

加工助剂 DR 在橡胶中的应用研究

刘燕生

(北京轮胎厂 100096)

摘要 对加工助剂 DR 在塑炼胶中及在 NR/BR 并用胶中的应用进行了研究。试验结果表明,加工助剂 DR 可显著地降低塑炼胶的门尼粘度,对改善橡胶的加工特性有显著的效果,同时具有抗返原性,有助于降低能耗;对硫化胶物理性能影响不大,可以改善动态性能,是一种综合效果较好的加工助剂。

关键词 橡胶,工艺特性,抗返原性,加工助剂 DR

橡胶加工助剂是改善胶料加工性能的配合剂。在混炼胶中加入加工助剂可降低聚合物的弹性复原性,增大胶料的塑性值,提高自粘性和互粘性,有助于改善胶料流动和配合剂的分散,降低能量消耗,且不影响硫化胶的物理性能。国外对加工助剂的应用和理论都有较详细的论述,应用较为广泛的是不饱和脂肪酸锌盐类产品^[1~4],这类助剂对降低胶料的门尼粘度,改善工艺加工性能、生热和抗返原性有着较好的综合效果。近年来国内也有人加工助剂进行了介绍和应用研究^[5~7]。本工作对德国 DOG 公司生产的加工助剂 DR 进行了应用研究,以便为工业化应用提供数据和借鉴。

1 实验

1.1 原材料

加工助剂 DR, 不饱和脂肪酸锌盐与润滑剂结合物, 软化点为 97 ℃, 外观为粒状, 德国 DOG 公司产品, 元庆事业股份有限公司提供。试验所用其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验配方和工艺

塑炼胶配方为: NR(SMR20) 100; 加工助剂 DR 3。

塑炼工艺为: 取同一块橡胶均化后测其门尼粘度, 作为塑炼胶的初始门尼粘度值。将橡胶分为 2 份, 其中一份添加加工助剂 DR, 另一

份不添加加工助剂, 在实验室用 $\Phi 150 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 开炼机进行塑炼, 辊温为 $(50 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$, 辊距为 3 mm, 每隔 2 min 取样测其门尼粘度, 考察加工助剂对塑炼时间的影响。另取同一块均化后橡胶在 1.57 L 密炼机中进行塑炼, 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定不同塑炼条件下塑炼胶的门尼粘度值, 考察加工助剂对塑炼能耗的影响。

混炼胶配方为: NR(SMR20) 60; BR 40; 氧化锌 4.0; 硬脂酸 2.0; 芳烃油 5.0; 炭黑 N234 60; 防老剂 4010NA 1.5; 石蜡 1.0; 硫黄 1.6; 促进剂 NOBS 0.9; 加工助剂 3.0。

混炼工艺为: 采用 1.57 L 密炼机混炼炭黑母炼胶, 转子转速为 $115 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砣压力为 0.35 MPa, 混炼工艺流程为: 生胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 化学助剂、炭黑、油和加工助剂 $\xrightarrow{110 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{140 \text{ s}}$ 排料。

母炼胶在开炼机上出片后, 取样测其门尼粘度和粘弹性。将母炼胶停放 24 h 后, 在实验室 $\Phi 150 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 、速比为 1:1.4 的开炼机上加硫黄和促进剂 NOBS。

1.3 试验方法与仪器

硫化特性的测定采用美国孟山都公司 MDR2000 型硫化仪, 按照 ASTM D 2084 方法进行试验。

门尼粘度、门尼松弛和门尼焦烧时间采用美国孟山都公司 MV2000 型粘度计, 按照 ASTM D 1646 方法进行试验。

未硫化胶和硫化胶的粘弹性采用美国孟山都公司 RPA2000 型橡胶加工分析仪选择不同的温度、频率和应变进行试验。

作者简介 刘燕生, 男, 37 岁。工程师。橡胶工程专业本科毕业。现任厂长助理、副总工程师。主要从事橡胶配方、引进子午线轮胎技术原材料国产化和轮胎生产工艺等方面的工作。曾于 1991 和 1994 年两次获得北京市优秀科技人员三等奖, 1994 年被授予北京市优秀青年知识分子称号, 1995 年被授予北京市新长征突击手称号。已发表论文 30 余篇。

抗返原性采用 185 高温硫化仪进行试验,从达到硫化平坦线最高点开始,以转矩下降 10 %时的时间表示抗返原性好坏,时间越长,抗返原性越好。

其它各种常规性能的测试均采用国际标准有关方法进行。

2 结果与讨论

2.1 加工助剂对 NR 门尼粘度的影响

在 NR 中添加加工助剂有利于改善橡胶的加工性能,图 1 示出的是 NR 中添加 3 份加工助剂后开炼机塑炼时间对橡胶门尼粘度的影响。从图 1 可以看出,加工助剂对 NR 门尼粘度影响很大,门尼粘度从原始的 91.8 下降至 62.0,未添加加工助剂时需塑炼 4.5 min,而添加 3 份加工助剂则需要 2 min,节省时间 56 %,这对加工企业来说可减少设备投资及节省设备使用时间,经济效益好。

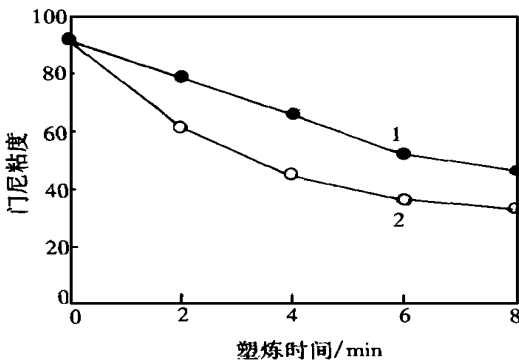


图 1 加工助剂对 NR 门尼粘度的影响
1—空白;2—加工助剂

图 2 示出的是在密炼机中添加 3 份加工助剂后 NR 门尼粘度与塑炼能耗的关系。从图 2 可以看出,加工助剂对塑炼能耗影响很大,用直接塑炼的方法降低橡胶门尼粘度需不断增加能量,而添加加工助剂后降低门尼粘度只需较少的能耗就能塑炼到所要求的粘度,并且不会影响最终硫化胶的硬度和其它性能。NR 的门尼粘度从原始的 81.0 下降至 65.0,未添加加工助剂时塑炼能耗为 $0.30 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$,而添加 3 份加工助剂后则减小为 $0.21 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$,能耗约降低 30 %,具有较好的效益。从图中还可以看出,当 NR 塑炼到一定门尼粘度时,再继续塑炼对 NR 门尼粘度降低作用不大。

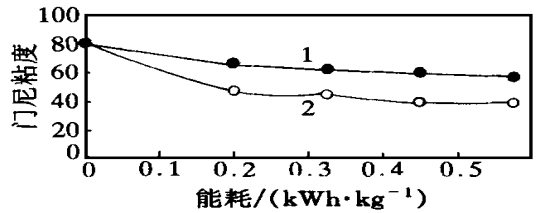


图 2 加工助剂对 NR 塑炼能耗的影响
注同图 1

2.2 加工助剂对混炼胶工艺性能的影响

图 3 示出了加工助剂对混炼胶门尼粘度的影响 [ML (1 + 4) 100] 的影响。从图 3 可以看出,添加加工助剂有利于降低胶料的门尼粘度值。加入加工助剂后,母炼胶的门尼粘度值下降约 25 个单位,终炼胶下降约 16 个单位。母炼胶混炼时,加入加工助剂的胶料加入炭黑后,最大功率值比未加加工助剂的胶料低,同时在相同的混炼工艺条件下,混炼总能耗也比未加入加工助剂的胶料低约 7 %,胶料门尼粘度的降低有利于炭黑的混炼和分散,同时便于胶料的压延和挤出操作。

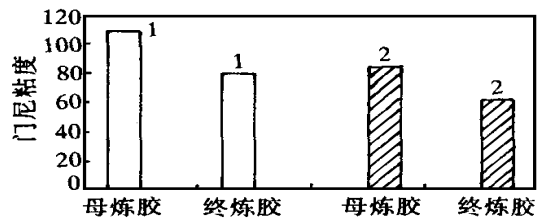


图 3 加工助剂对混炼胶门尼粘度的影响
注同图 1

门尼粘度值是一个矢量值,它是由弹性和粘性两部分组成。具有相同门尼粘度值的不同的配方,如果其弹性和粘性的两个分量不同,也会造成两种胶料在加工特性上有很大的差异。图 4 示出了 100 下胶料随时间变化的门尼松弛情况。从图 4 可以看出,添加加工助剂后,胶料的门尼粘度值下降较快,胶料门尼粘度值的下降提高了胶料的粘性分量,使胶料的流动性提高,便于提高挤出半成品尺寸的精确度。

图 5 示出了未硫化胶在 100 及 7 %拉伸条件下不同频率时胶料的粘弹性。从图 5 可以看出,添加了加工助剂的胶料的 $\tan \delta$ 值比未添加加工助剂胶料高。未硫化胶 $\tan \delta$ 值的高低是对胶料中配合剂分散性好坏的表征, $\tan \delta$ 值

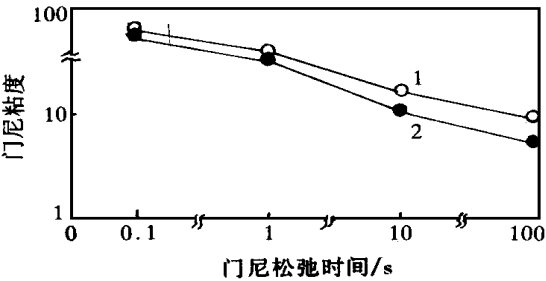


图 4 加工助剂对母炼胶门尼松弛的影响
注同图 1

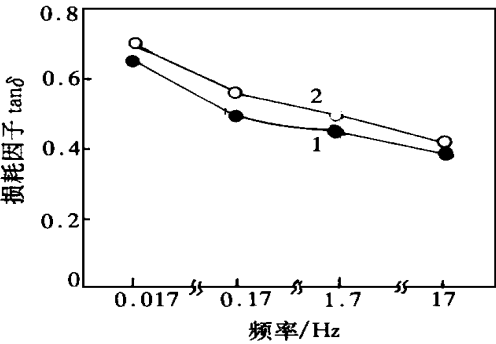


图 5 加工助剂对未硫化胶料粘弹性的影响
注同图 1

越大,其分散性越好。因此添加该加工助剂可改善胶料中各组分的分散性,有利于提高制品的性能。

2.3 加工助剂对混炼胶硫化特性的影响

混炼胶的门尼焦烧和硫化特性见表 1。从 t_5 和 t_{10} 的试验结果可以看出,加工助剂对胶料的迟延硫化影响不大。而门尼粘度和熔融粘度下降与胶料门尼粘度试验结果相一致,说明加工助剂可改善胶料的流动性。从表 1 还可以看出,加工助剂使胶料在高温条件下的抗返原性得到很大改善,并且改善了硫化胶的生热性

表 1 加工助剂对胶料硫化特性的影响

项 目	空白	加工助剂
粘度计数据(125)		
熔融粘度[ML (1 + 4)]	59.5	57.3
t_5 / min	29.6	28.3
Δt_{30} / min	3.8	2.8
硫化仪数据(151)		
M_L / (dN · m)	3.31	2.44
M_H / (dN · m)	15.61	13.90
t_{10} / min	5.0	5.8
t_{50} / min	7.5	8.4
t_{90} / min	10.7	12.4
抗返原性(硫化仪 185)/ s	138	174

能,延长了制品的使用寿命。

2.4 加工助剂对硫化胶性能的影响

图 6 示出了在不同硫化条件下加工助剂对硫化胶定伸应力和拉伸强度的影响。从图 6 可以看出,在最佳硫化时间内两者的拉伸强度基本相同,但在过硫化条件下未加工助剂的硫化胶拉伸强度下降较快,而添加加工助剂的硫化胶拉伸强度则下降较慢。添加加工助剂使硫化胶 300 %定伸应力略有下降,但其在过硫化条件下 300 %定伸应力保持率却得到了提高,改善了定伸应力返原性,提高了产品的使用性能。

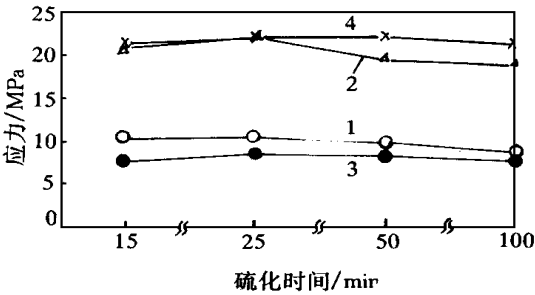


图 6 加工助剂对硫化胶定伸应力
和拉伸强度的影响

1—空白(300 %定伸应力);2—空白(拉伸强度);3—加工助剂(300 %定伸应力);4—加工助剂(拉伸强度)

表 2 示出了硫化胶(硫化条件:151 ×25 min)老化前后的物理性能。从表 2 可以看出,加工助剂对静态性能无显著影响,老化前后的弹性、撕裂性能和扯断伸长率均有上升,定伸应力和硬度略有下降。回弹性的改善有利于降低胶料的滚动阻力和动态生热。

图 7 示出了加工助剂对硫化胶老化前后粘弹性的影响。从图 7 可以看出,在 80 及 7 % 拉伸条件下,加工助剂大幅度改善了硫化胶的动态性能,特别是在老化(190 ×10 min)后,加工助剂对硫化胶损耗因子的影响更为显著。

综上所述,加工助剂改善了硫化胶的动态性能而基本保持了静态性能,这是由于加工助剂 DR 的主体成分为不饱和脂肪酸锌盐,它在胶料中起了内润滑的作用,即不破坏橡胶的大分子链而起物理塑解剂的作用。与化学塑解剂或机械法降低胶料门尼粘度相比,虽然这两种方法同样能降低胶料的门尼粘度,但同时也使橡胶大分子链受到破坏,对硫化胶的物理性能

表 2 硫化胶物理性能

项 目	空白				加工助剂					
	老化前	100	×1 d 老化	100	×2 d 老化	老化前	100	×1 d 老化	100	×2 d 老化
拉伸强度/ MPa	21.6		20.7		18.0	21.7		20.3		17.2
100 %定伸应力/ MPa	2.1		3.1		3.5	1.9		2.8		3.0
300 %定伸应力/ MPa	10.0		14.4		17.8	8.7		12.3		13.1
扯断伸长率/ %	540		440		340	570		470		390
扯断永久变形/ %	22		16		12	20		16		14
邵尔 A 型硬度/ 度	70		72		74	68		71		73
回弹值/ %	45		47		—	47		50		—
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	88		57		—	111		62		—

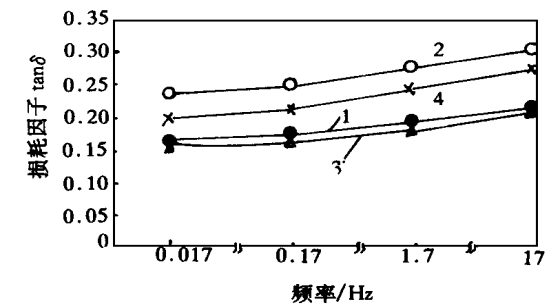


图 7 加工助剂对硫化胶老化前后粘弹性的影响
1—空白(老化前);2—空白(老化后);3—加工助剂(老化前);4—加工助剂(老化后)

和动态性能有较大的影响。

3 结论

- (1)在塑炼时加入加工助剂能够显著地降低塑炼胶的门尼粘度,改善塑炼胶的加工特性,节省大量时间和能源。
- (2)在混炼时加入加工助剂能够显著改善胶料的工艺性能和抗返原性,降低能耗,改善胶料挤出型胶的尺寸稳定性和硫化胶动态性能,且对胶料的物理性能无显著影响,具有较好的

社会效益和经济效益,是值得推广应用的一种加工助剂。

致谢 在此专题实验过程中,得到我厂领导支持和实验室有关人员的大力协助,特此致谢。

参考文献

- 1 Paul A D. 使用化学品控制天然橡胶的加工性能. 张纯青译. 橡胶译丛,1986(6):82~89
- 2 Morche L. 轮胎胶料与操作助剂. 梁发思译. 橡胶译丛,1992(1):31~34
- 3 Khrend H. 特种弹性体与加工助剂. 张官臣译. 橡胶参考资料,1992(5):15~22
- 4 Steger L. 在轮胎胶料中必须使用加工助剂吗? 孙伟译. 橡胶参考资料,1991(1):43~49
- 5 刘燕生,石桂敏,付静贞,等. 不饱和脂肪酸锌盐的应用效果. 橡胶工业,1994,41(3):148~150
- 6 刘燕生. 国内外橡胶发展概述. 橡胶工业,1998,45(1):45~54
- 7 于希椿. 引进子午线轮胎用原材料国产化进展概况(上). 橡胶工业,1991,38(6):304~308

第十届全国轮胎技术研讨会论文

Application of Processing Aid DR to Rubber Compound

Liu Yansheng

(Beijing Tire Factory 100096)

Abstract The application of the processing aid DR to the mastication and mixing of rubber was investigated. The test results showed that the Mooney viscosity of masticated rubber decreased and the processibility of rubber compound improved significantly, and the energy consumption decreased; the physical properties of vulcanizate changed little; the dynamic properties and anti-reversion improved; and DR was a processing aid with better comprehensive result.

Keywords rubber, processibility, anti-reversion, processing aid