冢材料科技(上海)有限公司, 上海 200233]

**摘要:** 研究恒粘剂OPRHAZ对天然橡胶(NR)性能的影响, 并与塑解剂A86进行对比。结果表明, 恒粘剂OPRHAZ通过与NR的化学反应来降低NR的门尼粘度, 不减小NR相对分子质量, 降低NR凝胶含量, 提高NR胶料物理性能。恒粘剂OPRHAZ在稳定NR停放过程中的门尼粘度、提高NR胶料的物理性能方面比传统塑解剂A86具有优势。

**关键词:** 恒粘剂OPRHAZ; 塑解剂A86; 天然橡胶; 门尼粘度; 相对分子质量; 凝胶

天然橡胶(NR)的相对分子质量较大, 在停放中门尼粘度会明显提高。新产的NR门尼粘度[ML(1+4)100℃]为60~70, 在室温下停放一段时间后可达到90左右。高门尼粘度使得NR胶料加工困难, 加工能耗较大。为改善NR胶料的加工性能, 需适当减小NR的相对分子质量, 降低NR的门尼粘度, 提高NR的塑性。

塑解剂(如五氯硫酚和二苯甲酰氨基二苯基二硫)可以降低NR的门尼粘度。五氯硫酚由于毒性安全问题已逐渐被淘汰; 二苯甲酰氨基二苯基二硫无毒无害, 广泛用于降低胶料门尼粘度, 典型产品为塑解剂A86<sup>[1]</sup>。恒粘剂[如硫酸羟胺和酰肼类化合物(OPRHAZ)]也可以降低NR的门尼粘度。硫酸羟胺为酸性物质, 其对人体的危害和对设备的腐蚀性已引起了行业的重视; 恒粘剂OPRHAZ为中性物质, 无毒、无腐蚀性, 性能稳定, 正逐渐取代硫酸羟胺用于制备恒粘NR胶料。

恒粘剂OPRHAZ不仅可以在NR生产中使用, 还可以与塑解剂一样在NR的塑炼和混炼中使用, 且用量均较小。本工作研究恒粘剂OPRHAZ对NR性能的影响, 并与塑解剂A86进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号STR20, 泰国产品; 炭黑N234, 上

海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 确成硅化学股份有限公司产品; 恒粘剂OPRHAZ, 大冢材料科技(上海)有限公司产品; 塑解剂A86, 高邑县宏源化工有限公司产品。

### 1.2 主要仪器和设备

1.5 L密炼机、 $\Phi$ 200开炼机和40 t微机控制平板硫化机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; MV3000型门尼粘度计和D-MDR3000型无转子橡胶硫化仪, 德国Montech公司产品; Z010型万能材料试验机, 德国Zwick公司产品; GT-7012-A型阿克隆磨耗仪和GT-7042-REA橡胶回弹仪, 高铁检测仪器有限公司产品; 1515型凝胶色谱仪, 美国Waters公司产品。

### 1.3 配方

1<sup>#</sup>配方: NR, 100; 炭黑N234, 45; 白炭黑, 15; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 防老剂4020, 2; 微晶蜡, 1.5; 硅烷偶联剂, 3; 硫化体系, 2.4; 防焦剂CTP, 0.5; 合计, 176.4。

2<sup>#</sup>配方: 除添加0.2份恒粘剂OPRHAZ以外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

3<sup>#</sup>配方: 除添加0.4份恒粘剂OPRHAZ以外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

4<sup>#</sup>配方: 除添加0.2份塑解剂A86以外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

5<sup>#</sup>配方: 除添加0.4份塑解剂A86以外, 其余同

1#配方。

## 1.4 混炼工艺

### 1.4.1 塑炼

NR塑炼在密炼机中进行,密炼室温度60℃,转子转速60 r·min<sup>-1</sup>,加料顺序:生胶→塑解剂或恒粘剂<sup>3min</sup>→排胶(低于150℃)。

### 1.4.2 混炼

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行。密炼室温度60℃,转子转速60 r·min<sup>-1</sup>,加料顺序为:塑炼胶→炭黑→小料<sup>4min</sup>→排胶(140~150℃)。二段混炼在开炼机上进行。混炼工艺为:一段混炼胶→硫化体系→混炼均匀→下片。

## 1.5 性能测试

硫化特性测试按照ASTM D 5289—2007进行,门尼粘度测试按照ASTM D 1646—2007进行,邵尔A型硬度测试按照ASTM D 2240—2010进行,拉伸性能测试按照ASTM D 412—2006进行,磨耗量测试按照ASTM D 1630—2006进行,弹性测试按照ASTM D 7121—2005进行。

## 2 作用机理

塑解剂A86和恒粘剂OPRHAZ都能降低NR的门尼粘度,但两者的作用机理却不一样。

### (1) 塑解剂A86

NR在低温塑炼时,橡胶大分子在机械剪切力作用下断裂,产生游离基;在氧存在下,游离基与氧发生化学反应。当塑解剂A86与NR一起混炼时,塑解剂A86起游离基接受体的作用,使断裂的游离基链反应终止。塑解剂A86对NR的塑解作用是橡胶大分子的氧化裂解和游离基链反应终止的共同作用,使断链的橡胶大分子游离基稳定,生成分子链较短的产物<sup>[2]</sup>。

### (2) 恒粘剂OPRHAZ

NR是聚异戊二烯和蛋白质等的混合物。NR在存放过程中,蛋白质中的氨基酸与聚异戊二烯长链末端的醛基反应,生成更长的分子链,或发生交联反应产生凝胶,使NR相对分子质量增大,门尼粘度提高。恒粘剂OPRHAZ主要组分为酰肼类化合

物,其活性比氨基酸高。在一定温度下,恒粘剂OPRHAZ能更快地与聚异戊二烯长链末端的醛基反应,防止凝胶产生,从而稳定NR的门尼粘度<sup>[3]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 理化性能

恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的理化性能见表1。

表1 恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的理化性能

项目	恒粘剂OPRHAZ	塑解剂A86
化学成分	酰肼化合物、水和白炭黑	有机金属螯合物、咀嚼剂、有机和无机分散剂
外观	白色粉末	蓝灰色颗粒
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	950	1260
堆积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	530	620
熔点/℃	0	55
用量/份	0.2~0.8	0.2~0.8
用途	NR生产、塑炼和混炼	NR塑炼

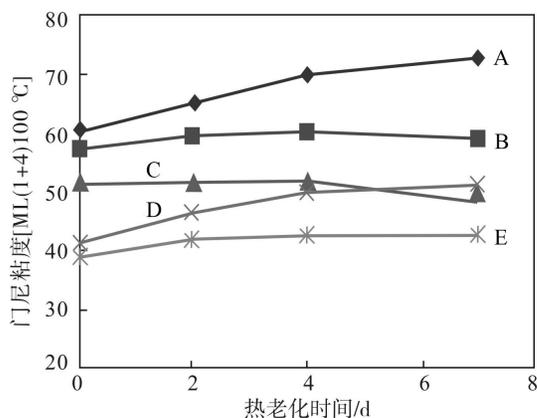
### 3.2 NR塑炼胶性能

#### 3.2.1 门尼粘度

在NR塑炼时分别添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86,然后将NR塑炼胶在60℃下老化7 d, NR塑炼胶在不同热老化时间的门尼粘度见图1。

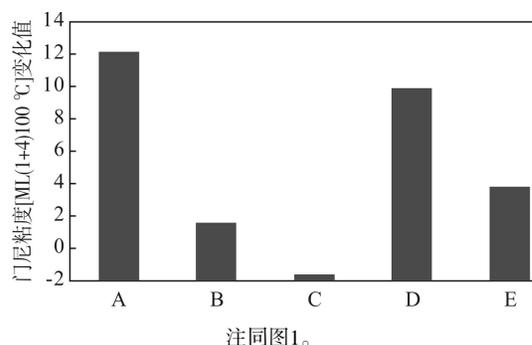
从图1可以看出:随着热老化时间延长,未添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度逐渐提高;添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度提高不明显,甚至有所降低;添加0.4份恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度分别比添加0.2份恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶低;与添加恒粘剂OPRHAZ的塑炼胶相比,添加塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度较低,但随着热老化时间延长,其门尼粘度提高。

60℃下老化7 d与未老化的NR塑炼胶门尼粘度变化值见图2。从图2可以看出:未添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶门尼粘度变化值最大;与添加塑解剂A86的塑炼胶相比,添加恒粘剂OPRHAZ的塑炼胶门尼粘度变化值明显较小。这说明塑解剂A86虽然可以快速降低NR塑炼后的门尼粘



A—空白; B—0.2份恒粘剂OPRHAZ; C—0.4份恒粘剂OPRHAZ; D—0.2份塑解剂A86; E—0.4份塑解剂A86。

图1 NR塑炼胶热老化后的门尼粘度



注同图1。

图2 老化7 d与未老化的NR塑炼胶门尼粘度变化值

度, 但不会改变其停放后门尼粘度增大的特性, 而恒粘剂可以更好地稳定其门尼粘度。

### 3.2.2 相对分子质量和凝胶含量

通过凝胶渗透色谱(GPC)分析添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的NR塑炼胶的相对分子质量和凝胶含量, 结果见表2。

从表2可以看出: 与未添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的塑炼胶相比, 添加恒粘剂OPRHAZ的

表2 NR塑炼胶的相对分子质量和凝胶含量

项目	A	B	D
数均相对分子质量( $\bar{M}_n$ ) $\times 10^{-5}$	1.20	1.20	1.38
重均相对分子质量( $\bar{M}_w$ ) $\times 10^{-6}$	1.12	1.10	8.29
Z均相对分子质量( $\bar{M}_z$ ) $\times 10^{-6}$	4.57	3.93	2.27
凝胶含量/%	32	14	38

注: A, B和D同图1。

塑炼胶 $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_z$ 变化不大, 说明其相对分子质量变化不大; 添加塑解剂A86的塑炼胶 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_z$ 明显降低, 说明其高相对分子质量组分减少。还可以看出, 恒粘剂OPRHAZ可以降低NR的凝胶含量, 而塑解剂A86没有降低凝胶含量的作用。

### 3.3 NR未硫化胶性能

NR未硫化胶性能见图3和4。从图3和4可以看出: 与未添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的1<sup>#</sup>配方胶料相比, 添加塑解剂A86的4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>配方胶料门尼粘度明显降低, 而添加恒粘剂OPRHAZ的2<sup>#</sup>配方胶料门尼粘度变化不大, 这对保持NR胶料的物理性能非常有利; 1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 以及 $M_L$ 和 $M_H$ 差别不大, 说明恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86对NR胶料的硫化特性无显著影响。

### 3.4 NR硫化胶物理性能

NR硫化胶物理性能见图5。从图5可以看出: 与未添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的1<sup>#</sup>配方胶料相比, 添加恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的2<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>配方胶料硬度、定伸应力和耐热老化性能变化不大; 添加恒粘剂OPRHAZ的2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度提高或变化不大, 而添加塑解剂A86的4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较低。这主要与恒粘剂OPRHAZ和塑解剂A86的作用机理有关, 恒粘剂OPRHAZ通过与NR的化学反应来降低NR的门尼粘度, 对NR相对分子质量影响不大, 还可以降低NR的凝胶含量; 塑解剂A86通过化学塑解作用来降低NR的相对分子质量, 但没有降低NR凝胶含量的作用, 因此添加塑解剂A86的NR胶料物理性能降低,

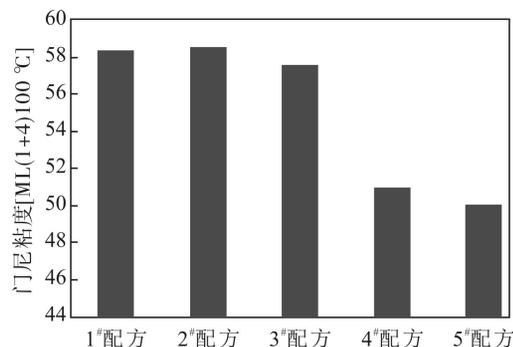


图3 NR胶料的门尼粘度

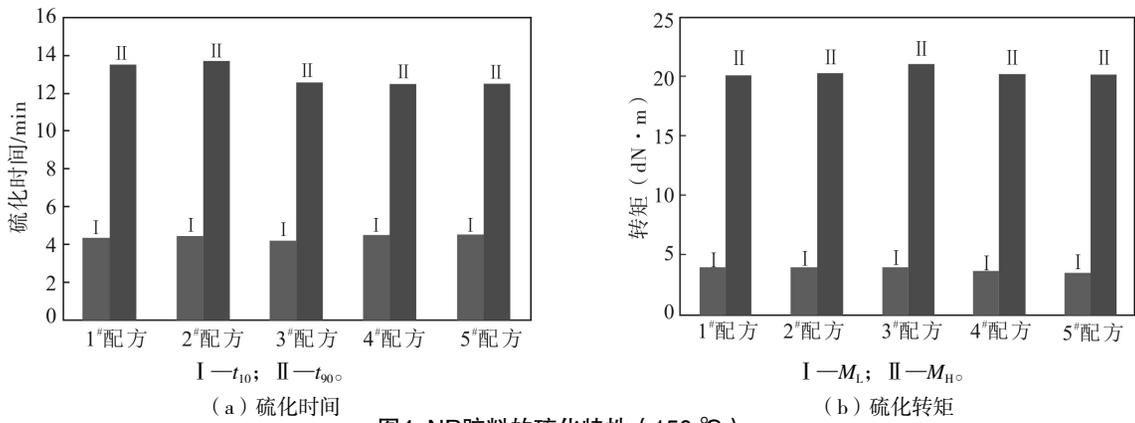
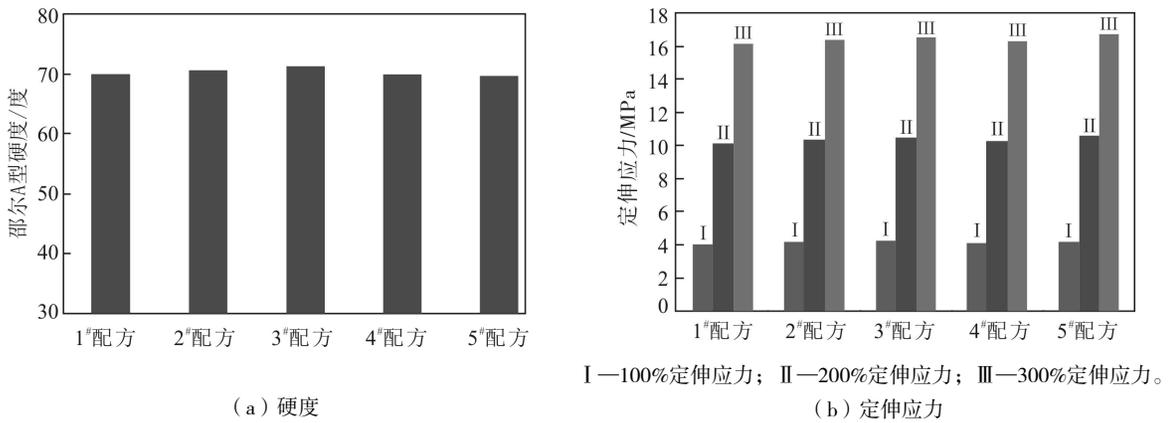
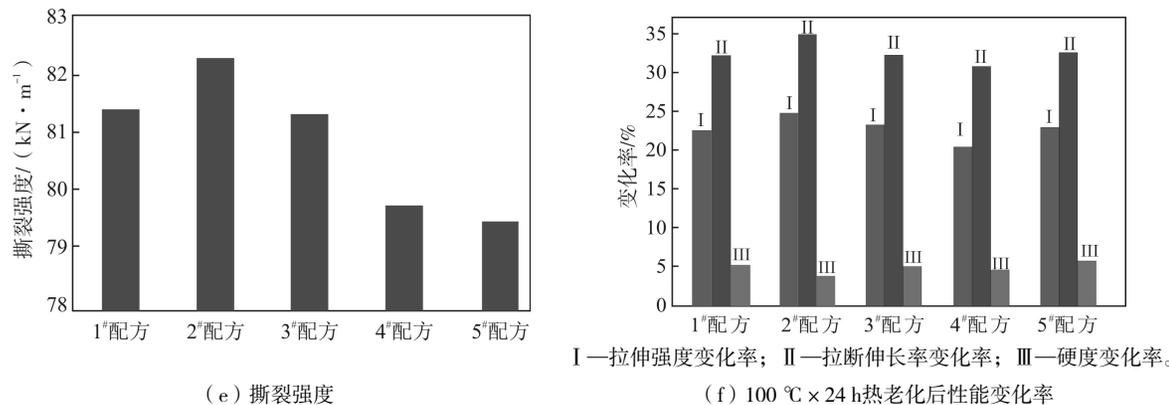
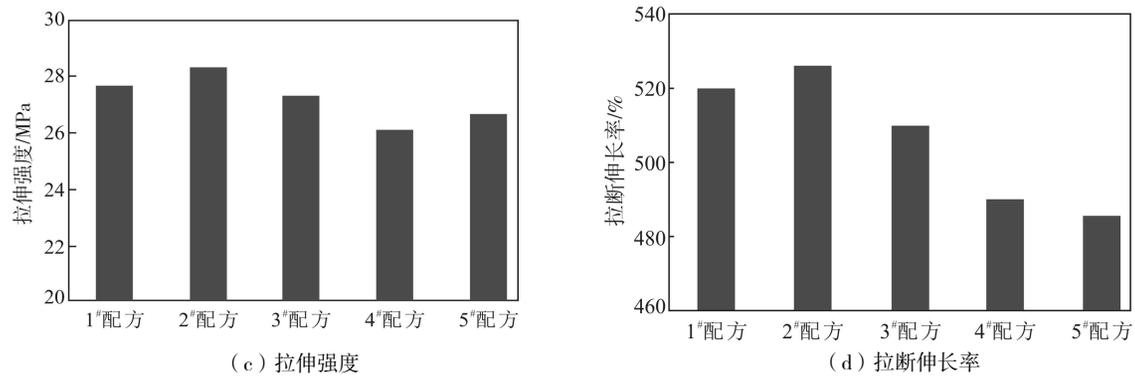


图4 NR胶料的硫化特性 (150 °C)



I—100%定伸应力; II—200%定伸应力; III—300%定伸应力。



I—拉伸强度变化率; II—拉断伸长率变化率; III—硬度变化率。

图5 NR硫化胶的物理性能 (150 °C ×  $t_{90}$ )

而添加恒粘剂OPRHAZ的NR胶料物理性能提高。

#### 4 结论

恒粘剂OPRHAZ可以稳定NR在停放过程中的门尼粘度,不减小NR相对分子质量,还可以降低其凝胶含量,提高NR胶料的物理性能,比传统塑解剂A86更具优势。

#### 参考文献:

- [1] 武艳,杨文武,李维栋,等. 橡胶塑解剂[J]. 现代橡胶技术, 2008, 34(5): 26-28.
- [2] 张殿荣,杨清之,隋良春. 塑解剂A86的塑解作用[J]. 弹性体, 1991, 1(2): 39-42.
- [3] 钱寒东,贺昊皓,邵红琪,等. 天然橡胶环保改性剂ORA-100的应用[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(4): 10-15.

## Effect of Viscosity Stabilizer OPRHAZ on the Properties of NR

Qian Handong, He Jionghao, Shao Hongqi

[Otsuka Material Science and Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200233, China]

**Abstract:** The effects of viscosity stabilizer OPRHAZ on the properties of NR were studied and compared with peptizer A86. The experimental testing results showed that the Mooney viscosity of NR was reduced by OPRHAZ via chemical reaction between NR and OPRHAZ, which had no effect on the molecular weight of NR and reduced the gel content, and thus the physical properties of NR were improved. OPRHAZ was better than A86 in stabilizing the Mooney viscosity of NR during storage and improving the physical properties of NR vulcanizates.

**Keywords:** viscosity stabilizer OPRHAZ; peptizer A86; NR; Mooney viscosity; relative molecular weight; gel



### 信息·资讯

## 美国ITC终裁认定中国输美乘用车及轻卡车轮胎 对美国国内产业造成实质性损害

美国国际贸易委员会 (ITC) 于2015年7月14日就中国输美乘用车及轻卡车轮胎双反损害进行了投票。由于ITC将6名委员的3:3平局投票结果视为肯定性裁决,因此ITC最终做出的是存在实质性损害的裁决,同时ITC认定在本案中不存在紧急情形。

基于该结果,美国商务部发布反倾销和反补贴税令,但不会因紧急情形而追溯征收反倾

销和反补贴税。

在此次投票中,投出肯定票的(即认为存在实质性损害)的3名委员均为民主党背景。美国民主党更多代表的是工会、蓝领、中产阶级、政府雇员的利益。

ITC终裁报告(含裁决意见说明)将于2015年8月24日发布。

本刊编辑部