

# 不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂 对天然橡胶性能的影响

李剑波, 李云峰, 王才朋, 郭庆飞, 张琳  
(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂硬脂酸锌、增塑剂A和加工助剂HA60对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明: 加入不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂, NR胶料的门尼粘度显著降低, 硫化速度加快, 炭黑分散性和抗硫化返原性能提高; 随着脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大(不饱和度由小到大的顺序为硬脂酸锌、增塑剂A和加工助剂HA60), NR胶料的门尼粘度增大, 炭黑分散性能提高, 抗硫化返原性能提高, 耐热老化性能降低。

**关键词:** 加工助剂; 脂肪酸锌皂; 不饱和度; 硬脂酸锌; 增塑剂A; 加工助剂HA60; 天然橡胶; 门尼粘度; 抗硫化返性能

加工助剂可极大改善橡胶加工性能。脂肪酸锌皂是一大类加工助剂。脂肪酸锌皂的不饱和度一般用碘值表征, 其碘值越大, 不饱和度越大。脂肪酸锌皂的碘值范围为5~90。含C<sub>15</sub>~C<sub>23</sub>的不饱和脂肪酸锌皂对橡胶具有良好润滑性, 对炭黑和白炭黑具有良好的分散性, 可降低胶料生热和提高胶料抗硫化返原性能, 但对胶料的耐热稳定性产生不良影响<sup>[1-2]</sup>。目前还未见脂肪酸锌皂类加工助剂饱和度对胶料性能影响的研究报道, 为此, 本工作选择硬脂酸锌、增塑剂A和加工助剂HA60三种具有代表性碘值的不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂对天然橡胶(NR)性能的影响进行研究, 以期为同行提供借鉴经验。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR(TSR20), 泰国产品; 白炭黑175GR, 潍坊海化股份有限公司产品; 硬脂酸锌, 连云港华明泰材料科技有限公司产品; 防焦剂CTP、增塑剂A(中碘值脂肪酸锌皂混合物)、加工助剂HA60(高碘值脂肪酸锌皂混合物), 山东阳谷华泰化工

股份有限公司产品。

### 1.2 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和X(S)M-1.5×(0-100)型密炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; MV2000型门尼粘度计和MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; INSTRON3365型电子拉力机, 英斯特朗公司产品; GT-7017-M型热老化箱, 高铁科技股份有限公司产品。

### 1.3 配方

配方A: NR, 100; 炭黑, 43; 白炭黑175GR, 15; 硬脂酸, 2; 氧化锌, 4.4; 防老剂4020/RD, 2/1; 硫黄, 1.5; 促进剂NS, 2.3; 防焦剂CTP, 0.15。

配方B: 除添加2份硬脂酸锌外, 其余同配方A。

配方C: 除添加2份增塑剂A外, 其余同配方A。

配方D: 除添加2份加工助剂HA60外, 其余同配方A。

## 1.4 混炼工艺

一段密炼（初始温度100℃、转子转速60 r·min<sup>-1</sup>）：生胶（30 s）→塑炼（40 s）→小料（20 s）→20份炭黑及白炭黑（60 s）→23份炭黑（20 s）→炼（45 s）→提压砣，清扫（20 s）→压压砣混炼（45 s）→提压砣，混炼（25 s）→排胶（155±5）℃。

二段密炼（初始温度100℃、转子转速60 r·min<sup>-1</sup>）：一段混炼胶（30 s）→混炼（40 s）→提压砣（10 s）→压压砣（40 s）→提压砣（10 s）→压压砣（50 s）→提压砣（20 s）→排胶（145±5）℃。

三段开炼：二段混炼胶→辊距调至4 mm→包辊（60 s）→促进剂、硫黄和防焦剂→混炼（90 s）→左右各割刀各3次→打三角包6次（最小辊距）→打卷4次→下片。

## 1.5 性能测试

（1）脂肪酸锌皂类加工助剂碘值按照GB/T 24802—2009（4.5条规定）测试。

（2）胶料抗硫化返原表征方法：在硫化曲线上，过时间轴上 $t_{95}$ 点作垂线与硫化曲线相交于A点，通过A点作平行于时间轴的直线，与硫化曲线

相交于B点，测量A与B点间距（间距越大，抗硫化返原效果越好<sup>[3]</sup>）。

（3）胶料其余性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脂肪酸锌皂类加工助剂的碘值

脂肪酸锌皂类加工助剂的碘值见表1。

表1 脂肪酸锌皂类加工助剂的碘值

| 加工助剂     | 实测值/<br>[g·(100 g) <sup>-1</sup> ] | 指标 <sup>1)</sup> /<br>[g·(100 g) <sup>-1</sup> ] |
|----------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 硬脂酸锌     | 5.0                                | 0~5.0                                            |
| 增塑剂A     | 45.0                               | 40.0~50.0                                        |
| 加工助剂HA60 | 70.0                               | 60.0~90.0                                        |

注：1）山东阳谷华泰化工股份有限公司标准Q/1500YSH006—2013《锌皂类润滑与分散助剂》。

从表1可以看出，硬脂酸锌、增塑剂A和加工助剂HA60的碘值依次增大，即不饱和度依次增大。

### 2.2 NR胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

NR胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表2所示。

表2 NR胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

| 项 目                | 配方A   | 配方B   | 配方C   | 配方D   |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4) 100℃] | 69.2  | 61.1  | 59.9  | 57.1  |
| 门尼焦烧时间(127℃)       |       |       |       |       |
| $t_5$ /min         | 38.40 | 32.98 | 35.69 | 37.43 |
| $t_{35}$ /min      | 46.92 | 40.27 | 44.83 | 45.55 |
| $t_{35}-t_5$ /min  | 9.10  | 7.18  | 8.45  | 8.87  |

从表2可以看出：脂肪酸锌皂类加工助剂有降低胶料门尼粘度的作用；随着脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大（即碘值增大），胶料的门尼粘度降低，高不饱和度加工助剂HA60和中不饱和度增塑剂A降低胶料的门尼粘度效果更好。

脂肪酸锌皂类加工助剂有延长胶料焦烧时间和硫化时间的作用，但表2所示的结果却相反，这可能是这3种加工助剂增大了胶料锌含量，促

进了胶料硫化，而其不饱和双键的作用被大大削弱的缘故。从表2还可以看出，随着脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大，胶料的门尼焦烧时间延长。

### 2.3 NR胶料的硫化仪数据

NR胶料的硫化仪数据如表3所示。

从表3可以看出，加入脂肪酸锌皂类加工助剂，胶料的焦烧时间缩短，硫化速度加快。

表3 NR胶料的硫化仪数据 (151 °C)

| 项 目                          | 配方A   | 配方B   | 配方C   | 配方D   |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $t_{10}/\text{min}$          | 8.02  | 6.53  | 7.36  | 7.92  |
| $t_{90}/\text{min}$          | 22.42 | 19.13 | 20.91 | 21.85 |
| $t_{90} - t_{10}/\text{min}$ | 14.40 | 12.60 | 13.55 | 13.93 |

## 2.4 NR胶料的炭黑分散性

NR胶料的炭黑分散性如图1所示。

从图1可以看出：加入脂肪酸锌皂类加工助剂，胶料的炭黑分散性提高；随着脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大，胶料的炭黑分散性提高，这是因为脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度越大，胶料的门尼粘度越低，流动性越好，炭黑越易于与橡胶共混均匀；高不饱和度加工助剂HA60和中不饱和度增塑剂A可显著改善炭黑分散性。

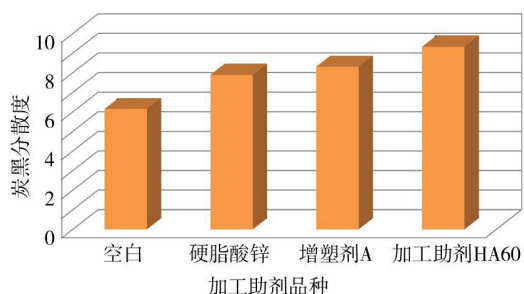


图1 NR胶料的炭黑分散性

## 2.5 NR胶料的抗硫化返原性能

NR胶料的抗硫化返原性能表征值见表4。

表4 胶料的抗硫化返原性能表征值

| 硫化温度/°C | 配方A | 配方B | 配方C | 配方D |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| 145     | 31  | 52  | 77  | 88  |
| 151     | 12  | 28  | 34  | 40  |
| 160     | 4   | 16  | 21  | 26  |

硫化返原就是橡胶分子在热氧作用下，主链或交联键断裂形成自由基，从而使胶料的物理性能降低。从表4可以看出：加入不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂，胶料的抗硫化返原性能显著提高，这是因为不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂中的双键能够阻止橡胶分子形成的自由基分子链继续断裂，起到稳定自由基的作用；随着不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大，即双键含量增大，其稳定自由基的效果也增强，胶料的抗硫化返原性能提高。

## 2.6 NR胶料的耐热老化性能

NR胶料热老化前后的物理性能见表5。

从表5可以看出：脂肪酸锌皂类加工助剂的不饱和度对胶料的耐热老化性能有一定影响；随着脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度增大，胶料的耐热老化性能降低。

表5 NR胶料热老化前后的物理性能

| 项 目                    | 配方A   | 配方B   | 配方C   | 配方D   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 硫化条件 (151 °C × 25 min) |       |       |       |       |
| 邵尔A型硬度/度               | 72    | 76    | 74    | 74    |
| 100%定伸应力/MPa           | 3.4   | 3.8   | 3.7   | 3.6   |
| 300%定伸应力/MPa           | 5.0   | 5.4   | 5.2   | 5.1   |
| 拉伸强度/MPa               | 26.3  | 25.9  | 25.5  | 26.3  |
| 拉断伸长率/%                | 449   | 416   | 427   | 439   |
| 100 °C × 48 h 老化后      |       |       |       |       |
| 邵尔A型硬度变化/度             | +5    | +4    | +5    | +5    |
| 100%定伸应力保持率/%          | 147.0 | 142.1 | 140.5 | 141.7 |
| 300%定伸应力保持率/%          | 127.8 | 120.2 | 121.7 | 120.8 |
| 拉伸强度保持率/%              | 89.4  | 93.8  | 91.8  | 90.1  |
| 拉断伸长率保持率/%             | 74.2  | 76.9  | 78.7  | 79.7  |

### 3 结论

(1) 加入不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂, NR胶料的门尼粘度显著降低, 硫化速度加快, 炭黑分散性提高, 这有利于橡胶制品生产效率提高和能耗降低; 脂肪酸锌皂类加工助剂不饱和度越大, NR胶料的门尼粘度降幅越大。

(2) 加入不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂, NR胶料的抗硫化返原性能显著改善; 随着脂肪酸锌皂加工助剂不饱和度增大, NR胶料的抗硫化返原性能提高。

(3) 脂肪酸锌皂类加工助剂的不饱和度增

大, NR胶料的耐热老化性能降低。

#### 参考文献:

- [1] 王作龄. 加工助剂的应用技术[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28(3): 52-58.
- [2] 刘燕生, 高云雪. 不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂在橡胶中的应用研究[A]. 轮胎工业, 2001, 2(8): 475-479.
- [3] 周宏斌. 增塑剂A对NR抗硫化返原性的影响[A]. 特种橡胶制品, 2000, 21(2): 30-32.

## Influence of Zinc Salt of Unsaturated Fatty Acid on the Properties of NR

Li Jianbo, Li Yunfeng, Wang Caifeng, Guo Qingfei, Zhang Lin

(National Engineering and Research Center for Rubber Additives, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** In this study, the influence of zinc salts of fatty acid, specifically, zinc stearate, plasticizer A and processing aid HA60, on the properties of NR was investigated. The results showed that with zinc salts of fatty acid, the Mooney viscosity of NR compound was significantly reduced, the curing speed increased, and the dispersion of carbon black and anti-reversion property were improved. It was found that when the unsaturation degree of the fatty acid increased, which was in the order of zinc stearate < plasticizer A < HA60, the Mooney viscosity of NR compound increased, the dispersion of carbon black was improved, anti-reversion property was improved, but the heat aging resistance decreased.

**Keywords:** processing aid; zinc salt of fatty acid; degree of unsaturation; zinc stearate; plasticizer A; processing aid HA60; NR; Mooney viscosity; anti-reversion property

### 信息·资讯

## 印度对韩国橡胶用炭黑进行反倾销调查

据《印度时报》报道, 应菲利普炭黑公司和高技术炭公司的申请, 印度对原产于韩国的橡胶用炭黑进行反倾销立案调查, 涉案产品的海关编码为28030010。该案的倾销调查期为

2013年4月1日至2014年9月30日, 损害调查期包括2010-2011财年、2011-2012财年和2012-2013财年。

国艺