不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂对天然橡胶性能的影响

李剑波, 李云峰, 郭庆飞, 张琳, 赵红霞, 张鹏龙, 崔婷婷

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究不同碳链分布加工助剂棕榈油脂肪酸锌、椰子油脂肪酸锌和牛羊油脂肪酸锌对天然橡胶性能的影响。结果表明: 椰子油脂肪酸锌胶料的硫化速率较快, 抗硫化返原性能和耐热老化性能较好; 牛羊油脂肪酸锌胶料的门尼粘度较小, 加工性能和炭黑分散性较好。

关键词: 加工助剂; 脂肪酸锌; 碳链分布; 天然橡胶; 硫化特性; 抗硫化返原性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332 **文献标志码:** B **文章编号:** 2095-5448(2016)08-29-03

加工助剂可极大改善橡胶加工性能。常用脂肪酸有椰油脂肪酸、棕榈油脂肪酸、大豆油脂肪酸、菜籽油脂肪酸和牛羊油脂肪酸等动/植物脂肪酸。不同脂肪酸的碳链长度不同, 如椰子油脂肪酸主要是含C₁₂和C₁₄的直链脂肪酸, 而棕榈油脂肪酸和牛羊油脂肪酸主要是含C₁₆和C₁₈的直链脂肪酸。

本工作研究棕榈油脂肪酸锌、椰子油脂肪酸锌和牛羊油脂肪酸锌3种具有代表性的脂肪酸锌皂类加工助剂对天然橡胶(NR)性能的影响, 以期为同行提供借鉴经验。

1 实验

1.1 主要原材料

棕榈油脂肪酸锌、椰子油脂肪酸锌和牛羊油脂肪酸锌, 实验室自制。

1.2 主要设备与仪器

X(S)M-1.5×(0-100)型密炼机和XK-160型开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; GC-2010型气相色谱仪, 日本岛津株式会社产品; 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, 美国英斯特朗公司产品; GT-7017-M型热老化箱, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 试验配方

1[#]配方: NR 100, 炭黑N220 43, 白炭黑 15, 硬脂酸 2, 氧化锌-80 4.375, 防老剂RD 1, 防老剂4020 2, 硫黄 1.5, 促进剂NS 2.25, 棕榈油脂肪酸锌 2。

2[#]配方: 除棕榈油脂肪酸锌改为椰子油脂肪酸锌外, 其他组分和用量同1[#]配方。

3[#]配方: 除棕榈油脂肪酸锌改为牛羊油脂肪酸锌外, 其他组分和用量同1[#]配方。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺, 一段和二段混炼在密炼机中进行, 三段混炼在开炼机上进行。

一段密炼工艺: 生胶→炭黑、白炭黑和小料→排胶。二段密炼工艺: 一段混炼胶 $\xrightarrow{155\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。三段开炼工艺: 取500 g二段混炼胶在开炼机(辊距为4 mm)上包辊1 min, 加入硫黄和促进剂, 吃料1.5 min, 左右各割刀3次, 辊距调至最小, 打三角包4次, 辊距调至4 mm打卷4次, 下片, 停放待用。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸锌加工助剂碳链分布

脂肪酸锌加工助剂碳链分布采用气相色谱仪

作者简介: 李剑波(1975—), 男, 广西桂林人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂研发和应用工作。

进行检测,结果如表1所示。

表1 脂肪酸锌加工助剂碳链分布指数

碳链	棕榈油脂肪酸锌	椰子油脂肪酸锌	牛羊油脂肪酸锌
C ₆	0	2	0
C ₈	0	5	0
C ₁₀	0	8	0
C ₁₂	1	49	1
C ₁₄	2	20	5
C ₁₆	45	6	27
C _{16:1}	0	0	5
C ₁₈	3	3	25
C _{18:1}	38	4	34
C _{18:2}	10	2	3
C _{18:3}	0	0	0
其他	1	1	0
合计	100	100	100

注:C_{m:n}中m为碳链的碳原子数,n为碳-碳双键数。

2.2 门尼粘度

不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的门尼粘度如表2所示。从表2可以看出,无论是二段混炼胶还是终炼胶,牛羊油脂肪酸锌胶料的门尼粘度最小,加工性能较好。这可能与脂肪酸锌的熔点有关,其中牛羊油脂肪酸锌的熔点最低,椰子油脂肪酸锌的熔点最高。

表2 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的门尼粘度

配方编号	二段混炼胶门尼粘度 [MS(1+4)100℃]	终炼胶门尼粘度 [ML(1+4)100℃]
1 [#]	56	45
2 [#]	57	46
3 [#]	54	43

2.3 硫化特性

不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的硫化特性如表3所示。从表3可以看出:无论是在151℃还是在185℃下,棕榈油脂肪酸锌和椰子油脂肪酸锌混炼胶的 F_{max} 和 F_L 相差不大,而牛羊油脂肪酸锌混炼胶的 F_{max} 和 F_L 略小;椰子油脂肪酸锌混炼胶的硫化速率较快,这是由于椰子油脂肪酸锌的锌含量相对较高,活性较大。

2.4 抗硫化返原性能

不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的抗硫化返原性能如表4所示。从表4可以看出,无论是在151℃还是在185℃下,椰子油脂肪酸锌混炼胶的抗硫化返原性能较好,这可能与脂肪酸的锌

表3 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫化仪数据(151℃)			
$F_L/(dN \cdot m)$	1.59	1.60	1.56
$F_{max}/(dN \cdot m)$	16.19	16.21	16.05
t_{s2}/min	4.2	4.2	4.1
t_{c10}/min	3.7	3.5	3.7
t_{c50}/min	5.5	4.9	5.6
t_{c90}/min	8.7	7.8	8.8
$t_{c90}-t_{c10}/min$	5.0	4.3	5.1
硫化仪数据(185℃)			
$F_L/(dN \cdot m)$	1.42	1.40	1.36
$F_{max}/(dN \cdot m)$	12.67	12.76	12.53
t_{s2}/min	0.7	0.7	0.7
t_{c10}/min	0.6	0.5	0.6
t_{c50}/min	0.9	0.8	0.9
t_{c90}/min	1.3	1.1	1.3
$t_{c90}-t_{c10}/min$	0.7	0.6	0.7

表4 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶的抗硫化返原性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
151℃时			
$F_{60}/(dN \cdot m)$	15.35	15.19	15.32
$R_{60}/\%$	5.75	4.93	5.73
185℃时			
$F_{15}/(dN \cdot m)$	10.08	9.65	9.93
$R_{15}/\%$	23.02	18.57	23.28

注: R_{60} 和 R_{15} 分别表征硫化时间为60和15 min时的硫化返原率,

$R_t = (F_{max} - F_t) / (F_{max} - F_L) \times 100\%$, F_t 为硫化时间t时的转矩。

含量和碳链长短有关,锌能够促使多硫键向单硫键或双硫键转变,脂肪酸碳链越短,相对分子质量越小,锌含量就越高,抗硫化返原性能越好。

2.5 炭黑分散性能

不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂对混炼胶炭黑分散性能的影响如表5所示。从表5可以看出,牛羊油脂肪酸锌对改善炭黑在胶料中的分散性效果较好,这与胶料的门尼粘度有关,门尼粘度越小,炭黑在胶料中的流动性越好,越容易分散。

表5 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂混炼胶炭黑分散性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
分散等级	7.99	7.43	8.31
Y值	10.00	9.78	10.00
最大粒径/ μm	21.1	29.0	18.3
颗粒面积分数/ $\%$	0.83	0.92	0.65

2.6 物理性能

不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂硫化胶的物理性能如表6所示。从表6可以看出:热老化前,3种脂肪酸锌硫化胶的拉伸性能相当;热老化后,椰子油脂肪酸锌硫化胶的拉伸性能变化率较小,说明其耐热老化性能较好。这也可能与脂肪酸中锌含量有关,锌既是一种硫化活性剂,也是一种导热剂,其含量越大,硫化胶的散热越快,耐热性能越好。

3 结论

(1) 牛羊油脂肪酸锌混炼胶的门尼粘度较小,加工性能较好。

(2) 椰子油脂肪酸锌混炼胶的硫化速率较快,硫化返原率较小,抗硫化返原性能较好。

表6 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
100%定伸应力/MPa	3.1	3.2	3.0
300%定伸应力/MPa	15.4	15.7	15.1
拉伸强度/MPa	24.9	25.0	24.5
拉断伸长率/%	449	447	451
100℃×48 h老化后			
100%定伸应力/MPa	4.0	3.9	3.8
300%定伸应力/MPa	17.5	17.7	17.3
拉伸强度/MPa	22.4	23.0	21.8
拉断伸长率/%	392	407	398

(3) 牛羊油脂肪酸锌对改善炭黑在混炼胶中的分散性能效果较好。

(4) 热老化前,3种脂肪酸锌硫化胶的拉伸性能相当;热老化后,椰子油脂肪酸锌硫化胶的拉伸性能变化率较小,耐热老化性能较好。

收稿日期:2016-02-26

Influence of Fatty Acid Zinc on the Properties of NR Compound

LI Jianbo, LI Yunfeng, GUO Qingfei, ZHANG Lin, ZHAO Hongxia, ZHANG Penglong, CUI Tingting

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

Abstract: In this study, the influence of fatty acid zinc with different carbon chain distribution on the properties of NR compound was investigated. The fatty acids were from palm oil, coconut oil and tallow oil. The experimental testing results showed that the curing rate of the compound with coconut oil fatty acid zinc was high, and the compound possessed good anti-reversion properties and heat aging resistance. The Mooney viscosity of the compound containing tallow oil fatty acid zinc was low, and the processing properties and carbon black dispersion were better.

Key words: processing aid; fatty acid zinc; carbon chain distribution; NR; curing characteristics; anti-reversion property

横滨橡胶提高大型高性能乘用车轮胎产能

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

日本横滨橡胶公司计划投资37亿日元,将其位于日本新城(Shinshiro)工厂的大型高性能乘用车轮胎[直径457.2 mm(18英寸)以上]的产能提高20%。新生产线从2016年5月开始建设,预计于2017年6月投产,到2018年4月达到满负荷运行。

由于大型轮胎可提供卓越的车辆操控性能

和时尚外观,世界领先的汽车生产商均优先选用大型轮胎作为运动型豪华轿车和SUV车的原配轮胎。世界替换轮胎市场对大型高性能乘用车轮胎的需求量也日益增大。

横滨橡胶已开发出多种大型乘用车轮胎,其利润率较高,市场需求快速增长。新城工厂的乘用车轮胎生产能力在横滨橡胶的工厂中排在第1位。

(鲁迪)

欢迎参加第10期全国轮胎配方设计技术高级培训班