

环保塑解剂DBD成分分析及塑解效果评价

贾爱瑞,张丽杰,王慧敏,卢媛,陈雪梅,王峰

(山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400)

摘要:对4种环保塑解剂DBD(A,B,C,D)进行成分分析及塑解效果评价研究。结果表明:环保塑解剂DBD在气相色谱-质谱联用仪分析过程中主要分解产物为2-苯基苯并噻唑和2-巯基-N-苯基苯甲酰胺两种;环保塑解剂A和D的有机部分是单一有效成分DBD;环保塑解剂B和C则是由熔点高低不同的物理有机增塑剂成分与主体成分DBD复合而成;4种环保塑解剂塑解效果由高到低顺序为:环保塑解剂C、环保塑解剂B、环保塑解剂A、环保塑解剂D。

关键词:环保塑解剂;质谱分析;热分析;成分;塑解效果

中图分类号:TQ330.38⁺⁴

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)06-0379-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.06.0379



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

通常橡胶在加工之前,必须先进行塑炼,即用机械方法将橡胶分子破断,减小其相对分子质量,使橡胶由弹性状态转变为塑性状态后才能够与其他助剂进行混炼加工。某些化学试剂可以充当橡胶自由基的接受体,使自由基的断裂端得到有效稳定,其中,2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD)是目前广泛应用的一种^[1-3]。由于其气味小、低毒、不易喷霜且具有很好的贮存稳定性,被称为环保塑解剂^[4-7]。

目前市售的环保塑解剂主要有粉末状、颗粒状及片状固体几种形式,颜色也不尽相同。本工作主要对4种环保塑解剂DBD进行成分分析,并对其塑解效果进行评价。

1 实验

1.1 主要原材料

4个厂家的环保塑解剂DBD,记为环保塑解剂A,B,C和D;天然橡胶(NR),20[#]标准胶,国产。

1.2 主要仪器

7890A-5975C型气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品;EVO MA15型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔·蔡司股份

有限公司产品;差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RH7型毛细管流变仪,英国马尔文仪器有限公司产品。

1.3 测试分析

(1)无机成分分析。准确称量环保塑解剂DBD,在电炉上炭化之后,马弗炉850℃下高温灼烧3 h,结合SEM/X射线能谱(EDS)分析其无机成分及含量。

(2)有机成分分析。准确称取一定量环保塑解剂DBD,溶解于丙酮溶剂中,丙酮清液采用0.2 μm滤膜过滤后进行GC-MS分析。

(3)热熔特性分析。准确称取一定量环保塑解剂DBD,进行DSC分析,考察其热熔和分解特性。

(4)效果评价。将环保塑解剂DBD以质量分数3%用量加入NR中,塑炼后进行门尼粘度和毛细管流变仪测试。

2 结果与讨论

2.1 无机成分分析

环保塑解剂A,B,C和D的灰分质量分数分别为0.049%,0.216%,30.834%和0.114%。环保塑解剂C灰分质量分数最大,约为30%,而环保塑解剂A,B和D的灰分质量分数很小,说明环保塑解剂

作者简介:贾爱瑞(1983—),女,山东菏泽人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料分析工作。

E-mail:airui_jia@linglong.cn

C为有机成分与无机成分复合物产品;环保塑解剂A,B和D属于纯有机成分产品。

将4种环保塑解剂溶解于丙酮溶剂中,其中环保塑解剂A和D溶解速度最快,溶液澄清透明,环保塑解剂B溶解速度较慢,超声助溶后也能完全溶解,溶液基本澄清透明;环保塑解剂C有固体不溶物沉积在烧杯底部。

将环保塑解剂C的不溶物用丙酮反复洗涤,干燥后进行EDS元素分析和SEM形貌观察,结果见图1。

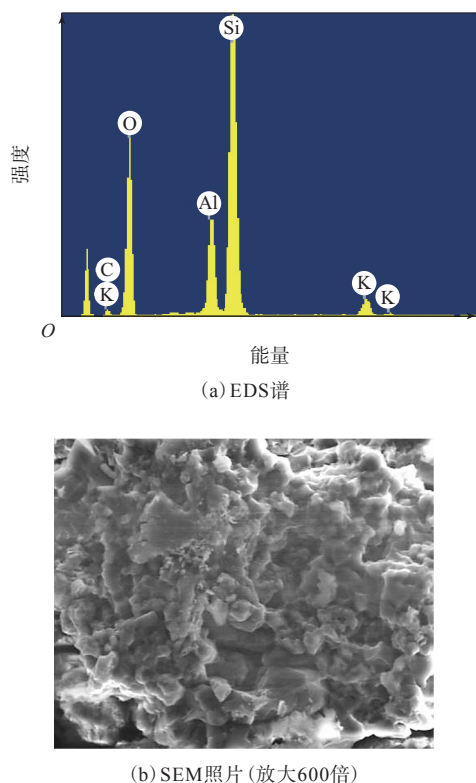


图1 环保塑解剂C的丙酮不溶物EDS/SEM分析结果

EDS元素分析结果表明:元素C,K层电子质量占比为7.96%,元素O,K层电子质量占比为54.36%,元素Al,K层电子质量占比为7.21%,元素Si,K层电子质量占比为28.18%,元素K,K层电子质量占比为2.29%,总量为100.00%。

SEM分析表明,环保塑解剂C的不溶物呈不规则块状,尺寸集中在80~120 μm 之间;结合EDS元素信息分析表明,不溶物主要成分为硅铝酸盐,硅铝酸盐在分散、活性方面起到积极的作用,硅铝酸

盐与有效成分DBD复合。

2.2 有机成分分析

图2示出了4种环保塑解剂的总离子流谱。

从图2可以看出,环保塑解剂A,B,C和D的有机成分出峰均包括保留时间16.2和17.4 min附近的2个峰,而环保塑解剂B和C则多出了保留时间15.6 min附近的峰。

对于15.6和16.2 min附近处出峰,通过谱库检索分析可以获取较高的匹配吻合度。而对于17.4 min附近处出峰化合物进行检索分析,结果匹配度较低,且检索出的化合物标准谱图中不含质荷比(m/z)为229.1的离子,与实际化合物质谱图不吻合。

通过提取离子色谱峰分析可知, m/z 为229.1的离子与主离子的起始和终止保留时间相一致(见图3),说明 m/z 为229.1的离子属于17.4 min附近出峰化合物的特征离子。质谱分析结果表明17.4 min附近处出峰化合物可能为2-巯基-N-苯基苯甲酰胺,其相对分子质量为229,与实际的质谱图相一致,即环保塑解剂DBD在进行GC-MS分析过程中可能发生了成分转化,如图4所示。

经过分析可以确认4种环保塑解剂总离子流谱中出峰位置为15.6,16.2和17.4 min附近的化合物信息:十六烷酸,棕榈酸主要成分,可作为增塑剂(见图5);2-苯基苯并噻唑,有效成分DBD分解产物;2-巯基-N-苯基苯甲酰胺,有效成分DBD分解产物。

2.3 热分析

4种环保塑解剂的DSC曲线如图6所示,试验条件为:温度 室温~200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛。

从图6可以看出:环保塑解剂A和D的有机组分是单一有效成分DBD;环保塑解剂B和C则是由熔点高低不同的物理有机增塑剂成分与主体成分DBD复合而成。与环保塑解剂C相比,环保塑解剂B中含有更多的棕榈酸成分,因此DBD主体成分含量相对较低,这与GC-MS分析结果相一致,DSC分析可以识别环保塑解剂产品类型。

2.4 塑解效果评价

添加环保塑解剂A,B,C,D的NR混炼胶门尼

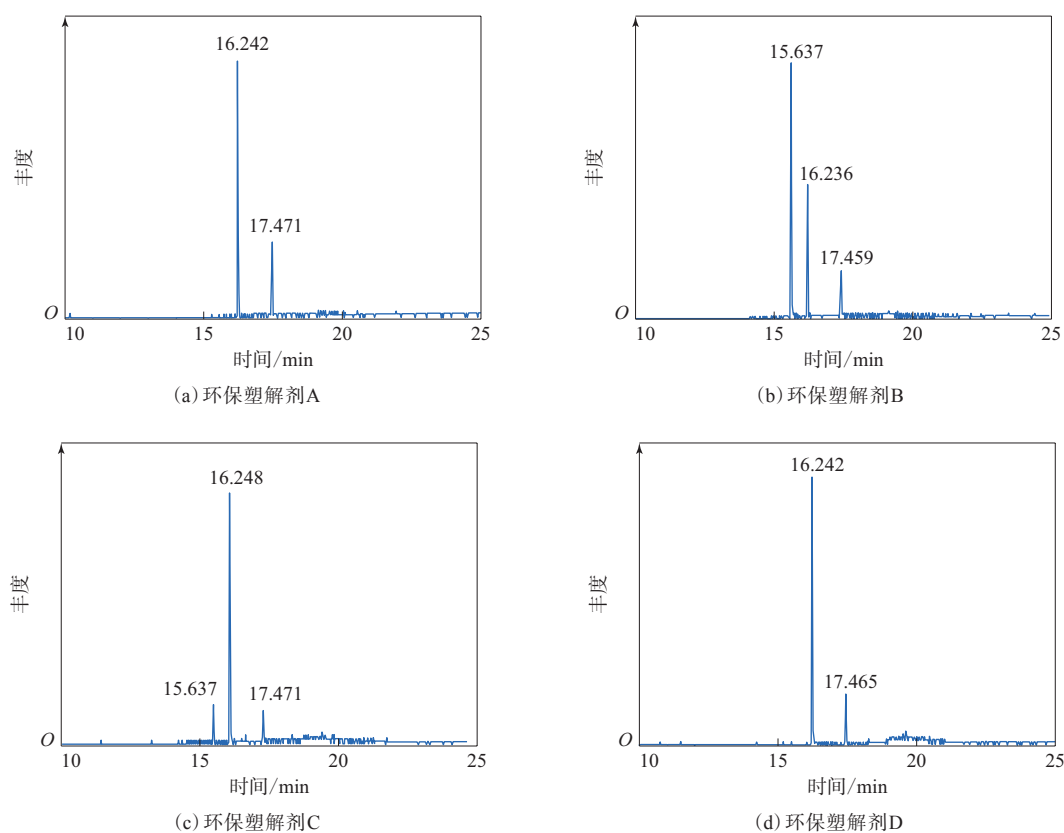


图2 4种环保塑解剂的总离子流谱

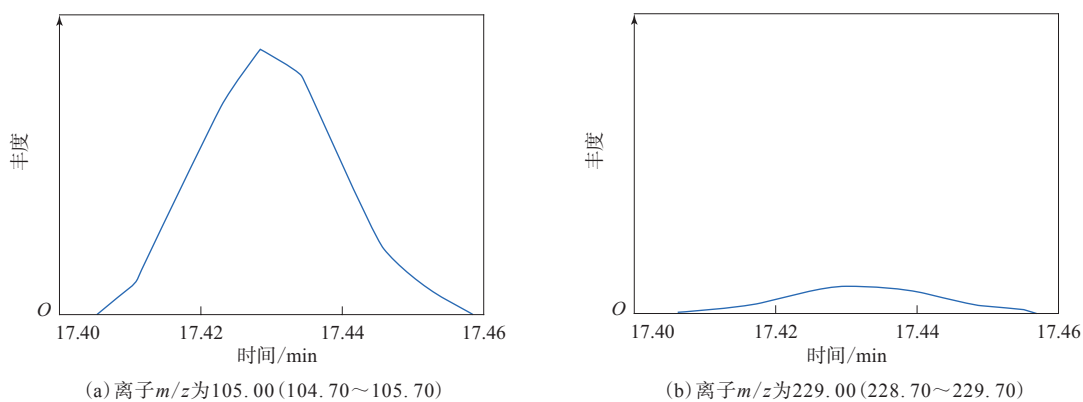


图3 提取离子色谱分析

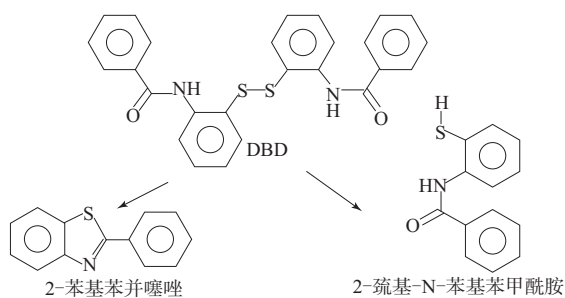


图4 GC-MS分析过程中DBD转化产物

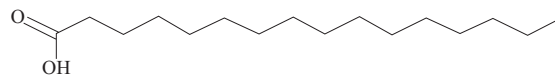


图5 十六烷酸分子式

粘度[ML (1+4) 100 °C]分别为59, 57, 55和62, 未添加塑解剂的NR混炼胶门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]为89。因此, 环保塑解剂的塑解效果从高到低顺序为: 环保塑解剂C、环保塑解剂B、环保塑解剂A、环保塑解剂D。

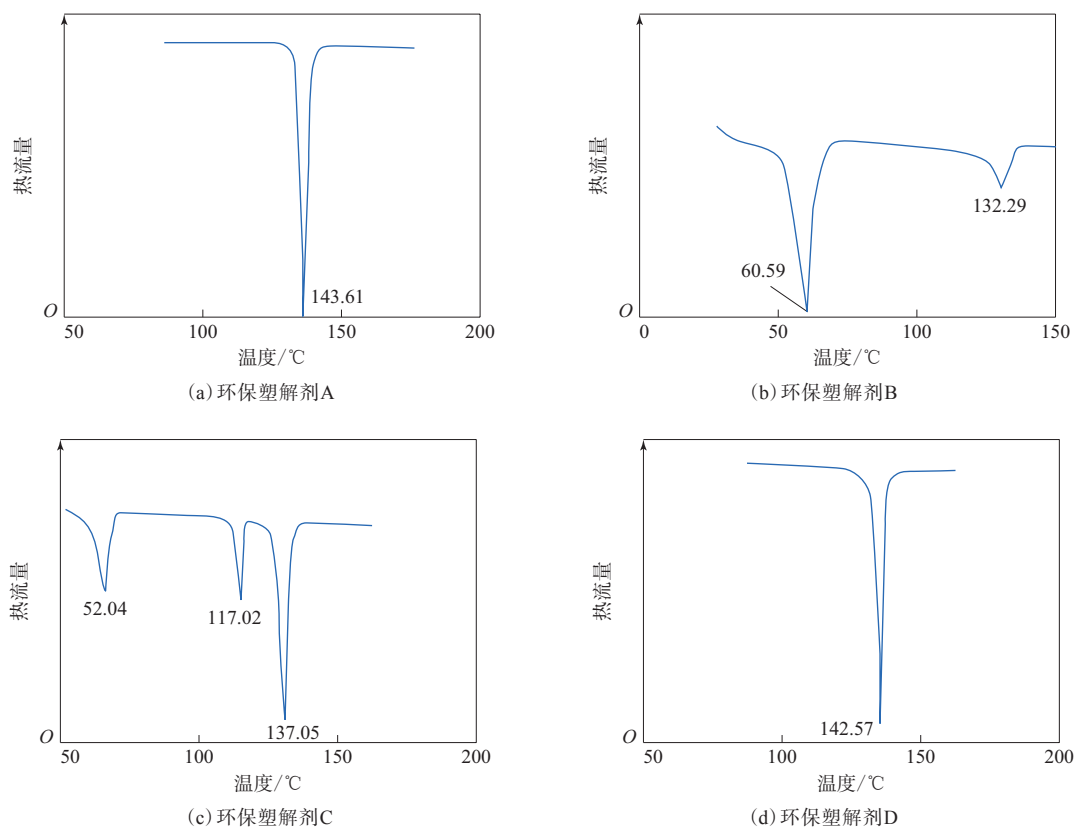


图6 4种环保塑解剂的DSC曲线

NR混炼胶的毛细管流变仪表征结果见图7。从图7可以看出,剪切速率小于 200 s^{-1} 条件下,混炼胶的剪切粘度从小到大顺序为:添加环保塑解剂C的NR混炼胶、添加环保塑解剂B的NR混炼胶、添加环保塑解剂A的NR混炼胶、添加环保塑解剂D的NR混炼胶、NR混炼胶。可见添加环保塑解剂可以减小NR混炼胶的剪切粘度,环保塑解剂的塑解效

果从高到低顺序为:环保塑解剂C、环保塑解剂B、环保塑解剂A、环保塑解剂D。这与门尼粘度测试结果相一致。环保塑解剂A与D塑解效果的差异可能是其在胶料中分散均匀性不一致造成的。

3 结论

(1) 环保塑解剂DBD在GC-MS分析过程中主要分解产物有两种,一种是2-苯基苯并噻唑,另一种为2-巯基-N-苯基苯甲酰胺。

(2) 在4种环保塑解剂DBD中,环保塑解剂A和D属于单一有效成分DBD产品,其塑解效果的差异可能是在胶料中分散均匀性不一致造成的。环保塑解剂B属于DBD有效成分与棕榈酸等有机分散剂复合的产品;环保塑解剂C为有效成分DBD、棕榈酸等有机分散剂以及硅铝酸盐复合而成,硅铝酸盐在分散、活性方面起到积极的作用。

(3) NR混炼胶的门尼粘度测试及毛细管流变仪表征结果表明,4种环保塑解剂的塑解效果从高到低顺序为:环保塑解剂C、环保塑解剂B、环保塑

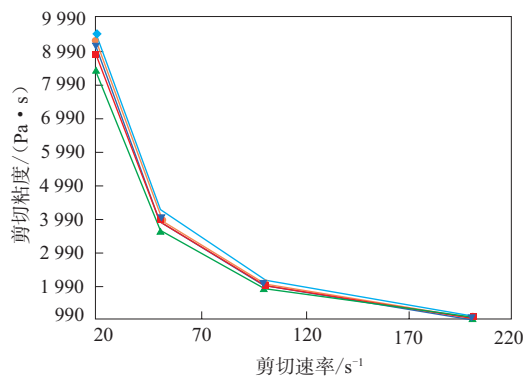


图7 NR塑炼胶的毛细管流变仪表征结果

解剂A、环保塑解剂D。

参考文献:

- [1] 蒋秀燕,张永菲,林怡,等. 二苯基二硫类塑解剂的合成及塑解性能研究[J]. 合成材料老化与应用,2017,46(5):28-30.
- [2] 高剑琴,刘慧娜,阮振刚,等. 复合型塑解剂中DBD含量的测定[J]. 橡胶科技,2018,16(10):45-46.
- [3] 杜孟成,李卉,李云峰. 环保塑解剂A86在天然橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(12):742-744.
- [4] 高剑琴,刘慧娜,温煜明,等. 一种橡胶化学塑解剂中DBD含量的测定方法[P]. 中国:CN 104458967A,2015-03-25.
- [5] 王平生,赵士杰,刘志强,等. 一种橡胶塑解剂中DBD的绿色工业化制备方法[P]. 中国:CN 104774165A,2015-07-15.
- [6] 徐艳林,陈绪飞,高明. 高效液相色谱法测定橡胶塑解剂DBD的含量[J]. 橡胶工业,2018,65(3):344-345.
- [7] 蒋秀燕,张永菲,林怡,等. 二苯基二硫类塑解剂的合成及塑解性能研究[J]. 合成材料老化与应用,2017,46(5):28-31.

收稿日期:2021-12-20

Composition Analysis and Plasticizing Effect Evaluation of Environmental-Friendly Plasticizer DBD

JIA Airui, ZHANG Lijie, WANG Huimin, LU Yuan, CHEN Xuemei, WANG Feng

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The composition analysis and plasticizing effect evaluation of four environmental-friendly plasticizer DBD (A, B, C, D) were studied. The results showed that the main decomposition products of the environmental-friendly plasticizer DBD in the analysis result of gas chromatography-mass spectrometry were 2-phenylbenzothiazole and 2-mercapto-N-phenylbenzamide. The organic part of the environmental-friendly plasticizers A and D was a single effective component DBD. On the other hand, the environmental-friendly plasticizers B and C were composed of physical organic plasticizer components with different melting points besides main component DBD. The order of the plasticizing effect of those four environmental-friendly plasticizer from high to low was: C, B, A and D.

Key words: environmental-friendly plasticizer; mass spectrometry analysis; thermal analysis; composition; plasticizing effect

益阳橡胶签订国内首条GN700密炼机 生产线合同

日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡胶)与国内某大型橡胶企业成功签订自主研发的大规格GN700剪切型密炼机和XJY-ZS 1100/500大型双螺杆挤出压片机等新产品合同近4 000万元。

700 L密炼生产线历经1年的技术论证,以节能、环保、高效及自动化程度高等优点获得客户认可。该生产线由GN700密炼机及配套双螺杆挤出压片机组成。设计技术团队在研制过程中,以节能降耗为主要目标,以数字化、智能化为主要抓手,对主机的设计和配套件的设计选型提出了很高要求。

GN700密炼生产线主要用于大型轮胎及橡胶制品企业中普通胶料的混炼或再炼,其产量大,效率高,每车炼胶量可达560~575 kg。该密炼机采用穿轴式4WH转子,具有较高的抗弯模量,强度大,转子采用强制循环冷却,热传递性能好。转子防尘密封装置采用油缸直接加压式结构,密封性能可靠。

随着国家“碳达峰、碳中和”战略实施,GN700剪切型密炼机及配套双螺杆挤出压片机混炼胶生产线使用的需求量越来越大,将逐步替代430,400和270等中小型密炼机,成为大型轮胎和制品行业混炼胶使用的主要机型,从而为用户实现低碳、环保、节能发展发挥重要作用。

(本刊编辑部)