

# 轮胎胶料抗硫化返原性的优化

Datta R N 等著 王 斌摘译 曾泽新校

硫化返原是硫交联键的热降解,可导致交联键密度降低、交联键类型分布变化和主链改性,致使如定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率等物理性能以及撕裂强度、疲劳性能和滞后损失等使用性能降低。这些胶料性能的变化极大地降低了轮胎的使用性能并缩短了使用寿命。

当硫化胶在生产过程中过硫化或在使用过程中暴露于厌氧热老化条件下时,硫黄硫化胶料会发生硫化返原。

多年来,轮胎行业已趋向采用较多促进剂(或使用硫给予体)和较少硫黄以更有效地利用所添加的硫黄,以较少硫原子形成交联来获取较高的热稳定性。我们把半有效硫化体系(SEV)与常规硫化体系(CV)进行了比较(见表1),所产生的各种折衷效果在开发新配方时必须加以考虑。

在过去几年中,惠利实公司推出了2种新橡胶助剂:甲基马来酰亚胺基甲基苯(BCFMX)和六亚甲基-1,6-双-硫代硫酸二钠二水合物(HTS)。与现有技术相比,这两种助剂为改善硫黄硫化胶耐热老化性能提供了两种

不同的方法。两种方法各有其独特的功能和作用机理,每一种都不同程度地改善了胶料的性能。本文通过HTS和BCFMX与CV和SEV硫化体系的比较,说明这两种方法为解决轮胎胶料硫化返原问题所具有的潜在的优点。

## 1 结果与讨论

### 1.1 SEV

前面已经说过,当硫黄/促进剂硫化胶料在生产过程或产品使用过程中暴露于过硫化或处于高温条件下时,就会发生交联结构的热降解,致使交联程度和交联键的性质发生剧烈变化。正如所预料的那样,硫化胶结构上的这些变化转变为硫化胶物理性能和使用性能下降。这些影响的一个例子见表2。从表2可见,即使采用提高热稳定性的SEV硫化体系,胶料的性能也发生重大变化。

### 1.2 BCFMX

实验已经证明,BCFMX因其独特的化学结构遵循典型的荪尔-阿德尔反应(见图1)机理与返原过程中沿聚合物主链生成的二烯/三烯反应,生成一种新的热稳定且长而柔软的碳-碳交联键,以补偿返原造成的硫化交联的损失。

这种补偿反应不仅可在热降解发生时保持交联键密度,进而保证胶料物理性能,而且生成新的不易进一步变化且具有屈挠性和热稳定性的交联键。除了这种补偿作用外,共轭二烯/三烯单元浓度的降低将对硫化胶的诸如弹性、拉伸强度、抗疲劳性及抗热老化和氧化老化等很多性能产生有利的影响。

BCFMX的全新概念之一在于它是能加

表1 SEV和CV硫化体系比较

项 目	SEV	CV
拉伸强度	=	+ / =
定伸应力	=	=
扯断伸长率	-	+
屈挠寿命	-	+
撕裂强度	-	+
热稳定性	+	-
滞后损失	-	+
氧化稳定性	+	-
生热	+	-

注: + 表示改进。

表 2 返原对 SEV 硫化体系胶料物理性能和使用性能的影响

性 能	数据
硫化返原(150 ×60 min)/ %	9
300 %定伸应力/ MPa	
150 × $t_{90}$	15.5
150 ×60 min	13.5
疲劳寿命(应变能 $3.5 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )/ kc	
150 × $t_{90}$	130
150 ×60 min	90
生热(100 )/	
150 × $t_{90}$	27
150 ×60 min	37
爆破时间(100 )/ min	
150 × $t_{90}$	14
150 ×60 min	10
交联密度[ (2Mc,chem) $^{-1} \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mmol} / \text{RH}$ ]	
150 × $t_{90}$	5.11
150 ×60 min	4.80

注:配方:SMR CV 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5.0,硬脂酸 2.0,芳烃油 3.0,防老剂 6PPD 2.0,促进剂 CBS 1.4,硫黄 1.4。

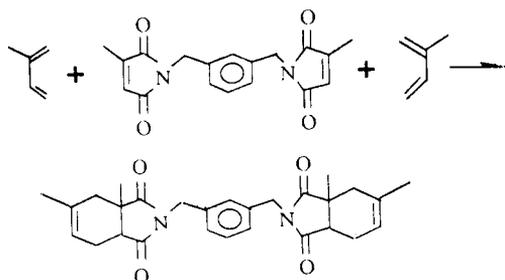


图 1 获尔斯-阿德尔反应

入配方中而又不影响胶料工艺特性的少数几种橡胶助剂之一,因为它不直接参与硫化反应,而只是在出现返原迹象时才发生作用。返原过程中由 BCFMX 形成的热稳定交联键对胶料物理性能的保持及如降低生热和提高耐爆破性等使用性能的改进作用很大(见表 3)。

将典型的 SEV 硫化体系(表 2)和采用 BCFMX 的 CV 硫化体系进行比较(表 3),显然后者不仅保持了 CV 硫化体系的特性,而且由于采用了 BCFMX,胶料的热稳定性和滞后损失同时得到改善。

BCFMX 的用量须根据硫化返原的程度

表 3 BCFMX(1.0 份)对 CV 硫化体系胶料物理性能和使用性能的影响

性 能	数据
硫化返原(150 ×60 min)/ %	6
300 %定伸应力/ MPa	
150 × $t_{90}$	15.2
150 ×60 min	14.6
疲劳寿命(应变能 $3.5 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )/ kc	
150 × $t_{90}$	160
150 ×60 min	150
生热(100 )/	
150 × $t_{90}$	30
150 ×60 min	26
爆破时间(100 )/ min	
150 × $t_{90}$	12
150 ×60 min	42
交联密度[ (2Mc,chem) $^{-1} \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mmol} / \text{RH}$ ]	
150 × $t_{90}$	5.20
150 ×60 min	5.12

注:配方:SMR CV 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5.0,硬脂酸 2.0,芳烃油 3.0,防老剂 6PPD 2.0,促进剂 CBS 0.6,硫黄 2.5,加工助剂 Perkalink 900 1.0。

(由促进剂/硫黄的比例和硫化仪曲线确定)进行优选。表 4 列出了各种硫化体系(包括聚合物类型)的起点推荐用量。

表 4 BCFMX 的配合指南

胶 种	硫化体系	BCFMX/ 份
100 %NR 或 IR,或与 50 %	EV ~ SEV	0.25 ~ 0.40
以上 NR 或 IR 的并用胶	SEV ~ CV	0.50 ~ 0.75
	高硫	0.50 ~ 0.75
SBR/BR	SEV ~ CV	0.25 ~ 0.40
其它如 NBR 等不饱和橡胶	SEV ~ CV	0.25 ~ 0.50

### 1.3 HTS

HTS 独特的化学结构使其能直接参与硫化反应而生成杂交联键。这种杂交联键在聚合物主链的硫链上嵌入柔性六亚甲基(见图 2)。

控制与聚合物主链相连的硫链长度可以改善这种交联键的热稳定性。交联键结构中嵌入较长的柔软且具热稳定性的烷基可改善胶料在动态操作条件下的屈挠性。在现有的硫化体系中添加 HTS 可直接改善胶料的抗返原性并提高胶料的性能,而通过优化硫黄/

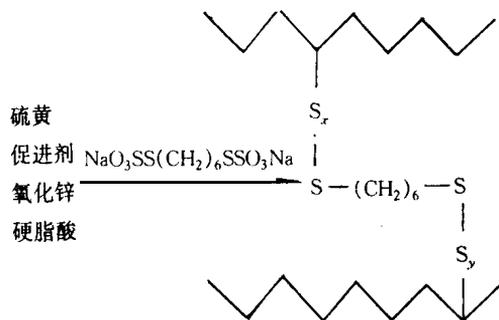


图2 HTS的杂交联机理

促进剂/HTS的比例可获得最佳使用性能。HTS的优越性能的一例见表5。

表5 HTS对抗返原性的改进

项目	对比	对比+ D-HTS	优化D- HTS体系
硫黄用量/份	2.5	2.5	1.5
促进剂NS用量/份	0.6	0.4	1.1
HTS用量/份	0	2.0	1.5
硫化返原(181 ×60 min)/%	35	23	15
300%定伸应力/MPa			
144 × <i>t</i> <sub>90</sub>	14.5	15.2	17.4
181 × <i>t</i> <sub>90</sub>	10.1	13.3	14.8
疲劳寿命(100%拉伸)/kc			
老化前	189	251	136
100 ×48 h老 化后	37	51	34
生热[100, 144 ×( <i>t</i> <sub>90</sub> + 5 min)]/	20	24	16
爆破时间[100, 144 ×( <i>t</i> <sub>90</sub> + 5 min)]/min	17	17	30

注:基本配方:SMR CV 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5.0,硬脂酸 2.0,芳烃油 5.0,防老剂 6PPD 2.0。

在现有配方中添加1~3份HTS可以使抗返原和其它物理性能得到一定改善,而要获得最佳使用性能则须优化整个硫化体系。改善各种使用性能的起点配合列于表6。

## 2 BCFMX/HTS并用

显然,上述讨论中BCFMX和HTS尽管作用机理不同,但都能改善胶料的抗硫化返原性,并且都能不同程度地提高使用性能。

前面已经指出,HTS在硫化过程中参与

表6 HTS配合指南 份

组分	性能改善			
	过硫	高温硫化	低 HBU	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

反应,而BCFMX只是在出现返原时才开始起作用。如果两者并用,则可能会产生令人感兴趣的结果。因此做了下面的研究试验。胶料配方见表7。

表7 试验配方 份

原材料	配方编号			
	1	2	3	4
促进剂NS	0.6	0.6	0.6	0.6
硫黄	2.4	2.4	2.4	2.4
BCFMX	0	1.0	0	1.0
HTS	0	0	2.0	1.0

注:基本配方:SMR10 100,炭黑 N375 52,氧化锌 3.5,硬脂酸 2.0,芳烃油 4.5,防老剂 TMQ 1.5,防老剂 6PPD 1.0,石蜡 1.0,防焦剂 PVI 0.35。

图3示出了150℃下胶料的硫化特性。正如所预料的,BCFMX对工艺特性只有很小甚至几乎没有影响,而HTS对硫化确有影响(硫化效率和焦烧时间都受到影响)。这个问题可以通过优化整个硫化体系加以克服。然而BCFMX和HTS并用的硫化仪曲线要好得多(见图3中的4号胶料曲线)。

BCFMX,HTS及其并用的胶料的抗返原性能见表8。从表8数据清楚地看出,配方中加入BCFMX可获得良好的抗爆破性

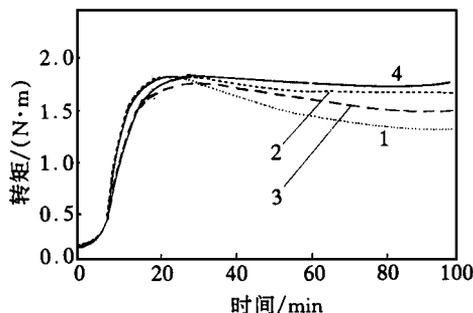


图3 150℃下胶料的硫化特性

表 8 BCFMX 和 HTS 及其并用的胶料的抗返原性能

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
硫化返原 (150 × 100 min) / %	33	10	20	5
定伸应力返原 / %	31	10	19	5
300 % 定伸应力 / MPa				
150 × t <sub>95</sub>	15.4	15.3	15.4	15.4
150 × 45 min	12.4	14.5	13.7	16.1
150 × 100 min	11.7	14.6	11.4	16.2
疲劳寿命 (100 % 拉伸) / kc				
150 × t <sub>95</sub>	100	125	130	110
150 × 45 min	90	90	110	110
150 × 100 min	90	80	95	105
生热 (100 × 2 h) /				
150 × (t <sub>95</sub> + 10 min)	BO	33	52	26
150 × 55 min	BO	30	60	27
150 × 110 min	BO	26	66	25
爆破时间 (100 ) / min				
150 × (t <sub>95</sub> + 10 min)	14	60	18	66
150 × 55 min	11	> 120	15	> 120
150 × 110 min	8	> 120	16	> 120

注 :BO 表示爆破。

能,并降低动态条件下的生热和过硫化时的返原。另一方面,HTS 既可改善抗疲劳性能,又可大幅度提高抗返原性能。这两种助剂并用对测试的所有性能均有明显的协同改进效应。

可以预测的采用 HTS 或 BCFMX 助剂与 CV 硫化体系或 SEV 硫化体系的胶料的使用性能比较见表 9。

正如上述相对使用性能比较所指出的,HTS 和 BCFMX 为配方工作者提供了两条比传统的半有效硫化体系可以更大程度改善抗硫化返原性的途径,还兼具提高其它性能的优点。

如果为提高产品使用性能需要良好的抗返原和提高撕裂强度或抗疲劳性能,HTS 是可供选择的体系,具体的应用包括:

(1) 挂胶胶料。改善其抗返原和粘合特性是重要的。

(2) 胎侧胶料。改善其抗返原和保持屈挠疲劳性能是关键。

表 9 HTS 和 BCFMX 胶料的性能特性

项 目	SEV	CV	CV +	CV +	BCF-MX
			HTS	BCF-MX	+ HTS
加工性能					
焦烧安全性 (t <sub>20</sub> )	100	- / =	-	=	=
最佳硫化时间 (t <sub>90</sub> )	100	- / =	= / -	=	=
抗返原性能					
延时	100	-	+	++	+++
高温	100	-	+	++	+++
硫化胶物理性能					
定伸应力	100	=	= / -	=	=
拉伸强度	100	= / +	= / +	=	+
扯断伸长率	100	+	= / +	=	=
使用性能					
生热	100	-	= / +	++	+++
抗爆破性能	100	-	+	+++	+++
抗疲劳性能	100	+	+	=	+
抗撕裂性能	100	+	+	=	+
热稳定性	100	-	+	++	+++

BCFMX 应用于必须同时具有优异的抗返原性和极好的抗爆破性的场合,以保证较长的产品使用寿命。具体应用包括:

(1) 胎面胶料。该胶料较低的滞后损失和良好的磨耗性能及牵引性能是重要的。

(2) 胎面基部胶料。该胶料较低的生热和较高的抗爆破性是关键。

(3) 胎体胶料。改善其粘合性和耐久性很重要。

(4) 胎圈三角胶胶料。该胶料在整个使用寿命中须保持刚度和屈挠性。

### 3 结语

HTS 和 BCFMX 与现有的配合技术相比,提供了两个独特的改善硫黄硫化胶的耐热老化性能的方法。

HTS 参与硫化反应,形成具有热稳定性和屈挠性的杂交联键。这种交联键改善了耐热老化性能和诸如抗撕裂及抗疲劳等使用性能。

BCFMX 在返原过程反应,形成热稳定长寿命的碳-碳交联键,取代降解的硫交联键,从而可大大改善诸如生热和抗爆破等动

态力学性能,同时其它性能保持不变。

HTS 和 BCF-MX 在同一配方中并用,在抗返原性和诸如抗爆破和抗疲劳等使用性能

中具有协同改善效应。

译自美国“Rubber World”,216

[5],24~27(1997)