

复合环保塑解剂STRA86的作用机理及其在天然橡胶中的应用

赵新远, 田 旭

(山东斯迈尔化工科技有限公司, 山东 菏泽 274400)

摘要:介绍复合环保塑解剂STRA86的作用机理及其在天然橡胶中的应用。复合环保塑解剂STRA86受热和氧作用分解产生含硫自由基, 引发和促进橡胶分子链断裂, 同时含硫自由基作为自由基受体与橡胶分子链断裂产生的自由基结合, 可以达到快速降低胶料相对分子质量、提高塑解效果的目的。在天然橡胶中加入复合环保塑解剂STRA86, 不仅可以提高塑炼效率、降低混炼阶段的能源消耗和混炼成本, 而且可以明显改善胶料的加工性能。

关键词:复合塑解剂; 作用机理; 加工性能; 环保

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2022)04-0183-03

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.04.0183



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶塑解剂是橡胶加工过程中的辅助材料, 分为物理塑解剂、化学塑解剂和复合塑解剂3种^[1]。物理塑解剂以皂类为主, 化学塑解剂以五氯硫酚、2,2-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD)及其衍生物为主^[2]。五氯硫酚类塑解剂是塑解效果优良的通用型化学塑解剂, 因其具有一定的致癌性, 在欧盟REACH法规中被明确列为淘汰产品, 在欧美已经禁止使用。而DBD及其衍生物具有气味小、无毒、活性高等特点, 使用量逐步增大。

复合塑解剂是在物理塑解剂和化学塑解剂的基础上发展起来的塑解剂, 兼有物理和化学塑解剂的性能, 应用更有针对性。我公司与某高校联合开发的复合环保塑解剂STRA86是以DBD为主要成分的复合塑解剂^[3], 无毒无污染, 其在橡胶塑炼过程中塑解效果好, 可以提高橡胶塑炼效率, 还可以降低橡胶塑炼初始温度, 对橡胶制品的耐老化性能没有影响, 是替代五氯硫酚类塑解剂的主要产品之一。复合环保塑解剂STRA86为颗粒状,

与传统粉末状塑解剂相比, 颗粒状复合环保塑解剂STRA86在使用和工作环境方面有很大的改善, 具有无粉尘和便于计量的特点。

本文主要介绍复合环保塑解剂STRA86的作用机理及其在天然橡胶(NR)中的应用。

1 复合环保塑解剂STRA86的作用机理

复合环保塑解剂STRA86的作用机理如图1所示。

复合环保塑解剂STRA86的主要成分DBD在热和氧的作用下分解产生含硫自由基, 一方面夺

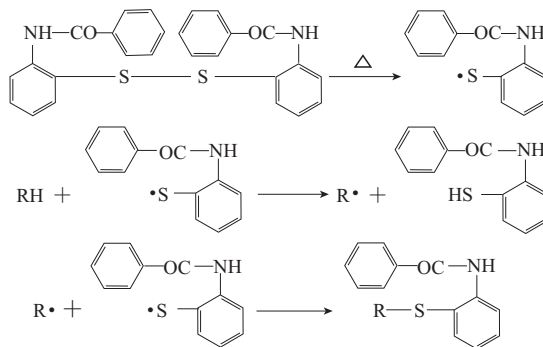


图1 复合环保塑解剂STRA86的作用机理示意

作者简介:赵新远(1973—), 男, 山东曹县人, 山东斯迈尔化工科技有限公司工程师, 主要从事橡胶助剂合成与应用研究工作。

E-mail: zxy0457@126.com

取橡胶大分子链中的氢原子,有效引发和促进橡胶分子链断裂,另一方面含硫自由基作为自由基接受体与橡胶大分子断链产生的自由基结合使其丧失活性,不再重新聚合形成大分子,可以显著加速塑炼过程,达到降低胶料相对分子质量、提高塑解效果的目的,从而改善胶料的加工性能。

2 复合环保塑解剂STRA86在NR中的应用

2.1 主要原材料

复合环保塑解剂STRA86,山东斯递尔化工科技有限公司产品;NR和其他材料均为橡胶工业常用材料。

2.2 基本配方

NR 100,炭黑 51,塑解剂STRA86 3,氧化锌 5,防老剂 2.6,促进剂 2.8,其他 10。

2.3 试样制备

密炼机转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,投入NR和塑解剂STRA86进行塑炼,8 min后加入氧化锌和防老剂等小料,再分批加入炭黑,混炼均匀后加入促进剂等,薄通6次后出片,停放16 h。硫化条件为 $168\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 理化性能

复合环保塑解剂STRA86的理化性能见表1。

表1 复合环保塑解剂STRA86的理化性能

项 目	实测结果	企业标准
外观	浅绿色颗粒	浅绿色颗粒
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	61.5	55.0~65.0
加热减量($50\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$)/%	0.16	≤ 0.50
灰分质量分数/%	0.20	≤ 0.50

从表1可以看出,复合环保塑解剂STRA86的各项理化性能均符合指标要求。

3.2 复合环保塑解剂STRA86对NR塑解效果的影响

塑解剂的塑解效果可以通过胶料门尼粘度变化来体现,在相同工艺条件下,胶料门尼粘度降幅越大,塑解剂的塑解效果越好。

复合环保塑解剂STRA86使用前后塑炼胶门尼粘度的对比如表2所示。

从表2可以看出,使用复合环保塑解剂STRA86

表2 复合环保塑解剂STRA86使用前后塑炼胶门尼粘度的对比

门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	未使用塑解剂	使用塑解剂
停放24 h	84	68
停放72 h	86	69
变化率/%	2.4	1.5

后,胶料门尼粘度明显降低,说明复合环保塑解剂STRA86可以提高NR的塑炼效率。随着停放时间延长,门尼粘度有再度增大的趋势,使用复合环保塑解剂STRA86的胶料门尼粘度变化率较小,表明复合环保塑解剂STRA86可以有效地封闭和保护在塑炼过程中橡胶分子链断裂生成的自由基,使其丧失活性,不再重新聚合形成大分子,因此可以减小橡胶弹性复原,提高橡胶塑性的稳定性。

3.3 复合环保塑解剂STRA86对胶料加工性能的影响

化学塑解剂一般对使用温度有一定要求,由于其用量小且难以分散均匀,会造成胶料塑性不均匀,而复合环保塑解剂STRA86可以克服分散不均匀的缺点。胶料门尼粘度是粘性分量和弹性分量的复合,门尼粘度相同的胶料,弹性分量和粘性分量可以不同。胶料混炼的困难直接与弹性分量有关,而挤出等加工性能直接与粘性分量有关,粘性分量可以通过门尼松弛来表征^[4]。

复合环保塑解剂STRA86使用前后塑炼胶门尼松弛数据如表3所示。

表3 复合环保塑解剂STRA86使用前后塑炼胶门尼松弛数据

项 目	未使用塑解剂	使用塑解剂
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	82	65
门尼松弛常数	70.5	55.7
门尼应力松弛率	0.36	0.58
门尼松弛时间 t_{80}/s	42	12

门尼应力松弛率越大,塑炼胶的门尼松弛越快,胶料的加工性能越好^[5]。从表3可以看出,与未使用塑解剂相比,使用复合环保塑解剂STRA86的塑炼胶门尼应力松弛率增大, t_{80} 缩短,加工性能明显改善,可以降低混炼阶段的能耗。

3.4 复合环保塑解剂STRA86对胶料性能的影响

复合环保塑解剂STRA86使用前后胶料的硫化特性和物理性能分别如表4和5所示。

表4 混炼胶的硫化特性

项 目	未使用塑解剂	使用塑解剂
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	41	39
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	27.50	30.39
硫化仪数据(150 ℃)		
F_L /(dN · m)	0.98	0.86
F_{max} /(dN · m)	18.60	15.33
t_{10} /min	4.01	4.14
t_{90} /min	8.55	8.45
$t_{90}-t_{10}$ /min	4.54	4.31

表5 硫化胶的物理性能

项 目	未使用塑解剂	使用塑解剂
邵尔A型硬度/度	68	69
100%定伸应力/MPa	3.2	3.2
200%定伸应力/MPa	7.8	7.6
拉伸强度/MPa	29.6	30.2
拉伸伸长率/%	462	475
回弹值/%	18.2	18.0
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	71	70
压缩疲劳性能		
底部温升/℃	15.6	15.5
永久变形/%	2.5	2.5

从表4和5可以看出:与未使用塑解剂相比,使用复合环保塑解剂STRA86后,混炼胶门尼粘度降低,焦烧时间延长,表明使用复合环保塑解剂

STRA86的胶料有很好的塑炼效果和加工安全性;使用复合环保塑解剂STRA86对硫化胶的拉伸性能和耐压缩疲劳性能均没有明显影响,说明其具备加工助剂的基本特性要求。

4 结论

在NR中加入复合环保塑解剂STRA86,不仅可以提高塑炼效率、降低混炼阶段的能源消耗和混炼成本,而且可以明显改善胶料的加工性能。

参考文献:

[1] 张永菲,蒋秀燕,林怡,等. 橡胶塑解剂的分类及应用研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2018,47(4):124-126.
[2] 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.
[3] 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):45-47.
[4] 朱连超,吴来春,李世强. 门尼应力松弛测试在天然橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(5):308-312.
[5] 杜孟成,李卉,李云峰. 环保型塑解剂A86在天然橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(12):742-745.

收稿日期:2021-10-12

Action Mechanism of Complex Environmentally Friendly Peptizer
STRA86 and Its Application in Natural Rubber

ZHAO Xinyuan, TIAN Xu

(Shandong Stair Chemical and Technology Co., Ltd, Heze 274400, China)

Abstract: The action mechanism of the complex environmentally friendly peptizer STRA86 and its application in natural rubber were introduced. STRA86 was decomposed under the action of heat and oxygen to produce sulfur-containing free radicals, which could initiate and promote the breaking of rubber molecular chains. At the same time, sulfur-containing free radicals as free radical receptors which could combine with the free radicals generated by the breaking of rubber molecular chains, thereby quickly reducing the relative molecular weight of rubber and improving the peptization effect. Adding STRA86 to natural rubber could not only improve the plasticization efficiency, reduce the energy consumption and mixing cost in the mixing stage, but also significantly improve the processability of the rubber compound.

Key words: complex peptizer; action mechanism; processability; environmentally friendly

欢迎参加“江昕轮胎杯”第22届中国轮胎技术研讨会
征文活动