

轮胎胶料的过氧化物硫化

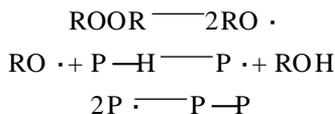
Jay B C 著 黄向前摘译 涂学忠校

虽然过氧化物作为橡胶的硫化剂已使用了很多年,但迄今为止仍未在轮胎工业中获得普遍的应用。尽管目前已有大量比50年前敏感性较高的过氧化物危害小得多的工业化产品,但人们仍拒绝在轮胎中使用过氧化物,其主要原因可能是出于对加工安全性方面的考虑,考虑的其它因素关系到过氧化物的游离基硫化反应机理以及其交联键结构。过氧化物硫化胶料的焦烧时间比硫磺硫化胶料要短一些,而且其耐磨以及抗割口增长性能也较差。

本文首先评述胶料的过氧化物交联,然后介绍几个用过氧化物硫化的典型轮胎用胶料配方。

1 过氧化物硫化机理

过氧化物硫化由3步简单反应组成



第1步为过氧化物分子均裂,产生两个烷氧自由基;第2步为烷氧自由基从聚合物链上夺取一个氢原子;第3步为相邻聚合物链上的两个自由基偶合,从而形成碳-碳交联键。

尽管总的交联反应是双分子的(过氧化物分子和聚合物分子链),但是该反应仍属于动力学一级反应,即反应程度只取决于过氧化物的浓度。

每个聚合物分子上都有大量可被夺取的氢原子,夺走一个氢原子形成自由基,不会明显改变可被夺取的氢原子的浓度,因此用可被夺取的氢原子表征的聚合物分子浓度不会

因损失一个氢原子而显著变化,这就意味着聚合物浓度并不是交联反应动力学的影响因素。因而最终胶料的交联密度,即硫化程度只与胶料中过氧化物的初始浓度成正比。

交联速率是过氧化物分子发生均裂所需能量的函数。均裂反应是决定反应速度的步骤。反应中的能量输入与胶料在特定硫化温度下的时间直接相关。过氧化物分子在某一温度下的均裂速率常表示为半衰期,即从任一瞬间开始,现存过氧化物有一半发生分解所需的时间。

过氧化物交联时其半衰期的基本公式为

$$\text{过氧化物分解分数} = 1 - (1/2)^n$$

式中 n 为加热过程中经历的半衰期数。

经过简单的计算,可显示出(见图1),经过5个半衰期后,有大约97%的过氧化物分解了;而要达到99%以上的过氧化物分解,起码要经过7个半衰期。

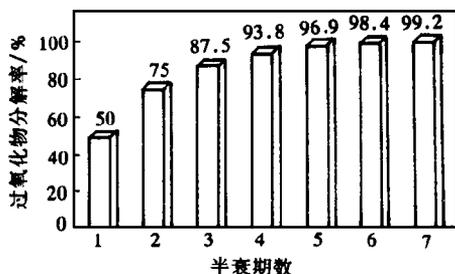


图1 过氧化物分解率与半衰期的关系

硫化温度和半衰期对过氧化物硫化速率的影响见图2。

从图2可以看出两种不同过氧化物(称为D和V)在不同温度下的硫化速率。实验中,通过调整用量使它们的过氧基团保持在相当的水平。由于过氧化物D的半衰期比过

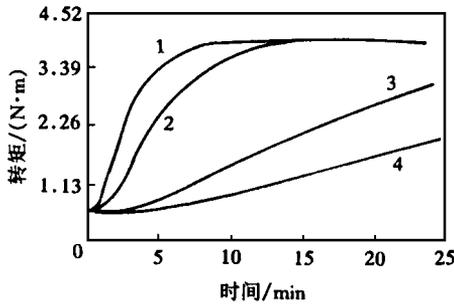


图 2 硫化温度和半衰期对过氧化物硫化速率的影响

1—过氧化物 D, 硫化温度为 182 ; 2—过氧化物 V, 硫化温度为 182 ; 3—过氧化物 D, 硫化温度为 160 ; 4—过氧化物 V, 硫化温度为 160

氧化物 V 短, 因此在相同时间和温度下, 就有更多过氧化物 D 发生分解。

硫化温度对硫化速率也有明显影响。另外, 值得注意的是这两种过氧化物在 160 和 182 下硫化速率的差异。

2 胶料中其它组分的影响

尽管过氧化物是按照动力学一级反应发生分解, 但这并不足以说明硫化胶的硫化程度就和预期的一样。实际上过氧化物自由基是十分活泼的, 而且胶料中其它配合剂对硫化程度也有很大影响。如果混炼胶料呈酸性, 那么就会有一部分过氧化物发生异裂。也就是说, 过氧化物分子开始会分解为一个烷基自由基和一个氢过氧自由基, 这就达不到过氧化物预期的硫化水平。

例如, 将含有未处理酸性陶土和石蜡油的胶料与含有经处理陶土和石蜡油的胶料的硫化曲线进行对比(其中陶土采用较大的用量, 以更明显地显示其影响), 结果见图 3。

从图 3 可以看出, 加入经处理的非酸性陶土的胶料可正常硫化, 而加入酸性陶土的胶料根本就不硫化。

另外, 胶料中容易产生氢原子的配合剂也会降低胶料的硫化程度, 因为这些配合剂产生的氢原子会和聚合物的氢原子竞争。例如, 芳烃油中含有亚苧基氢, 它很容易被烷氧

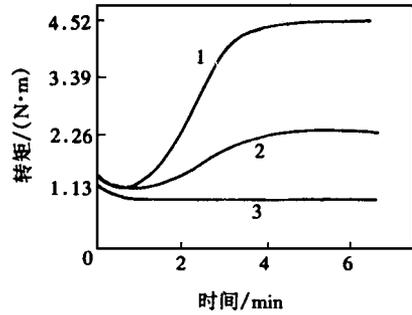


图 3 配方组分对过氧化物硫化的影响

1—处理陶土与石蜡油; 2—处理陶土与芳烃油; 3—未处理陶土与石蜡油。陶土用量为 110 份; 油的用量为 20 份

自由基吸引, 这样, 由于所产生的新自由基不在高聚物链上, 因此使得胶料的交联密度比预计的要低。

为了便于说明这一点, 对分别加入石蜡油和芳烃油胶料(两种胶料均添加了经处理的陶土)的硫化曲线进行了对比分析(结果见图 3)。发现加入芳烃油胶料的硫化程度明显降低。

可见, 过氧化物对胶料中的某些配合剂非常敏感, 而且实验中发现过氧化物硫化胶的屈挠性能也不如硫黄硫化胶料。

未做调整的过氧化物硫化的焦烧时间比硫黄硫化的要短。真正的防焦剂是在交联路径上引入一个可控制硫化速率的连串反应, 但这种方法对过氧化物并不奏效。然而过氧化物硫化的焦烧时间可以通过除去开始产生的烷氧自由基而延长, 因为这样可延缓交联反应。

在胶料中加入自由基消除剂可以达到这一目的。例如, 如图 4 所示, 在胶料中加入 0.75 份对苯醌(当然其它 1% 酚类自由基消除剂也有同样功效), 一开始产生的烷基自由基会与消除剂反应而并不会发生交联, 直到消除剂被消耗尽了, 交联反应才开始进行。由于这种方法是除去硫化体系的部分烷基自由基, 因而会降低最终的硫化性能。为了补偿, 将过氧化物的实际用量提高 10%, 这样

可在将焦烧时间(t_3)从 11 min 延长到 20 min 的同时,保持了硫化性能。如后面就要讨论到的,加入多功能活性助剂也可保持硫化性能。

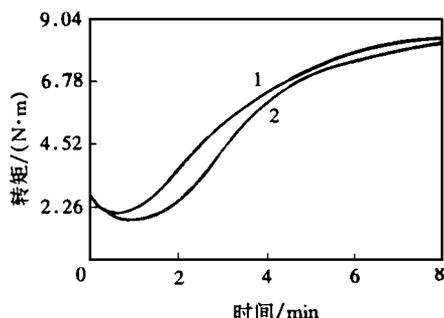


图4 自由基消除剂对过氧化物硫化焦烧时间的影响

1—过氧化物为4份;2—过氧化物为4.45份,对苯醌为0.75份

过氧化物硫化有一个硫黄硫化所不具备的特点,即加入多功能活性助剂可改善胶料的硫化性能,如:

- (1) 提高定伸应力、硬度,降低扯断伸长率;
- (2) 降低压缩永久变形;
- (3) 降低门尼粘度;
- (4) 缩短焦烧时间。

这些性能的提高可能有两种机理:第一是这些助剂分子直接聚合化,与交联聚合物形成互穿网络;第二种可能是通过聚合物自由基将活性助剂接枝到聚合物链上。两种机理都可同样地改善胶料的硫化性能。

3 过氧化物和硫黄硫化交联键的对比

过氧化物和硫黄硫化胶性能的差别与其交联键的特性有关。过氧化物硫化并不将外界成分引入到交联聚合物结构中,可保持聚合物固有的稳定性。过氧化物交联是两个聚合物链通过碳-碳键直接交联,而硫黄硫化产生的是多硫键。

碳-碳键非常牢固,因此硫化胶有很低的压缩永久变形和优异的耐热性能,而多硫键

有很好的屈挠性和高温下的可逆性,这就为其硫化胶提供了较好的抗撕裂性能和耐磨性能。

4 典型过氧化物硫化轮胎配方

这一研究的目的是为了表明用过氧化物可以成功地硫化典型的轮胎胶料。这些胶料配方并未因为要获得较好的性能而进行优化,只是单纯的将硫黄硫化助剂更换为过氧化物。在一些情况下,还考察了同时含有过氧化物和硫黄的胶料。进行试验的胶料如下:

- (1) 炭黑补强的乳聚丁苯橡胶(E-SBR)胎面胶;
- (2) 白炭黑补强的高乙烯基质量分数的溶聚丁苯橡胶(S-SBR)胎面胶;
- (3) NR/BR 胎体胶料;
- (4) 试验用 EPDM/NR/BR 胎侧胶料。

在过氧化物硫化胶料配方中,用环烷油替代了芳烃油,用三甲基二氢化喹啉(TMQ)作为稳定剂,因为 TMQ 能为胶料提供良好的抗老化性能,而对硫化性能影响最小。本研究未考察防焦剂(自由基消除剂)和活性助剂,也未对混炼胶配方进行优化。

4.1 炭黑补强的胎面胶

炭黑补强 E-SBR 胎面胶的配方、性能及硫化曲线见表 1 和图 5。

用 2 份过氧化物交联剂 Vul-Cup 40 KE 替代硫黄硫化体系,而且用环烷油替代芳烃油,以尽量提高过氧化物的效率。

在硫化过程中,过氧化物硫化胶料无类似硫黄硫化时的硫化返原现象。两种硫化体系硫化胶老化前的物理性能相近,而用过氧化物硫化的胶料热老化性能和压缩永久变形都有所改善。

但是与硫黄硫化胶料相比,过氧化物硫化胶的抗撕裂性能和抗焦烧性能较差。加入自由基消除剂可以延长过氧化物硫化胶料的焦烧时间。

表 1 SBR胎面胶过氧化物与硫黄硫化性能对比

项 目	硫黄硫化	过氧化物硫化
组分用量/份		
SBR1500	100	100
炭黑 N234	50	50
芳烃油	12	0
环烷油	0	12
防老剂 PPDA	1	0
防老剂 TMQ	0	1
硬脂酸	2	0
石蜡	1	1
氧化锌	3	3
促进剂 NS	1	0
促进剂 DPG	0.4	0
硫黄	1.8	0
交联剂 Vul-Cup 40 KE [*]	0	2
硫化仪数据(177)		
M/(N·m)	5.7	6.2
t ₅₂	2.75	1.40
t ₉₀	6.4	9.2
门尼焦烧 t ₃		
121	70	59
135	28	13
硫化胶性能(硫化条件:177 ×10 min)		
300%定伸应力/MPa	10.8	10.8
拉伸强度/MPa	26.1	21.1
硬度/度	64	59
扯断伸长率/%	560	500
C型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61.2	47.2
疲劳寿命/万次	186	215
压缩永久变形(70 h)/%		
125	65	30
150	80	45
125 ×7 d 老化后		
300%定伸应力/MPa	—	14.4
拉伸强度/MPa	8.0	14.4
硬度/度	87	74
扯断伸长率/%	50	300

注: * Hercules 公司产品。

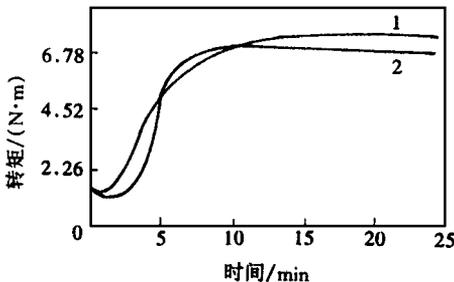


图 5 SBR胎面胶不同硫化体系硫化曲线对比
1—过氧化物硫化;2—硫黄硫化

4.2 白炭黑补强胎面胶

对白炭黑补强的高乙烯基质量分数的SBR和BR胶料采用硫黄硫化与过氧化物/硫黄混合物硫化进行了对比,结果见表2和图6。

表 2 白炭黑补强 S-SBR/BR胎面胶硫黄硫化与混合物硫化的性能对比

项 目	硫黄硫化	混合硫化体系
组分用量/份		
SBR ¹⁾ (Cariflex S1215)	75	75
BR ²⁾ (Budene 1207)	25	25
白炭黑 ³⁾ (Ultrasil VN3)	75	75
偶联剂 ³⁾ (X50S)	12.8	12.8
芳烃油	25	0
环烷油	0	25
硬脂酸	2	0
石蜡	1.5	1.5
防老剂 ²⁾ (Wingstay 100)	2	0
防老剂 TMQ	0	2
促进剂 NS	1.70	0.43
促进剂 DPG	2	0.5
硫黄	1.4	0.35
交联剂 Vul-Cup 40 KE	0	1.5
硫化仪数据(177)		
M/(N·m)	7.0	5.9
t ₅₂	1.9	1.5
t ₉₀	5.5	15.5
门尼焦烧 t ₃ (135)	11.5	10.6
硫化胶性能(硫化条件:177 ×20 min)		
300%定伸应力/MPa	14.6	16.1
拉伸强度/MPa	18.9	16.8
硬度/度	66	64
扯断伸长率/%	360	310
C型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	60	46
疲劳寿命/万次	20.8	5.1
压缩永久变形(70 h, 125)/ %	71	50
125 ×3 d 老化后		
拉伸强度/MPa	9.6	9.9
硬度/度	81	76
扯断伸长率/%	100	140

注:1)壳牌化学公司产品;2)固特异轮胎橡胶公司产品;3)德国萨公司产品。

混合硫化体系中硫黄的用量为对比硫黄硫化体系中硫黄用量的 25%,交联剂 Vul-Cup 40 KE的用量为 1.5份。对比胶料中的

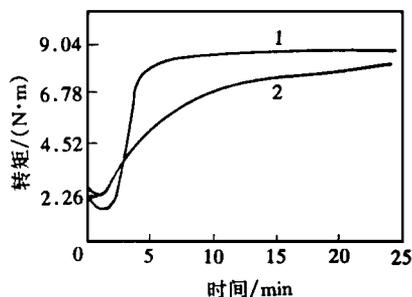


图6 S-SBR/BR胎面胶不同硫化体系硫化曲线对比

1—硫磺硫化体系;2—混合硫化体系

芳烃油用环烷油替代,胶料中不使用硬脂酸,胺类防老剂也换为防老剂TMQ。

用混合硫化体系制备的胶料在177℃下硫化24h,硬度递增仍然十分明显,而硫磺硫化胶料则无此现象。这种硬度递增并非意外,因为S-SBR的乙烯基官能团有极强的反应活性,并且能通过自由基引发的反应迅速进行交联。例如,高乙烯基质量分数的BR在过氧化物硫化中作为活性助剂。还发现未另加交联剂的原配方也表现出硬度递增的现象。

老化前两种胶料的物理性能相近,但用混合硫化体系硫化的胶料在125℃下老化后的性能较好。和预想一样,压缩永久变形减小,但疲劳性能、焦烧时间和撕裂强度变差。由于乙烯基自由基引发的高反应活性,这种高乙烯基胶料的交联值得进行进一步研究。

4.3 胎体胶

对过氧化物和硫磺硫化在NR/BR胎体胶中的作用进行了对比,结果见表3和图7。

硫磺和促进剂被2份交联剂Vul-Cup 40 KE替代。硫磺硫化在160℃下进行,过氧化物的硫化在177℃下进行,以最大限度地发挥过氧化物交联剂的作用。

硫化时,过氧化物硫化体系未出现硫化返原现象,而用硫磺硫化的胶料在160℃下硫化时表现出明显的硫化返原现象。过氧化物硫化胶料的压缩永久变形显著减小。如所预料,过氧化物硫化胶料的焦烧时间较短。

表3 NR/BR胎体胶过氧化物与硫磺硫化的性能对比

项 目	硫磺硫化	过氧化物硫化
组分用量/份		
NR SMR20	70	70
BR1220	30	30
炭黑 N660	50	50
环烷油	8	8
防老剂	1	1
硬脂酸	1	1
酚醛树脂	3	3
氧化锌	3	3
促进剂 NOBS	0.8	0
硫黄	2	0
交联剂 Vul-Cup 40 KE	0	2
硫化仪数据		
温度/℃	160	177
$M/(N \cdot m)$	4.1	4.7
t_{52}	3.9	1.3
t_{90}	9.2	8.2
门尼焦烧 $t_3(135^\circ\text{C})$	17	11
硫化温度(10 min)/℃	160	177
300%定伸应力/MPa	7.1	10.8
拉伸强度/MPa	19.0	15.5
硬度/度	51	51
扯断伸长率/%	600	390
C型撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	49	47
疲劳寿命/万次	79	74
压缩永久变形(70 h, 125℃)/%	82	33
100℃×3 d老化后		
拉伸强度/MPa	6.2	2.0
硬度/度	55	41
扯断伸长率/%	200	160

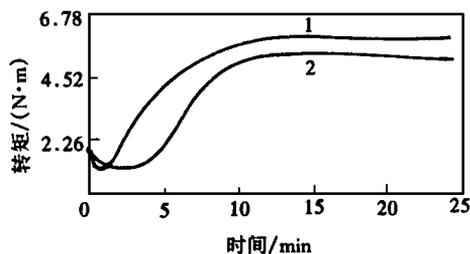


图7 NR/BR胎体胶不同硫化体系硫化曲线对比

1—过氧化物硫化体系;2—硫磺硫化体系

与其它几种实验胶料不同的是,两种体系硫化胶的拉伸和疲劳性能相似。

4.4 实验用胎侧胶

对实验用EPDM/NR/BR胎侧胶采用过

氧化物/硫黄混合硫化体系和标准硫黄硫化体系硫化进行了比较,结果见表 4 和图 8。

在混合硫化体系胶料中,减小硫黄及硫

表 4 EPDM/ NR/ BR 胎侧胶混合体系硫化与硫黄硫化的性能对比

项 目	硫黄硫化	混合硫化体系
组分用量/份		
EPDM	30	30
BR1203	20	20
NR	50	50
炭黑 N330	50	50
环烷油	20	20
硬脂酸	2	2
氧化锌	3	3
促进剂 CBS	1	0.75
硫黄	1.75	0.50
交联剂 Vul-Cup 40 KE	0	1.5
硫化仪数据(182)		
$M/(N \cdot m)$	7.0	5.9
t_{92}	1.9	1.5
t_{90}	5.5	15.5
硫化时间(182)/min	5.0	7.5
300%定伸应力/MPa	7.7	8.5
拉伸强度/MPa	15.4	17.7
硬度/度	59	54
扯断伸长率/%	510	500
C型撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	40	46
疲劳寿命/万次	12.8	37.4
压缩永久变形(70 h, 100)/ %	51	30
100 \times 3 d 老化后		
300%定伸应力/MPa	—	6.4
拉伸强度/MPa	7.5	10.7
硬度/度	63	51
扯断伸长率/%	250	440

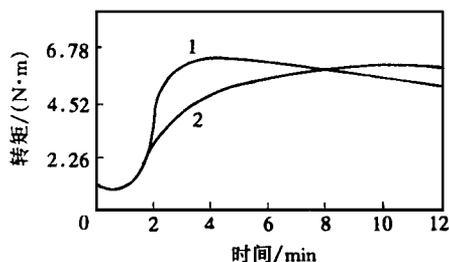


图 8 EPDM/ NR/ BR 胎侧胶不同硫化体系硫化曲线对比

1—硫黄硫化体系;2—混合硫化体系

黄硫化助剂的用量,并加入 2 份交联剂 Vul-Cup 40 KE。

混合硫化体系胶料未出现硫化返原现象,而硫黄硫化胶料硫化返原现象显著,两配方硫化胶初始性能基本相同,然而 100 老化 3 d 后,混合硫化体系硫化胶的性能保持率明显较高。而且如所预料,混合硫化体系胶料的压缩永久变形明显较低。

混合硫化体系硫化胶料无论是老化前还是老化后,其疲劳性能都比硫黄硫化胶料显著提高,但焦烧时间较短。没有考察加入自由基消除剂的胶料。

5 优化

如上所述,本研究中的配方均未经过优化。在对过氧化物硫化轮胎胶料的进一步研究中,建议重点放在过氧化物、消除自由基的防老剂和活性助剂的用量和协调性上。

自由基消除剂和活性助剂也许是达到胶料物理和加工性能平衡所需的助剂,过氧化物/硫黄混合硫化体系也许是可用的,但同样要经过检验。

6 结语

典型轮胎胶料可用过氧化物成功地进行硫化,但是为了最大限度地发挥过氧化物的作用,配方中其它成分要经过一定的挑选以免干扰交联反应。过氧化物硫化胶的特点反映在轮胎胶料最终的使用性能上。

过氧化物硫化可避免硫化返原,从而使胶料可以采用高温硫化以提高劳动生产率。

过氧化物硫化胶优异的耐老化性能十分适合高里程轮胎的需要。

降低压缩永久变形可改善轮胎行驶性能。如果要开发轮胎可用的过氧化物硫化胶料,轮胎工业必须进行这方面的研究。只有十分熟悉轮胎配方和生产的人才能做到同时优化轮胎所需的最终使用性能和加工性能。

译自美国“ITEC'96”论文集,P101~106