

NR 硫化返原动力学及主要抗硫化返原助剂

周宏斌

(桦林集团有限责任公司,黑龙江 牡丹江 157032)

摘要:对硫化返原的动力学、抗硫化返原助剂的作用机理、不同抗硫化返原助剂在不同的配合体系中的用量及对硫化胶性能的影响进行评述。对于抗硫化返原助剂,在半有效硫化体系中 Si69 抗返原性最好,在传统硫化体系中 HVA-2 最好。实际应用时不同的配方应采用相应的抗硫化返原剂。

关键词:NR;硫化返原;抗硫化返原助剂;硫化返原动力学

中图分类号:TQ330.1+3 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8171(2000)04-0195-04

NR 以其较好的物理性能、自粘性及较完善的综合性能而被广泛地应用于橡胶制品,在轮胎尤其载重子午线轮胎中用量较大。然而, NR 有抗硫化返原性较差的缺点。本文对 NR 硫化返原动力学及主要抗硫化返原助剂进行综合评述。

1 硫化返原的概念及其破坏性

通常,当硫化温度过高、硫化时间过长或硫化胶经无氧老化时,正硫化后出现硫化曲线下降的现象称作硫化返原。对于 NR,硫化返原现象表现为拉伸强度、定伸应力和硬度降低,扯断伸长率增大,出现发粘现象。

许多胶料(如越野轮胎、载重轮胎、公共汽车轮胎、赛车轮胎和航空轮胎的胶料)在使用过程中的生热足以导致交联网络降解,该过程是自发过程,因为返原降低了定伸应力,反过来又加速了热的生成,以致引起产品早期损坏或使用寿命缩短^[1],而且硫化返原可导致橡胶制品(特别是厚制品)内部和表面性能不均一,因而限制了硫化温度的提高及产品的使用性能^[2]。

2 硫化返原动力学

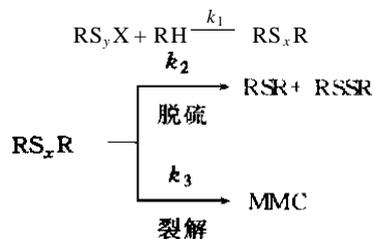
在很早以前就已经有人对硫化返原过程的

动力学进行研究。Eckelmann^[3]和 Davies^[4]曾提出简单的返原动力学模型。Loo^[5]和 Marri-son 等^[6]对 NR 硫化返原过程中的化学反应作了详细的研究。李咏今^[7]运用阿累尼乌斯定律建立了返原现象的硫化曲线数学模型:

$$y(P) = A \exp[-K_1(t - t_0)] + B + K_2(t - t_0)$$

式中, t_0 为诱导时间; A 和 B 为常数; K_1 为交联反应速度常数; K_2 为老化反应速度常数。

龚蓬等^[2]对返原动力学作了较深入的研究,他依据反应式



(式中, k_1, k_2, k_3 分别为各反应的速率常数; x 为化学当量因数, MMC 为改性后的主链。)并假设各反应为一级反应,导出了交联密度动力学方程:

$$[V_u]_t = \frac{k_2 C}{k_2 + k_3} + \frac{(k_1 - k_2) C}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_3 C e^{-(k_2 + k_3) t}}{(k_2 + k_3)(k_2 + k_3 - k_1)}$$

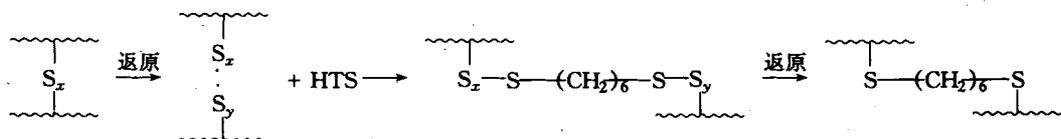
式中, $[V_u]_t$ 为交联密度; C 为可转化为多硫交联键的多硫侧基的初始浓度。

依据此动力学模型所得到的不同硫化温度下的模拟硫化曲线与实际硫化曲线基本相吻合。

3 抗硫化返原助剂的作用机理及应用

橡胶硫化制品(特别是NR制品)在使用过程中会出现返原现象,因而人们不断地努力探索如何提高NR的抗硫化返原性。

解决NR抗硫化返原的方法较多,如采用有效硫化体系、半有效硫化体系等。有效硫化体系部分采用硫给予体、全部替代硫黄和采用大比例的促进剂/硫黄配比,该体系硫化出来的硫化胶大部分是单硫键和双硫键,而且主链改性极小。采用有效硫化体系可以得到优良的抗硫化返原和耐氧化性,但耐疲劳性差。半有效



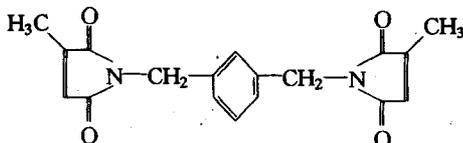
硫化返原时,杂合交联键转换成两侧各有一个硫原子的六亚甲基基团,这样使得聚合物链之间比一个硫原子连接时具有更好的弹性,同时能够提高胶料在动态条件下的耐屈挠性能。

3.2 HVA-2

HVA-2是美国杜邦公司产品,化学名称为N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺,它的作用机理与Duralink HTS相似^[8]。在传统硫化体系中,HVA-2的抗硫化返原性最好。

3.3 Perkalink 900

Perkalink 900是Flexsys公司产品,化学名称为1,3-(柠康亚胺甲基)苯,其结构式为:

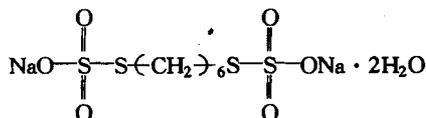


它的作用机理与其它抗返原剂不同,其化学结构使其能够通过经典的Diels-Alder反应机理与胶料在返原过程生成的二烯/三烯反应,产生新的具有热稳定性的柔性碳-碳交联键以替代或“补偿”在硫化返原过程中被破坏的硫黄交联

键,通过采用介于中间值的促进剂/硫黄配比或用硫给予体部分替代硫黄。与普通硫化体系比较,半有效硫化体系更耐返原、耐热氧化;与有效硫化体系比较,耐疲劳性好。目前,人们对抗硫化返原问题研究较多的是在胶料中加入抗硫化返原助剂,如Duralink HTS, Perkalink 900, HVA-2和Si69等。

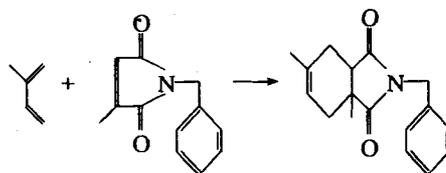
3.1 Duralink HTS

Duralink HTS是美国孟山都公司产品,化学名称为二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐,结构为:



它的作用机理^[8,9]为:

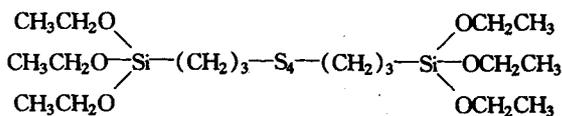
键,这种结构可以保持交联密度和物理性能稳定^[9]。反应如下:



二烯 亲双烯体

3.4 Si69

Si69的化学名称为双-(γ-三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物,结构式为:



其作用机理为:Si69在制品使用过程中可分解出硫,这些硫可以插到多硫交联键中,使得改性的主链又能接合起来,这就是Si69与硫黄和促进剂一起形成所谓的“平衡硫化体系”^[10]。

许多人对这几种抗硫化返原助剂进行了应用对比实验。张祥福等^[8,10]通过试验证明,在传统硫化体系中,Duralink HTS,HVA-2和Si69都可提高NR的抗硫化返原性,以HVA-2

最好 ,Duralink HTS 次之 ,Si69 最差 ;在半有效硫化体系中 ,Si69 最好 ,Duralink HTS 次之 ,HVA-2 最差。原因是采用传统硫化体系时 ,多硫交联键比例较大 ,在返原过程中主链改性及转变为单、双硫键的速度较快 ,而 Si69 的分解速度较慢 ,两者无法匹配 ,因此其抗硫化返原效果差 ;而采用半有效硫化体系时 ,多硫交联键的数量少 ,分解速度较慢 ,与 Si69 的分解速度相匹配 ,因此抗硫化返原效果较好。

Datta R N 等^[9]提供了 Duralink HTS 和 Perkalink 900 推荐用量及性能表现 (见表 1,2 和 3)。由表 1 和 2 可以看出 ,依据不同硫化体系 ,要对抗硫化返原剂用量作相应调整。由表 3 可以看出 ,加抗硫化返原助剂后的效果远优于半有效硫化体系 ,同时也提高了硫化胶的其它性能。

由于 Duralink HTS 在聚合物网络中接上的是较长的碳-碳链 ,因而不但具有抗硫化返原的作用 ,而且还有耐疲劳的作用。

文献^[11]报道 ,在子午线轮胎钢丝帘布胶中应用 Duralink HTS ,同时减小硫磺和钴盐用量 ,可在热空气、盐水和蒸汽老化后的粘合强度保持率有所提高。Hasan M^[12]对镀铜钢丝粘合胶中应用 Duralink HTS 进行了较全面的试验 ,发现硼酰化钴和 Duralink HTS 并用胶料的

表 1 Duralink HTS 的推荐配方 份

组 分	改善性能类型			
	过硫	高温硫化	低生热	通用
硫磺	2.2	1.0	1.3	1.1
促进剂	1.6	2.3	1.1	1.0
硬脂酸	2.7	0.7	2.4	1.6
Duralink HTS	1.8	1.6	3.0	2.8

表 2 Perkalink 900 的推荐配方

聚合物类型	硫化体系	Perkalink 900 用量/份
全 NR、全 IR 或 NR、 IR 的并用量大于 50 份	EV ~ SEV	0.25 ~ 0.40
	SEV ~ CV	0.50 ~ 0.75
	高硫	0.50 ~ 0.75
SBR/BR 并用	SEV ~ CV	0.25 ~ 0.40
其它不饱和聚合物如 NBR	SEV ~ CV	0.25 ~ 0.50

注:EV—有效硫化体系,SEV—半有效硫化体系,CV—普通硫化体系。

表 3 Duralink HTS 和 Perkalink 900 的性能表现

项 目	传统 配方	半有效硫 化体系	Duralink HTS	Perkalink 900
加工性能				
焦烧安全性	100		-	=
t ₉₀	100		= / -	=
抗硫化返原性				
延长硫化周期	100	+	++	+++
高温硫化	100	+	++	+++
物理性能				
定伸应力	100	=	= / -	=
拉伸强度	100		= / +	=
扯断伸长率	100	=	= / +	=
力学特性				
生热	100	+	= / +	++
抗爆破性	100	+	+	+++
耐疲劳性	100	-	+	=
抗撕裂性	100	-	+	=

疲劳寿命及无氧老化性能保持率要优于单用硼酰化钴的胶料 ;蒸汽老化后的粘合强度保持率也优于单用硼酰化钴的胶料 ;在氯化钠盐水老化中 ,只有采用促进剂 DZ 的硼酰化钴和 Duralink HTS 并用的胶料的粘合强度保持率优于单用硼酰化钴的胶料 ,而采用其它促进剂时均低于单用硼酰化钴的胶料。

人们为了使胎面胶耐磨 ,往往要加入大量的炭黑 ,或采用高结构炭黑及高比表面积炭黑 ,但这样会导致生热较大。加入 Perkalink 900 后 ,即使采用以上 3 种方法 ,胎面胶的生热也会大幅度降低 ,且 Perkalink 900 可提高胎面胶的耐磨性和抗湿滑性 ,减少滚动阻力的产生^[13]。

另外 ,有报道^[14]称 DTDM 和锌皂类化合物也有抗硫化返原的作用。

4 结语

目前 ,对 NR 抗硫化返原过程的动力学研究取得了一定的成果 ,并建立了交联密度动力学方程。研究者对抗硫化返原剂的应用进行了试验 ,发现在半有效硫化体系中 Si69 抗返原性最好 ;在传统硫化体系中 HVA-2 最好 ,尽管如此 ,不同的配方要采用相应的抗硫化返原剂。抗硫化返原剂不同 ,作用机理也不同 ,Duralink HTS 和 HVA-2 作用机理相近 ,均是在返原后的主链上连接这种较稳定、抗返原的物质 ;Perkalink 900 与主链改性生成的二烯/三烯反

应,从而起到抗硫化返原作用;Si69 主要是能够释放出硫,以“补偿”返原时断裂的多硫键。

总之,依据不同的配方,采用相应的抗硫化返原助剂及合适的用量,可以达到较好的抗硫化返原效果。

参考文献:

- [1] Datta R N. 抗硫化返原剂[J]. 杨辉林编译. 橡胶工业, 1997,44(3):146.
- [2] 龚 蓬,张祥福,张隐西. NR 硫化返原动力学研究[J]. 橡胶工业,1997,44(4):195-199.
- [3] Eckelmann W. The kinetics of vulcanization with reversion [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1967,20(6):347-348.
- [4] Davies K M. The practical consequences of vulcanizate structure change at high cure temperature[A]. Rubbercon 77, International Rubber Conference [C]. Brighton, London: Plast Rubber Inst,1977. 23(1)-23(3).
- [5] Loo C T. High temperature vulcanization of elastomer:2. Network structures in conventional sulphenamide-sulphur natural rubber vulcanization[J]. Polymer,1974,(15):357-365.
- [6] Morrison N J,Porter M. Temperature effects on the stability

- of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization [J]. Rubb. Chem. and Technol.,1984,57(1):63-85.
- [7] 李咏今. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合. 有返原现象的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业,1995,18(1):29-31.
- [8] 张祥福,张隐西,朱玉堂,等. NR 硫化返原的研究. 普通硫磺硫化体系[J]. 橡胶工业,1998,45(2):67-71.
- [9] Datta R N. 橡胶加工助剂 Duralink HTS 和 Perkalink 900 [J]. 王名东译. 橡胶工业,1998,45(1):22-25.
- [10] 张祥福,张隐西,朱玉堂,等. NR 硫化返原的研究. 半有效硫化体系[J]. 橡胶工业,1998,45(4):200-203.
- [11] 顾 勤. 后硫化稳定剂 HTS 在全钢子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,1997,17(11):665-666.
- [12] Hasan M. 用后硫化稳定剂部分替代钴盐粘合增进剂对钢丝帘线与橡胶的粘合的影响[J]. 曾泽新译. 轮胎工业,1997,17(3):168-171.
- [13] Datta R N. 用 1,3-双(柠康酰亚氨基亚甲基)苯改善胎面磨损和生热性[J]. 王进文译. 橡胶参考资料,1999,29(4):26-32.
- [14] 王名东. 用于提高 NR 抗硫化返原性能的硫化活性助剂及其作用机理[A]. 轮胎工业编辑部. 第十届全国轮胎技术研讨会论文集 [C]. 北京:轮胎工业编辑部,1998. 11-15.

收稿日期:1999-11-29

Reversion kinetics of NR and main anti-recovery agents

ZHOU Hong-bin

(Hualin Group Co.,Ltd.,Mudanjiang 157032)

Abstract: The reversion kinetics of NR, the mechanism of anti-recovery agent, the optimum levels of different anti-recovery agents in different compounding formulas and their effects on the physical properties of vulcanizates are reviewed. Among anti-recovery agents, Si69 is the best for semi-efficient curing system, and HVA-2 is the best for conventional curing system. The different compounding formulas need different corresponding anti-recovery agents.

Key words: NR; reversion; anti-recovery agent; reversion kinetics

锦湖将在华投资建第 3 家轮胎厂

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》1999 年 181 卷 12 期 17 页报道:

据报道,锦湖正计划在中国建立第 3 家轮胎厂。日前有消息报道,锦湖将把其在中国现有的 2 家工厂中的一家——天津锦湖轮胎厂卖给普利司通,普利司通将付 2 亿美元收购,该厂

每年可生产轿车轮胎 350 万条。

据报道,锦湖计划在中国一个不知名的地方再建一座年产 400 万条轮胎的工厂,该厂将生产轿车和载重车轮胎。

另据报道,锦湖无限期地推迟了在中国生产 IIR 的计划。

(涂学忠摘译)