新型环保塑解剂 Renacit 11 的应用

姚庆芳

(朗盛上海贸易有限公司橡胶化学品部, 上海 200001)

摘要:塑解剂 Renacit 11(2,2'-二苯基甲酰胺基-二苯基二硫化物)是一种高效环保型塑解剂,可以等量取代五氯硫酚塑解剂用于胶料塑炼或混炼,安全、高效,对橡胶制品性能无不良影响,对环境也没有危害。

关键词:塑解剂;环保;密炼;开炼;塑炼

塑解剂可通过化学作用增强生胶的塑炼效果,缩短混炼时间。与物理增塑剂相比,塑解剂具有增塑效力强、用量小、对胶料的物理性能几乎没有影响的特点。Renacit 7 是德国拜耳公司于 1949 年推出的五氯硫酚塑解剂(PCTP),过去的几十年中在橡胶工业中普遍应用。由于五氯硫酚在生产过程中的副产品对环境和健康有极大的危害,欧、美、日等发达国家和地区自 20 世纪 90 年代起已经停止生产和使用五氯硫酚塑解剂。拜耳公司停止 Renacit 7 的生产并开发了环保型塑解剂 Renacit 11。2004 年,拜耳公司旗下的化学品业务和部分聚合物业务经过整合,成立了朗盛公司, Renacit 11 归属于朗盛公司的产品系列。2007 年 6 月 1 日生效的 REACH 法规将五氯硫酚定义为高度关注物质,如果社会经济利益超过了风险,并且没有合适的可选择的替代品或技术,才可授权使用这类物质。使用环保型塑解剂已经成为国内外橡胶行业的发展趋势。

1 塑解剂 Renacit 11 的性质

环保型塑解剂 Renacit 11 是 2,2'-二苯基甲酰胺基-二苯基二硫化物(DBD)。产品理化指标见表 1。

2 塑解剂 Renacit 11 的使用效果

塑解剂 Renacit 11 分散性好,可在开炼和密

表 1 塑解剂 Renacit 11 的理化指标

项 目	典型值	试验方法
DBD 含量/%	39.0~41.0	ASTM D5297
挥发分含量/%	≤1.0	ASTM D95
灰分含量(650 ℃)/%	≤56.0	ASTM D4574
筛余物(100 目)含量/%	≤1.5	ASTM D4572

炼过程中加入,不需要预先制备塑炼胶,可以节约时间,降低能耗,节省人力。加入硫黄后塑解效果中止。

2.1 天然橡胶在密炼机内的塑炼试验(无炭黑)

2.1.1 试验配方

试验配方见表 2。

表 2 密炼机塑炼胶料(无炭黑)试验配方 份

组 分	1* 配方	2* 配方	3* 配方
1* 烟胶片	100	100	100
塑解剂			
Renacit 7(PCTP)	0	0.1	0
Renacit 11	0	0	0.1

实验室小密炼机容量 2 L,转速 60 r·min⁻¹,温度 80 ℃,上压砣压力 0.8 MPa。烟胶片在密炼机中混炼 4, 8, 12, 16 min 后出料,测试门尼粘度。

2.1.2 试验结果

试验结果见表 3。

从表 3 中胶料门尼粘度可以看出, Renacit 11 (DBD)的塑炼效果略好于 Renacit 7。

表3 密炼机塑炼胶料(无炭黑)的
门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]

塑炼时间/min	1# 配方	2# 配方	3# 配方
4	83	67	65
8	82	42	41
12	79	35	32
16	75	31	29

2.2 天然橡胶在密炼机内的塑炼(填充炭黑)试验

为缩短塑炼和混炼时间,通常在密炼机中加入天然橡胶和塑解剂直接塑炼。天然橡胶和塑解剂混炼1 min后,再加入填料、油等进行混炼。这种应用需提高塑解剂的用量。硫黄、促进剂和防老剂在终炼段加入。硫黄会中止塑解,防老剂也会影响塑炼效果。

2.2.1 试验配方和混炼工艺

试验配方见表4。

表4 密炼机塑炼胶料(填充炭黑)试验配方 份

组 分	4# 配方	5# 配方	6# 配方
1# 烟胶片	100	100	100
塑解剂			
Renacit 7	0	0.3	0
Renacit 11	0	0	0.3
炭黑 N330	45	45	45
高芳烃油	5	5	5
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	2	2	2

混炼工艺:橡胶+塑解剂(0 min)→1/2 炭黑+小料(1 min)→1/2 炭黑+油(3.5 min)→提上压砣、清扫(5 min)→下料(5.5 min)。

2.2.2 试验结果

试验结果见表5。

表5 密炼机塑炼胶料(填充炭黑)的
门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]

配方号	门尼粘度	配方号	门尼粘度
4#	88	6#	74
5#	74		

从表5中胶料门尼粘度的降低可以看出, Renacit 11 (DBD) 直接塑炼效果与 Renacit 7 (PCTP) 相当。

2.3 天然橡胶在开炼机上的塑炼试验

某些规模较小的工厂没有密炼机,因此在开炼机上进行塑炼和混炼。不加塑解剂,天然橡胶也可在低温下在开炼机上塑炼,但是化学塑解剂如 Renacit 11 可以缩短塑炼时间,提高效率。

2.3.1 试验配方

试验配方见表6。

表6 开炼机塑炼胶料试验配方

组 分	7# 配方	8# 配方	9# 配方
1# 烟胶片	100	100	100
塑解剂			
Renacit 7	0	0.3	0
Renacit 11	0	0	0.3

烟胶片在开炼机上塑炼5, 10, 15 min后出料,测试门尼粘度(18英寸 TROESTER 开炼机,温度 70 ℃,辊速比 1.25)。

2.3.2 试验结果

试验结果见表7。从表7可以看出,在开炼机上 Renacit 11 的塑炼效果优于 Renacit 7。

表7 开炼机塑炼胶料的门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]

塑炼时间/min	7# 配方	8# 配方	9# 配方
5	66	54	50
10	56	38	33
15	52	36	27

3 硫化胶性能

天然橡胶在密炼机内塑炼试验的胶料(填充炭黑)在终炼段加入硫黄、促进剂和防老剂。配方为:母炼胶 155,硫黄 2.5,促进剂 CZ 0.6,防老剂 4020 2。

测试硫化胶的性能,结果见表8。

Renacit 11 胶料的硫化特性、老化前的物理性能与 Renacit 7 胶料以及不使用塑解剂胶料相当。Renacit 11 胶料老化后的性能优于 Renacit 7 胶料。

4 结论

朗盛的塑解剂 Renacit 11 是一种高效环保型塑解剂,可以等量取代 PCTP 塑解剂,使用安全、高效,对橡胶制品无不良影响,对环境也没有危害。

表8 硫化胶性能

性 能	4# 配方	5# 配方	6# 配方
门尼焦烧时间(130 °C)/min	37.3	35.4	35.4
硫化仪数据(150 °C)			
t_{20} /min	8.6	8.0	8.0
t_{90} /min	16.2	13.2	13.4
硫化胶性能(140 °C×30 min)			
邵尔 A 型硬度/度	65	64	64
300%定伸应力/MPa	14.5	14.7	15.3
拉伸强度/MPa	29.9	29.6	29.5
拉断伸长率/%	530	515	530
固特里奇生热试验			
升温/°C	11.5	11.5	11.5
永久变形/%	7.5	7.4	7.45
100 °C×2 d 热空气老化后性能			
拉伸强度保持率/%	67	62	65
拉断伸长率保持率/%	77	78	78
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	+1	+1
120 h×70 °C×0.1 MPa 热氧老化后性能			
拉伸强度保持率/%	70	66	70
拉断伸长率保持率/%	82	73	80
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+7	+6

《轮胎行业准入条件》即将上报工信部

由中国橡胶工业协会经济技术委员会起草的《轮胎行业准入条件》(下称《准入条件》)将上报工信部。据了解,《准入条件》经过工信部批准后,还要经过发改委、财政部、商务部的会签,因此其公布还有一段时间。

据悉,《准入条件》的主要作用是规范行业发展,促进轮胎行业产品升级、结构调整,并促进企业加快兼并重组步伐。

据了解,《准入条件》对轮胎企业的投资门槛做出严格限制,跟以往只需从银行获得贷款就可以投资轮胎企业不同,现在必须达到一定自有资金规模才能获得贷款;同时投资人在银行的信用等级必须达到双 A 级以上。

与此同时,在降低能耗,节能环保方面,《准入条件》也提出了具体的要求。每吨三胶标准煤的排放量必须达标,否则只能停产、整改;整改后还通不过审核,就只能关门。

《准入条件》起草负责人指出,“以国内市场(需求)为出发点,主要对新上马的轮胎项目包括

翻新轮胎项目进行控制。对我国境内的轮胎生产企业一视同仁,外资公司在我国的新扩建项目也必须符合该准入条件才能开工。”

该负责人还说,中国橡胶工业协会对轮胎行业出现的产能过剩问题的调查结果是,目前我国多数轮胎企业产销率较高,库存积压现象并不明显,尤其是高档、高性能轮胎供不应求,而存在重复建设问题的是中低档轮胎生产线。因此,现在所说的产能过剩是产品结构上的过剩,而非整体过剩。通过出台行业准入条件,将扭转产品结构过剩问题。

相关分析师表示,实施《准入条件》有利于规范轮胎行业发展,加快兼并重组步伐,轮胎市场也有望告别低价、无序竞争态势,轮胎行业龙头企业的优势将更加明显。

2010 年上半年可以说是轮胎行业政策密集发布期。据悉,由工信部产业司负责起草的《轮胎行业产业政策》也在紧锣密鼓地制定过程之中,将在《准入条件》出台之后发布,《橡胶产业结构调整指导意见》即将出台,《轮胎行业“十二五”发展规划指导纲要》制定工作也已启动。 陈维芳