

配合剂预分散母胶粒在天然橡胶中分散均匀性的研究

杨振林,王才朋,李云峰,陈宝喜

(山东阳谷华泰化工股份有限公司 国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:研究硫黄、促进剂CBS和防焦剂CTP预分散母胶粒(牌号分别为S-80,CBS-80和CTP-80,有效成分质量分数均为0.8)门尼粘度和活性成分粒径对其在天然橡胶中分散均匀性的影响。结果表明:低门尼粘度配合剂预分散母胶粒的分散性较好;混炼胶门尼粘度较低时,高门尼粘度配合剂预分散母胶粒分散性较差;增大混炼程度可提高配合剂预分散母胶粒在胶料中的分散性,但无法彻底消除活性成分粒径对配合剂母胶粒分散性的影响。

关键词:预分散母胶粒;硫黄;促进剂;防焦剂;天然橡胶;分散性;门尼粘度

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)07-33-04

随着轮胎行业低温一次法连续炼胶工艺的推广,预分散母胶粒型配合剂取代传统粉体配合剂在轮胎一次法炼胶中被大量运用。采用预分散母胶粒型配合剂取代粉体配合剂可减少化学烟雾,消除粉尘,改善配合剂分散效果和胶料加工性能,降低混炼温度和提高产品质量等。实际使用时,同一配合剂的预分散母胶粒在不同胶料中和不同工艺条件下的分散效果不同,需根据不同的使用环境选择不同的预分散母胶粒^[1]。

本工作研究硫黄、促进剂CBS和防焦剂CTP预分散母胶粒门尼粘度和活性成分粒径对其在天然橡胶(NR)中分散均匀性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;炭黑N220,上海卡博特化工有限公司产品;硫黄、促进剂CBS和防焦剂CTP预分散母胶粒,牌号分别为S-80,CBS-80和CTP-80,有效成分质量分数均为0.8,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 胶料配方

1[#]—6[#]配方和9[#]—12[#]配方:NR 100,炭黑

55,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 3.5,S-80 2.5,CBS-80 1.25,其他 7。

7[#]—8[#]配方:除添加0.3份CTP-80外,其余组分和用量同其他配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0-100)智能试验密炼机,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;HS-100T-RTMO平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MV2000型门尼粘度试验机和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;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。

1.4 试样制备

胶料混炼分3段。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(塑炼时间根据门尼粘度要求确定)→炭黑(60 s)→氧化锌、硬脂酸、防老剂和其他小料(120 s)→提压砣→排胶(155±2℃),胶料室温停放24 h。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:将开炼机辊距调至最小,加入一段混炼胶薄通,打三角包4次,混炼均匀,在4 mm辊距下下片。三段混炼根据试验要求选择在开炼机上或密炼机中进行。其中,1[#]—8[#]配方胶料混炼在开炼机

作者简介:杨振林(1986—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

上进行,混炼工艺为:将二段混炼胶在4 mm辊距下包辊30 s,加入硫化剂和促进剂(60 s),其后每30 s割刀一次,左右各割刀2次,下片;9[#]—12[#]配方胶料混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为50℃,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶(30 s)→硫黄和促进剂(60 s)→提压砣→排胶(80±2℃)。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为151℃×20 min。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

配合剂预分散母胶粒的理化性能如表1所示。

表1 配合剂预分散母胶粒的理化性能

项 目	S-80(低门尼粘度)	S-80(高门尼粘度)	CBS-80(低门尼粘度)	CBS-80(高门尼粘度)	CTP-80(高门尼粘度)	CTP-80(低门尼粘度)
外观	黄色颗粒	黄色颗粒	灰白色颗粒	灰白色颗粒	灰白色颗粒	灰白色颗粒
密度/(Mg·m ⁻³)	1.50	1.52	1.08	1.07	1.13	1.11
门尼粘度[ML(1+4)50℃]	32	51	35	55	52	45
硫质量分数×10 ²	80.2	80.4	19.5	19.6	10.1	10.0
活性成分粒径/mm	0.038	0.038	0.063	0.063	0.106	0.850

注:按企业标准Q/1500SYH 001—2013测试。

表2 不同门尼粘度混炼胶及对应硫黄和促进剂CBS预分散母胶粒组合

项 目	胶料配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]	69	69	51	51	38	38	69	48	69	48
S-80门尼粘度[ML(1+4)50℃]	32	51	32	51	32	51	32	32	51	51
CBS-80门尼粘度[ML(1+4)50℃]	35	55	35	55	35	55	35	35	55	55

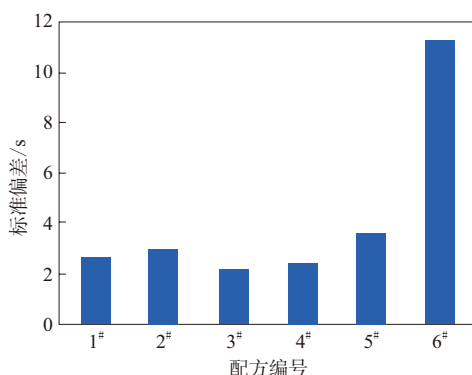


图1 1[#]—6[#]配方胶料 t_{50} 的标准偏差

2.2 配合剂预分散母胶粒门尼粘度对其分散性的影响

不同门尼粘度混炼胶及对应硫黄和促进剂CBS预分散母胶粒组合如表2所示。1[#]—6[#]配方胶料硫化时间 t_{50} 的标准偏差如图1所示。由于混炼胶门尼粘度不同,因此只对相同混炼条件下胶料 t_{50} 的标准偏差进行对比(偏差试验抽样个数为10)。1[#]—6[#]配方胶料各项物理性能的标准偏差如表3所示。从表3可以看出:混炼胶门尼粘度一定,低门尼粘度预分散母胶粒在胶料中的分散性较好;混炼胶门尼粘度较低时,高门尼粘度预分散母胶粒在胶料中的分散性较差,这是因为低门尼粘度混炼胶的剪切力较低,高门尼粘度预分散母胶粒在胶料中无法有效分散。因此,选择预分散母胶粒时,其门尼粘度需要与混炼胶门尼粘度匹配。

表3 1[#]—6[#]配方胶料物理性能的标准偏差

项 目	胶料配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
300%定伸应力/MPa	1.95	2.55	1.84	1.96	3.56	7.24
拉伸强度/MPa	2.82	3.16	2.25	2.58	5.39	10.85
拉伸伸长率/%	25.63	27.82	24.55	30.41	31.26	44.58
100℃×48 h老化后						
300%定伸应力/MPa	2.01	2.67	1.92	1.99	3.64	7.33
拉伸强度/MPa	2.92	3.28	2.41	2.72	5.55	11.02
拉伸伸长率/%	28.72	29.21	26.55	31.42	31.56	45.28

2.3 配合剂预分散母胶粒活性成分粒径对其分散性的影响

不同门尼粘度混炼胶及对应硫黄、促进剂

CBS和防焦剂CTP预分散母胶粒组合如表4所示,胶料硫化特性数据平均值及其标准偏差如表5所示,二段混炼胶中防焦剂CTP预分散母胶粒的分散情况如图2所示。

防焦剂CTP主要影响胶料的抗焦烧效果,从表5中焦烧时间的标准偏差可以看出,采用活性成分粒径较大的防焦剂CTP预分散母胶粒制备的胶料硫化特性数据离散性较大,这说明活性成分粒径对防焦剂CTP预分散母胶粒的分散性影响较大。

从图2可以看出,活性成分粒径较大的CTP-80在胶料中的分散性较差。

表4 不同门尼粘度混炼胶及对应硫黄、促进剂CBS和防焦剂CTP预分散母胶粒组合

项 目	胶料配方编号	
	7 [#]	8 [#]
混炼胶门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	69	69
S-80门尼粘度[ML(1+4) 50 ℃]	32	32
CBS-80门尼粘度[ML(1+4) 50 ℃]	35	35
CTP-80中CTP粒径/mm	0.106	0.850

表5 7[#]和8[#]配方胶料硫化特性数据平均值及其标准偏差

项 目	7 [#] 配方胶料		8 [#] 配方胶料	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.489	0.004	1.494	0.012
t_{s1}/s	168.2	2.20	168.8	5.20
t_{s2}/s	219.7	2.21	222.4	6.24
t_{10}/s	190.3	1.83	191.6	5.38
t_{50}/s	298.1	3.11	306.1	8.29
t_{90}/s	460.2	4.64	477.9	19.21

表6 打不同三角包次数胶料 t_{50} 的标准偏差

打三角包次数	胶料配方编号											
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
0	2.68	3.02	2.11	2.39	3.61	11.35	3.11	8.29	0.99	1.62	1.74	2.30
1	1.65	1.86	1.61	1.78	2.77	5.16	2.28	6.62				
2	1.05	1.16	1.07	1.14	1.21	1.35	1.12	4.16				
4	0.78	0.82	0.74	0.76	0.80	0.92	0.86	3.21				

防焦剂CTP粒径的影响,相比于其他胶料,其分散性仍较差。

3 结论

(1)低门尼粘度配合剂预分散母胶粒的分散性较好。混炼胶门尼粘度较低时,高门尼粘度配合剂预分散母胶粒的分散性较差。



(a) 7[#]配方



(b) 8[#]配方

图2 7[#]和8[#]配方二段混炼胶中防焦剂CTP预分散母胶粒的分散情况

2.4 混炼工艺对配合剂预分散母胶粒分散性的影响

1[#]—8[#]配方胶料在开炼机上进一步返炼,最小辊距下分别打1,2和4次三角包,对比打不同三角包次数胶料 t_{50} 的标准偏差,并与在密炼机中混炼的9[#]—12[#]配方胶料 t_{50} 进行对比,结果如表6所示。从表6可以看出:返炼后1[#]—8[#]配方胶料 t_{50} 标准偏差减小,配合剂预分散母胶粒的分散性提高;采用密炼机进行三段混炼的9[#]—12[#]配方胶料,其配合剂预分散母胶粒的分散性较好;返炼次数增加,配合剂预分散母胶粒的分散性提高;8[#]配方胶料经多次返炼后,预分散母胶粒的分散性大幅提高,但由于

(2)增大混炼程度可提高配合剂预分散母胶粒在胶料中的分散性,但无法彻底消除活性成分粒径对配合剂母胶粒分散性的影响。

参考文献:

[1] 杜少忠,高聿,张华,等.混炼橡胶均匀性的影响因素及研究方法[J].科学技术与工程,2011,11(35):8919-8920.

收稿日期:2017-03-10

Study on Dispersion Uniformity of Additive Pre-dispersed Masterbatch in Natural Rubber

YANG Zhenlin, WANG Caipeng, LI Yunfeng, CHEN Baoxi

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, National Rubber Additive Engineering Technology Research Center, Yanggu 252300, China)

Abstract: In this study, the influence of the Mooney viscosity and active ingredient particle size of the additive pre-dispersed masterbatch, for example, sulfur, accelerator CBS and anti-scorching agent CTP pre-dispersed masterbatch which were referred to as S-80, CBS-80 and CTP-80 and all had effective additive content of 0.8, on the dispersion of the additive pre-dispersed masterbatch in the natural rubber (NR) compound was investigated. The results showed that the dispersion of the additive pre-dispersed masterbatch with lower Mooney viscosity was better. When the Mooney viscosity of the NR compound was low, the dispersion of the additive pre-dispersed masterbatch with higher Mooney viscosity was poor. The dispersion of the additive pre-dispersed masterbatch could be improved by increase of mixing intensity; however, the effect of the particle size of active ingredient could not be completely eliminated.

Key words: pre-dispersed masterbatch; sulfur; accelerator; anti-scorching agent; natural rubber; dispersion; Mooney viscosity

国产烷基酚乙炔增粘树脂科技成果评价暨推介会顺利召开

中图分类号:TQ330.38⁺7 文献标志码:D

2017年6月9日,山东莱芜润达新材料有限公司烷基酚乙炔增粘树脂科技成果评价暨推介会在山东省莱芜市召开。

会议由中国化工学会化工新材料委员会和中国橡胶工业协会轮胎分会共同主办。来自行业协会、科研院所、高等院校、检测机构和轮胎企业的专家以及三角集团、山东玲珑轮胎股份有限公司、赛轮金宇集团股份有限公司、双钱集团股份有限公司、风神轮胎股份有限公司、陕西延长石油(集团)有限责任公司和山东丰源轮胎制造股份有限公司等20余家轮胎企业的代表和经销商、媒体记者等共计60余人出席会议。莱芜市政府副市长武树华、莱芜市高新区工委副书记和管委会主任周光学及莱芜市科技局副局长潘玉斌到会祝贺并致辞。

中国化工学会副秘书长王玉庆和中国橡胶工业协会轮胎分会秘书长史一锋分别主持会议。与会专家经过认真、细致地听取、审阅相关报告、资料和质询、讨论,对该成果给予了充分肯定和高度评价,一致认为:该项目完成了烷基酚乙炔增粘

树脂制备的关键技术开发,包括催化剂筛选、反应工艺条件确定、反应釜结构设计和反应过程工艺安全技术研究等,形成了烷基酚乙炔增粘树脂制备的成套工艺技术;采用自主开发的工艺技术建成了烷基酚乙炔增粘树脂的产业化生产装置,并已初步形成了不同牌号的系列产品,批量生产了产品;生产过程“三废”排放符合环保要求;自主开发的烷基酚乙炔增粘树脂成套技术在反应工艺条件、反应釜结构和形式、反应过程工艺安全技术等方面具有创新性和自主知识产权,已申请5项发明专利和3项实用新型专利,其中实用新型专利已获得授权;生产的烷基酚乙炔树脂与天然橡胶和合成橡胶均具有很好的相容性,能在高温和高湿等恶劣条件下具有长效增粘作用,动态压缩生热低,具有其他增粘树脂无法比拟的性能,达到了同类产品国际先进水平。专家建议润达公司进一步扩大生产规模,开发系列化产品,加快市场推广应用,打破该产品完全依赖国外进口的局面。

项目研制工作报告显示,该项目从2008年开始组织攻关,2012年列入山东省自主创新重大专项项目,2015年产业化项目建成投产,产品开始投放市场。

(黄家明 冯 涛)