

# 提高胶料抗硫化返原性的途径

申玉生,杨辉林,冯国强

(河南轮胎股份有限公司,河南焦作 454003)

**摘要:**介绍了国内外提高胶料抗硫化返原性的主要方法:调整生胶体系和硫化体系;添加芳香锌皂、专用抗硫化返原剂(如 Perkalink 900, MCF-MX, HV-2, HTS 及 DL-268 等)和其它助剂(如硅烷偶联剂 Si69 等)。指出添加抗硫化返原剂是提高胶料抗硫化返原性的最有效方法,它可获得最好的综合性能,并显著提高胶料的抗硫化返原性。

**关键词:**胶料;硫化返原;锌皂;抗硫化返原剂

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+5</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8171(2000)05-0259-03

硫化返原是指多硫键热降解引起交联密度下降,交联键类型分布发生变化,主链改性。硫化返原会导致硫化胶物理性能下降、弹性模量减小、粘性模量增大,严重破坏胶料动态性能。

轮胎胶料的硫化返原主要是由于硫化和使用过程中的过硫化引起的。许多厂家为了提高硫化效率而采取提高硫化温度的方法,因而加大了硫化返原的趋势;或者因为工艺因素等的影响,为了保证轮胎整体不欠硫而延长硫化时间,这也会加剧某些胶料的硫化返原。另外,轮胎在使用过程中胎面底层和缓冲层所受应力最大,温度较高,加之配方中 NR 含量较高,因此其硫化返原程度也相对较大,导致性能下降较快,若配方设计不当则最容易出现质量问题。如从解剖肩空胎发现,肩空部位肩部胶料沿宽缓冲层向其端点处聚集成海绵块状,而靠近胎冠部则出现空洞现象。

随着轮胎使用条件更加苛刻,市场竞争日益激烈,对轮胎的质量要求越来越高,因此改善轮胎整体的抗硫化返原性十分重要。在实际应用中,除采取优化硫化条件、合理匹配各部件胶料配方的硫化速度外,现在研究最广泛的就是提高胶料的抗硫化返原性,下面就具体方法介绍如下。

**作者简介:**申玉生(1962-),男,河南焦作人,河南轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计和加工工艺方面的研究工作。

## 1 生胶体系的调整

NR 的抗高温硫化返原性较差,而并用 SBR 等 SR 则可改善抗硫化返原性。NR 与 SR 相比,其综合性能较好,如轮胎缓冲胶、胎面底层胶等均要求采用大比例的 NR 或全 NR 配方,而 SBR 等老化后表现出定伸应力和硬度增大,易造成胎面崩花掉块、胎面胎体脱层、花纹沟裂口等缺陷。因此,在配方设计中,应根据不同部件胶料的性能要求选择生胶并用比例,或采用其它方法来提高胶料的抗硫化返原性。

## 2 硫化体系的调整

众所周知,采用有效或半有效硫化体系可减少多硫键的生成数量,提高抗硫化返原性。但是,这对胶料的焦烧安全性、屈挠疲劳性和强度不利,且因其硫化速度较快,总硫含量低,故不适宜胶料与金属或织物的粘合。

采用过氧化物硫化,其交联键为 C—C 键,因此抗硫化返原性显著提高。但与硫黄硫化体系相比,其强度低、焦烧安全性差、硫化速度慢,更不适宜胶料与金属或织物的粘合。当然,也可采用过氧化物-硫黄/促进剂体系来平衡单用体系的性能。据资料<sup>[1]</sup>介绍,过氧化物-硫黄/促进剂并用体系可有效消除或减轻高温下的硫化返原,显著改善耐老化性能,降低滞后损失,明显提高疲劳寿命。

另据报道,二硫化四苄基秋兰姆

(TBzTD)/次磺酰胺促进剂体系<sup>[2]</sup>和N,N,N',N'-四异丁基秋兰姆二硫化物(TiBTD)/次磺酰胺促进剂体系<sup>[3]</sup>可改善NR胶料的抗硫化返原性、焦烧延迟时间及亚硝酸胺安全性。

### 3 锌皂的应用

据介绍,添加芳香锌皂可以明显改善硫化返原效应,特别是与少量硅烷偶联剂(Si69)并用,且减小促进剂用量,可以提高撕裂性能和动态性能<sup>[4]</sup>。一般推荐芳香锌皂的用量为2~5份。

对于锌皂而言,在线型未支化锌皂中,由分子链中有8~10个碳原子的脂肪酸制造的锌皂的抗硫化返原性最佳;在以支化型脂肪酸为基础的锌皂中,支化型一元羧酸的抗硫化返原性基本上与线型C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>脂肪酸一样优异,而支化型二元和三元羧酸的抗硫化返原性则略差;一些芳香族羧酸锌盐具有更为优异的抗早期硫化返原性,但应注意熔点太高会影响其在胶料中的充分分散<sup>[5]</sup>。

Aktivator 73是芳香型及线型羧酸锌皂的最佳配合体,其熔点为90~100℃,宜在混炼初期加入,它不仅在过硫化和使用温度下具有抗硫化返原性,而且可起到加工分散剂的作用。在普通硫黄硫化体系中加入Aktivator 73可获得显著的活性,因此需对现有的硫化体系进行重新调整,以补偿提高定伸应力和硬度的损失。

### 4 专用抗硫化返原剂的应用

也有人称抗硫化返原剂为后硫化稳定剂,主要品种有双马来酰亚胺类[如Perkalink 900(简称Pk900)、MCFMX、HVA-2及国产DL-268等]和有机硫代硫酸盐(如HTS)。

#### (1) Pk900和MCFMX

Pk900和MCFMX(下面以Pk900为例)的化学名称均为N,N'-间甲基苯基双(3-甲基马来酰亚胺),其独特性在于在胶料将出现硫化返原时表现出活性<sup>[6]</sup>,因而能在不影响焦烧、硫化速度和硫化胶性能的条件下来解决硫化返原问题。在实际应用中,这意味着添加该类助剂无需改变配方或调整工艺。

Pk900的反应机理为:在返原开始前呈现惰性,返原开始后与聚合物主链发生Diels-Alder反应(共轭和活性双键化合物的缩合反应)<sup>[7,8]</sup>而引入Pk900交联键。该补偿反应使交联密度得到保持,因而保证了硫化胶的物理性能不受损失;新生成的Pk900交联键(C—C键)的键能高于被取代的硫交联键,因而其热稳定性好;Pk900形成的交联键柔性好,不会对疲劳性能有不良影响。

Pk900的用量可根据预测硫化返原程度来优选,推荐用量<sup>[7,8]</sup>如下:

聚合物类型	硫化体系	用量/份
全NR、全IR或50%以上的NR与IR并用胶	有效、半有效 半有效、普通 高硫	0.25~0.40 0.50~0.75 0.50~0.75
SBR/BR并用胶	半有效、普通	0.25~0.40
其它不饱和胶	半有效、普通	0.25~0.50

#### (2) HTS

HTS的化学名称为六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠二水合物。HTS直接参与硫化反应,在硫化过程中断链成一个或多个六亚甲基-1,6-二硫基团,这种基团能加到多硫键中形成一个杂键。杂键分解最终在聚合物主链的硫链上嵌入耐屈挠且热稳定性好的六亚甲基基团。

根据配方的不同要求,HTS在各种性能要求下的推荐用量(份)<sup>[7,8]</sup>如下:

组分	过硫化	高温硫化	低生热	通用
硫黄	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
HTS	1.8	1.6	3.0	2.8

有资料<sup>[9]</sup>介绍,钢丝帘线挂胶胶料采用HTS与钴盐并用会表现出最好的初始性能以及在不同老化条件下[盐水老化(NaCl和FeCl<sub>3</sub>)、蒸汽老化、有氧和无氧老化]大多数所需性能的保持率。采用HTS可减小钴盐的用量,这样既可降低成本,又不会损害胶料性能。

#### (3) Pk900与HTS并用

Pk900对胶料的加工特性无影响或基本无影响,而HTS影响胶料的硫化特性,如硫化速度、焦烧时间等,若二者并用将显示更好的硫化曲线和物理性能。

Pk900可改善胶料的抗爆破性能,并降低

动态条件下的生热和返原现象;而 HTS 既可改善硫化胶的抗疲劳性能,又可大幅度提高抗硫化返原性能,若二者并用可获得很好的协同改进效果。

#### (4) 国产 DL-268

DL-268 为山西太原化工研究所产品,也属于双马来酰亚胺类。经试验发现,在配方中加入 DL-268 可明显提高硫化胶的抗硫化返原性,但胶料的正硫化点有所延迟,特别是 SR (如 SBR) 比例越大,延迟现象越严重。这可能是由于双马来酰亚胺在硫化过程中生成中间产物,在硫化初期,部分硫黄结合在马来酰亚胺环的双键上,从而降低了硫交联键的形成速度。

## 5 其它助剂的应用

硅烷偶联剂 (Si69) 也具有抗硫化返原性,因此也有人将它称为抗硫化返原剂,但其抗硫化返原效果不如 Pk900 和 HTS 等专用抗硫化返原剂。

采用液态聚硫聚合物也可改善抗硫化返原性<sup>[4]</sup>,反应机理是其与断裂的硫交联键形成活性的交联短链,这些活性中间体随后形成改性交联键,从而补偿了硫交联键的断裂。

## 6 结论

(1) 采用 NR 和 SR 并用、调整硫化体系等

方法可改善胶料的抗硫化返原性,但应综合平衡硫化胶的物理性能,特别是动态性能。

(2) 添加抗硫化返原剂可获得最好的综合性能,并显著提高抗硫化返原性。

## 参考文献:

- [1] Brodsky G I. 过氧化物-硫黄并用橡胶硫化体系[J]. 曾泽新译. 轮胎工业,1995,15(12):726.
- [2] Ferrandino M P, Sanders J A, Hong S W. 轮胎用稳定交联体系的助促进剂 TBzTD[J]. 涂学忠译. 轮胎工业,1998,18(5):285.
- [3] Chasar D W. TiB TM: Some further applications of this unique retarder/kicker [J]. Rubber World, 1998, 218(5): 83-84.
- [4] Kooi J V. Zinc soaps for improved vulcanizates [J]. Rubber World, 1997, 216(8): 21-23.
- [5] S & S 公司. 提高胶料抗硫化返原性的新型芳基锌盐——Aktivator 73 [J]. 谭向东译. 橡胶工业, 1996, 43(6): 349-354.
- [6] Datta R N, Ivany M S. 抗硫化返原剂 [J]. 杨辉林译. 橡胶工业, 1997, 44(3): 146-149.
- [7] Datta R N, Helt W F, Flexsys B V. Optimizing tire compound reversion resistance without sacrificing performance characteristics [J]. Rubber World, 1997, 216(5): 24-27.
- [8] Datta R N, Helt W F, Flexsys B V. Duralink HTS and Perkalink 900 [J]. Tire Technology International, 1996, 78-81.
- [9] Hasan M, Chandra A K, Mukhopadhyay R. 用后硫化稳定剂部分替代钴盐增进剂对钢丝帘线与橡胶粘合的影响 [J]. 曾泽新译. 轮胎工业, 1997, 17(3): 168-172.

收稿日期:1999-12-24

## 三角集团一线能手获重奖

中图分类号:TQ330.1 文献标识码:D

在去年三角集团的年终总结大会上,3名企业功臣受到隆重表彰,每人获奖金1万元。

去年三角集团克服重重困难,保持了良好的发展态势,全年完成工业总产值24亿元,同比增长17%;销售收入22亿元,同比增长8%;出口交货值4.4亿元,同比增长27%;实现利润10664万元,成为同行业效益最好的企业。三角集团认为,企业的功臣是长年坚持在生产一线的技术能手、革新能手和管理能手。这次受表彰的技术能手是二车间成型主手邹建华,

他去年共成型胎坯20593条,完成计划的101.5%,全年质量抽检合格率100%。受表彰的革新能手是四车间设备技术员滕永进,他自行设计的胎坯穿刺机、成品割毛机及其它小技术革新共为公司节约资金400多万元,并为公司小胎扩建工程作出了突出贡献。呼和浩特三角有限公司的程喜亮作为管理能手受到了表彰,在过去的一年中,他从工作实际出发,创新管理方法,深化、细化部门内部经济责任承包制,狠抓产品质量、劳动纪律和现场管理,圆满完成了各项生产任务。

(三角集团宣传处 路 军供稿)