

NR 传统硫化体系的抗硫化返原特性

范汝良¹, 张 勇¹, 张隐西¹, 沈益平², 顾 勤², 隆有明²

[1. 上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240; 上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司, 上海 200072]

摘要:介绍了 NR 抗硫化返原的主要措施和机理,并在 NR 传统硫化体系的基础上,比较了 4 种典型的抗硫化返原助剂(芳香酸锌皂 Structol AKT73、二烷基多硫代磷酸酯 SDT/ G、Duralink HTS 和 Perkalink 900)的用量和在不同硫化温度下硫化对 NR 胶料硫化和抗返原性能的影响。在相同用量情况下,Perkalink 900 的抗硫化返原能力最强。

关键词:NR;硫化;抗返原;硫化助剂

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ330.38⁺5;TQ332 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)05-0280-07

1 提高 NR 抗硫化返原性能的主要措施

从硫化返原机理考虑,提高 NR 抗硫化返原性能的措施主要有四大类:改变促进剂品种和用量;加入硫载体化合物;加入补偿型硫化体系以弥补交联键的损失;添加有机锌皂类化合物。另外,还可以通过并用具有增大模量过硫特征的橡胶(如 SBR 和乙烯基聚丁二烯)来改善 NR 的抗硫化返原性能,但这种方法不能从根本上解决 NR 相中多硫交联键裂解和短化的问题。

1.1 通过传统含硫化合物提高抗返原性能

采用这种途径时最有效的方法是用低硫高促的半有效硫化(SEV)或有效硫化(EV)体系代替传统硫化(CV)体系。从实际硫化效果来看,这两种体系,尤其是采用 EV 体系胶料的抗硫化返原性能比 CV 体系胶料更好,但其形成的交联结构对硫化胶动态性能,如疲劳龟裂和动态生热不利。

为避免这种情况,又设想不用大量的促进剂,而用含硫化合物(硫载体,如四甲基二硫代

秋兰姆 TMTD 或二硫代二吗啡啉 DTD)替代或部分替代传统硫黄,这样做的效果基本令人满意。由于这些化合物结构不同,其有效硫含量也不同,如 DTD 中有效硫的质量分数为 0.136,而 TMTD 中为 0.133。在硫化温度下,硫载体裂解出的自由基与 S₈ 环碰撞反应生成含硫自由基,再与橡胶大分子发生链反应,完成硫化反应。

采用这种硫化体系的硫化胶中全部都是具有较高键能的单硫键、双硫键和/或碳-碳交联键,在硫交联键中,硫原子数量最多也只有两个,而且很少生成大分子内的环硫化合物。正是因为具有了这种硫化胶结构,才显著地改善了硫化胶的耐热性能。

当然,这种硫化胶结构的缺点也十分明显,其硫化胶的硫化程度不深,与使用纯硫黄硫化体系的硫化胶相比,胶料的动态性能较差。

1.2 利用补偿型硫化助剂提高抗返原性能

目前补偿型硫化助剂的代表有双(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物(即 Si69)、二烷基多硫代磷酸(酯)锌(SDT/ S, ZDT/ G 等)、二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐(Duralink HTS)、1,3-(柠糠酰亚胺甲基)苯(Perkalink 900)。

作者简介:范汝良(1963-),男,江苏邳县人,上海交通大学高分子材料研究所在读博士研究生,副教授,主要从事橡胶改性加工应用方面的研究。

1.2.1 Si69 的平衡硫化特性

20 世纪 80 年代德国德固萨公司提出了一种避免因过度硫化而使多硫键降解的新概念,其主导思想是:在过度硫化时,交联键消失多少就重新构造多少。用物理化学观点来讲,就是建立一个硫化体系,使其能够使返原造成的多硫键裂解与新生成多硫键维持一个动力学平衡。由此而出现了 NR 的平衡硫化体系^[1]。

图 1 所示为 Si69 的化学结构及其在硫化反应状态下可能发生的歧化反应(不平衡反应)。对于 NR/Si69/促进剂 CZ(促进剂 DM)体系,硫化结构由双硫键组成;而 NR/Si69/促进剂 TMTD 体系的硫化产物以单硫键为主,双硫键为辅。这种结果就是不同促进剂作用下 Si69 的歧化作用导致的。在 NR/Si69/次磺酰胺(或噻唑)类促进剂组合而成的体系中,因硫黄硫化速度很快,在硫黄正硫化之后的很长一段时间范围内,硫化返原导致的交联密度下降正好可由 Si69 生成的新多硫键和双硫键补偿,从而使总交联密度保持恒定,硫化胶的力学性能保持不变。

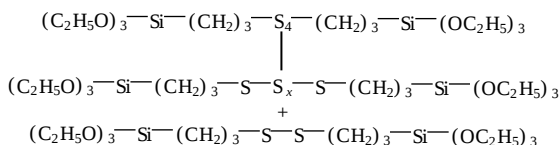


图 1 Si69 的歧化反应

1.2.2 Duralink HTS 的“复合”交联特性

在采用硫黄/促进剂硫化体系硫化 NR 时,硫黄、促进剂、可溶性锌盐和 NR 大分子之间会产生一系列复杂的反应,所形成的交联键类型取决于硫黄和促进剂用量的配比。

Duralink HTS 独特的化学结构 $[\text{NaO}_3\text{S—S—}(\text{CH}_2)_6\text{—S—SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 使其在硫化反应中能够在连接橡胶大分子主链的硫键之间嵌入柔顺的六亚甲基基团,形成“复合”的交联结构。这种 $\text{—S}_x\text{—S—}(\text{CH}_2)_6\text{—S—S}_y\text{—}$ 的“复合”交联结构可有效改善交联键的热稳定性,使胶料的抗返原性提高。

另外,引入 $\text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—}$ 这样长的基团提高了交联键的柔顺性,能够大大改善硫化胶在动态条件下的屈挠性能。

图 2 所示为 Duralink HTS 的“复合”交联机理^[2,3]。从硫化胶交联结构不难预测,HTS 的加入将会获得耐热老化和动态性能的综合平衡。研究结果表明^[2],在 SEV 体系中加入 2.0 份的 HTS,硫化胶具有优异的抗热氧老化性,同时动态疲劳性能并不受伤害。

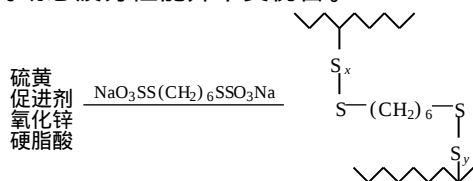


图 2 Duralink HTS 的“复合”交联机理

1.2.3 Perkalink 900 的 Diels-Alder 抗返原反应特性

NR 硫化返原的主要原因之一是多硫键裂解发生主链改性,这种副反应的结果是形成了大量的共轭二烯和共轭三烯,根据共轭烯烃的 Diels-Alder 反应特征,具有酰亚胺基团对称结构的化合物便可与共轭烯烃发生 Diels-Alder 反应,从而将新断裂的交联键“缝合”起来,以弥补交联键的减少。Perkalink 900 的化学结构与反应机理如图 3^[2~7]所示。由图 3 可以看出,Perkalink 900 对共轭烯烃的缝合反应之后,形成了新的刚性较大的 C—C 交联键。用化学分析方法^[4]也测定了这种 C—C 交联键的存在,正是因为这种新产生的 C—C 交联键使交联密度得到了补偿,从而起到了抗返原作用。

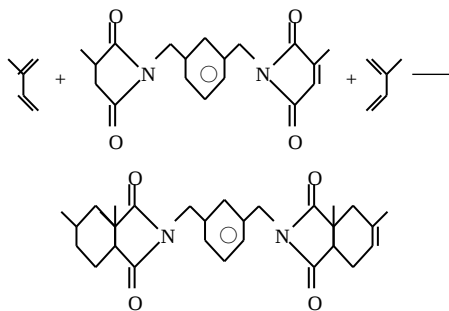


图 3 Perkalink 900 的 Diels-Alder 反应机理

1.2.4 二烷基多硫代磷酸(酯)锌的抗返原特性

在研究硫化返原机理时发现^[8]:NR 硫化

返原程度与硫化期间放出的胺类物质有关,即用某些能够释放胺类物质的促进剂会加速返原。反之,如果使用某些无胺类促进剂,则会减少返原现象。于是人们研究了硫代磷酸(酯)盐类促进剂对 NR 抗硫化返原的作用,结果^[8,9]表明,这种物质在硫化 NR 厚制品时可获得一定程度的抗返原效果。

1.3 利用锌皂类化合物提高抗返原性能

含羧基锌盐作为多功能添加助剂既能够改善加工性能,又能够改善硫化效果,现已广泛地应用于橡胶工业中^[10]。但令人感兴趣的是它对硫化反应和返原反应都有影响。最具有代表性的是基于芳香酸类的锌皂化合物,它可有效改善 NR 硫化的抗返原效果^[10]。美国 Structol 公司和德国 Schill Seilscher 公司生产了 Structol AKT73 并研究了其对 NR 抗硫化返原的作用。结果^[11]表明,AKT73 能够提高硫黄硫化 NR 的硫化程度和抗返原性能,并能减少高温下硫化对胶料物理性能的影响,但其抗返原作用机理尚不清楚。

2 实验

2.1 原材料

NR, 国标 1 号, 海南热带作物研究所提供; 芳香酸锌皂 Structol AKT73, Structol 公司产品; 二烷基基硫代磷酸(酯) 锌, 商品名为 SDT/G, 莱茵化学公司产品; 二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐, 商品名为 Duralink HTS, 惠利实公司产品; 1,3-(柠糠酰亚胺甲基) 苯, 商品名为 Perkalink 900(PK900), 惠利实公司产品; 防老剂 4020, 牌号 Uop588, 美国 Uop 公司产品; 其它助剂如硬脂酸、氧化锌、硫黄、促进剂 CBS 均为橡胶工业用品级产品。

2.2 胶料配方和硫化特性的测定

传统硫化体系试验配方如表 1 所示。混炼参照 ASTM D 3182—87 标准在 $\Phi 152.4$ mm 开炼机上进行, 辊温为 75~85℃, 硫化曲线用阿尔法科技公司的 ODR2000 型硫化仪测定。

NR 硫化返原率 R 通过下式计算。

$$R(\%) = \frac{M_H - M_t}{M_H - M_L} \times 100$$

表 1 传统硫化体系的 NR 胶料配方 份

组 分	CV	CV +	CV +	CV +	CV +
		AKT73	SDT/G	HTS	PK900
NR	100	100	100	100	100
炭黑 N330	50	50	50	50	50
氧化锌	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 4020	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
促进剂 CBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
抗硫化返原剂	0	变量 ¹⁾	变量 ¹⁾	变量 ¹⁾	变量 ²⁾

注: 1) 变量包括 0.9, 1.8, 2.7 和 3.6 份; 2) 变量包括 0.3, 0.6, 0.9 和 1.2 份。

式中 M_H , M_L 和 M_t 分别为硫化曲线上的最大、最小和时间为 t 时的转矩。

3 结果与讨论

3.1 传统硫化体系 NR 的硫化特性

填充与不填充炭黑 N330 的传统硫化体系 NR 胶料在 3 种硫化温度下的硫化返原率和硫化特性参数如表 2 和 3 所示。

表 2 3 种硫化温度下传统硫化体系 NR 胶料的硫化返原率 R %

温度/℃	未加炭黑	加炭黑 N330
150	21.3	15.9
170	39.5	38.4
190	53.1	52.3

表 3 3 种硫化温度下传统硫化体系 NR 胶料的硫化特性参数

项 目	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
t_{10}/min	6.62	2.10	0.95	3.43	1.33	0.67
t_{90}/min	12.2	3.60	1.78	8.27	2.68	1.25
V_c/min^{-1}	0.18	0.67	1.20	0.21	0.74	1.72

注: V_c 为胶料的硫化速率指数。

由表 2 和 3 可以看出, 随硫化温度升高, 传统硫化体系 NR 胶料的硫化诱导期、正硫化时间缩短, 硫化速度加快(硫化速率指数 V_c 增大), 但硫化返原率提高, 抗硫化返原效果变差, 加入炭黑后, 体系的抗硫化返原稍微改善。

3.2 加入芳香酸锌皂 Structol AKT73 的 NR 胶料的硫化特性

在 NR 传统硫化体系基础上, 加入芳香酸

锌皂 Structol AKT73 的 NR 胶料在 3 种硫化温度下的硫化返原率和硫化特性参数见表 4 和 5。

由表 4 和 5 可以看出,在各种温度下,随 Structol AKT73 用量的增大,NR 胶料的硫化返原率降低,抗硫化返原能力增强;硫化诱导期和正硫化时间延长,硫化速度降低(V_c 减小),说明在 NR 的传统硫化体系基础上加入芳香酸锌皂 Structol AKT73 将会提高胶料的抗硫化返原能力,但同时也延长了硫化时间和降低了硫化速度。随着硫化温度升高,硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),但硫化返原率增大,抗硫化返原效果变差。与传统硫化体系(表 2 和 3)相比,硫化返原率增大的程度减小。

3.3 加入二烷基多硫代磷酸酯 SDT/ G 的 NR 胶料的硫化特性

在传统硫化体系基础上加入二烷基多硫代磷酸酯 SDT/ G 的 NR 胶料在 3 种硫化温度下的硫化返原率和硫化特性参数见表 6 和 7。

由表 6 和 7 可以看出,在各种温度下,随 SDT/ G 用量的增大,胶料的硫化返原率降低,抗硫化返原能力增强,硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度提高(V_c 增大),而加入 Structol AKT73 的体系则正相反,这说明在 NR 传统硫化体系的基础上加入二烷基多硫代磷酸酯 SDT/ G 将会提高 NR 胶料的抗硫化返原能力,但同时也可缩短硫化时间和加快硫化速度。随着硫化温度的升高,SDT/ G 体系的硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),但是硫化返原率增大,抗硫化返原效果变差。与 Structol AKT73 的体系(见表 4 和 5)相比,加入 SDT/ G 后,虽然在 150 ℃ 下抗硫化返

表 4 3 种硫化温度下加 AKT73 硫化体系的 NR 胶料的硫化返原率 R %							
AKT73 用量/ 份	未加炭黑			加炭黑 N330			
	150	170	190	150	170	190	
0.9	15.7	31.4	45.8	11.8	27.3	42.7	
1.8	11.6	25.4	40.7	7.2	24.2	40.5	
2.7	6.9	22.0	37.8	5.8	22.8	40.9	
3.6	4.0	18.9	37.2	3.9	19.2	38.7	

表 5 3 种硫化温度下不同用量 AKT73 硫化体系的 NR 胶料的硫化特性参数						
项 目	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
t_{10}/min						
0.9 份	7.73	2.33	0.95	4.23	1.55	0.80
1.8 份	8.60	2.52	1.10	4.48	1.60	0.80
2.7 份	8.50	2.43	1.12	4.35	1.65	0.80
3.6 份	8.58	2.60	1.10	4.47	1.70	0.87
t_{90}/min						
0.9 份	13.75	4.28	1.87	10.12	3.28	1.53
1.8 份	15.01	4.63	2.07	11.52	3.57	1.58
2.7 份	15.58	4.68	2.10	11.57	3.70	1.60
3.6 份	17.00	5.12	2.10	11.70	3.82	1.67
V_c/min^{-1}						
0.9 份	0.17	0.51	1.09	0.17	0.58	1.37
1.8 份	0.16	0.47	1.03	0.14	0.51	1.28
2.7 份	0.14	0.44	1.02	0.14	0.49	1.25
3.6 份	0.11	0.40	1.00	0.14	0.47	1.25

表 6 3 种硫化温度下加 SDT/ G 硫化体系的 NR 胶料的硫化返原率 R %						
SDT/ G 用量/ 份	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
0.9	17.0	28.8	39.5	17.4	26.1	35.6
1.8	11.3	21.8	32.9	11.0	19.3	28.4
2.7	6.6	16.8	27.9	6.5	13.3	21.0
3.6	6.1	12.7	22.9	6.1	12.7	16.4

表 7 3 种硫化温度下不同用量 SDT/ G 硫化体系的 NR 胶料的硫化特性参数						
项目	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
t_{10}/min						
0.9 份	4.38	1.77	0.92	4.00	1.38	0.82
1.8 份	3.57	1.53	0.83	3.34	1.30	0.73
2.7 份	3.38	1.43	0.78	3.06	1.21	0.73
3.6 份	2.85	1.30	0.70	2.59	1.15	0.67
t_{90}/min						
0.9 份	7.03	2.70	1.43	6.17	2.13	1.17
1.8 份	5.53	2.28	1.27	4.67	1.92	1.05
2.7 份	5.20	2.12	1.20	4.33	1.81	1.05
3.6 份	4.32	1.95	1.13	3.50	1.71	0.97
V_c/min^{-1}						
0.9 份	0.38	1.07	1.96	0.46	1.33	2.86
1.8 份	0.51	1.33	2.27	0.75	1.63	3.13
2.7 份	0.54	1.44	2.38	0.79	1.67	3.13
3.6 份	0.68	1.54	2.33	0.93	1.72	3.33

原比前者差,但在 170 和 190 ℃ 下的抗硫化返原能力要高。

3.4 加入 Duralink HTS 的 NR 胶料的硫化特性

在 NR 传统硫化体系基础上,加入 Duralink HTS 的 NR 胶料在 3 种硫化温度下的硫化返原率和硫化特性参数如表 8 和 9 所示。

由表 8 和 9 可见,加入 Duralink HTS 的体系与前述的那些体系有所不同:对于未加炭黑的胶料,在 HTS 试验用量范围内,150 时,胶料硫化返原率随 HTS 用量的增大一直下降,说明胶料的抗返原性能一直可以得到改善;而 170 时,HTS 用量小于 2.7 份时,胶料的硫化返原率随 HTS 用量的增大而减小,抗硫化返原性能改善,但 HTS 用量增大到 3.6 份时,胶料的硫化返原率反而增大,抗硫化返原性能下降;在 190 时,这种“硫化返原率反而增大”的情况“提前发生”,即在 HTS 用量为 2.7 份时,胶料的硫化返原率即开始下降。这说明 HTS 对

表 8 3 种硫化温度下加 Duralink HTS 硫化体系的 NR 胶料的硫化返原率 R %

HTS 用量/份	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
0.9	13.9	29.4	48.6	6.5	27.9	48.0
1.8	7.6	23.3	45.4	4.2	28.4	50.4
2.7	2.9	21.4	45.9	4.5	36.9	53.2
3.6	1.7	27.2	57.8	6.6	35.9	60.0

表 9 3 种硫化温度下不同用量 Duralink HTS 硫化体系的 NR 胶料的硫化特性参数

项 目	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
t_{10}/min						
0.9 份	5.88	2.03	0.97	4.07	1.30	0.73
1.8 份	4.23	1.70	0.90	2.87	1.22	0.68
2.7 份	3.27	1.52	0.92	2.63	1.05	0.67
3.6 份	2.70	1.37	0.87	2.73	1.02	0.65
t_{90}/min						
0.9 份	11.85	3.85	1.78	11.21	2.95	1.42
1.8 份	11.20	3.92	1.73	12.20	3.52	1.57
2.7 份	13.48	4.28	1.73	14.63	3.38	1.60
3.6 份	18.95	5.00	1.87	15.80	3.40	1.65
V_c/min^{-1}						
0.9 份	0.17	0.55	1.23	0.14	0.61	1.45
1.8 份	0.14	0.45	1.23	0.11	0.43	1.12
2.7 份	0.10	0.36	1.20	0.08	0.42	1.08
3.6 份	0.06	0.28	1.00	0.08	0.41	1.00

传统硫化体系 NR 胶料的抗硫化返原性能的影响取决于硫化温度和 HTS 的用量,硫化温度越高,能够改善 NR 胶料的 HTS 用量就越小。加炭黑的 NR 胶料也同样出现上述情况,只是“硫化返原率反而增大”的情况都“提前发生”,如 150 时,加入 2.7 份 HTS 就已伤害到抗硫化返原性能;170 时,加入 1.8 份已出现抗硫化返原性能下降;而 190 时加入 1.8 份 HTS 抗硫化返原性能下降更大。

之所以有这种现象是由于 Duralink HTS 独特的化学结构使其在硫化反应中能够在连接橡胶大分子主链的硫键之间嵌入柔顺的六亚甲基基团,形成“复合”的交联结构,而这种交联结构中仍然含有多硫交联键,因此硫化温度越高或 HTS 用量越大,则表现出越差的抗硫化返原特性。从表 9 可以看出,随硫化温度升高,HTS 体系的硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),同时硫化返原率也提高,抗硫化返原效果变差。与 Structol AKT 73 和 SDT/G 这两种体系相比,HTS 体系的抗硫化返原效果最差。

3.5 加入 Perkalink 900 的 NR 胶料的硫化特性

在 NR 传统硫化体系基础上,加入 Perkalink 900 的 NR 胶料在 3 种硫化温度下的硫化返原率和硫化特性参数见表 10 和 11。

由表 10 和 11 可以看出,随着 Perkalink 900 用量的增大,胶料的硫化返原率降低,抗硫化返原能力提高。与上述研究结果不同的是,提高 Perkalink 900 的用量,胶料的硫化诱导期和正硫化时间基本保持不变,硫化速度的变化则更小(V_c 基本不变),说明在 NR 传统硫化体系基础上加入 Perkalink 900 只会提高抗硫化返原能力,而不影响 NR 的硫化加工安全和硫化时间,这是其它类型的抗返原助剂所不具备的硫化特性。另外从表 11 可以看出,随硫化温度升高,Perkalink 900 体系的硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),同时硫化返原率也提高,抗硫化返原效果变差。与 Structol AKT73 和 SDT/G 以及 HTS 这 3 种体系相比,在加入相同用量(如 0.9 份)的情况

表 10 3 种硫化温度下加 Perkalink 900 硫化体系的 NR 胶料的硫化返原率 R %

PK900 用量/份	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
0.3	21.0	36.0	47.4	9.7	28.3	41.5
0.6	19.1	31.3	40.4	7.6	22.4	31.8
0.9	16.6	28.6	34.6	5.3	19.7	26.7
1.2	14.8	25.8	30.4	3.2	13.6	18.9

表 11 3 种硫化温度下不同用量 Perkalink 900 硫化体系的 NR 胶料的硫化特性参数

项 目	未加炭黑			加炭黑 N330		
	150	170	190	150	170	190
t_{10}/min						
0.3 份	5.70	2.05	0.98	3.73	1.50	0.73
0.6 份	6.23	2.13	1.00	3.73	1.50	0.73
0.9 份	5.97	2.15	1.02	3.77	1.46	0.68
1.2 份	6.22	2.12	1.07	4.03	1.45	0.73
t_{90}/min						
0.3 份	10.88	3.67	1.75	8.27	3.00	1.37
0.6 份	11.45	3.68	1.75	8.58	3.00	1.30
0.9 份	11.22	3.77	1.78	8.32	2.94	1.33
1.2 份	11.43	3.68	1.83	8.58	3.00	1.37
V_c/min^{-1}						
0.3 份	0.19	0.62	1.30	0.22	0.67	1.56
0.6 份	0.19	0.64	1.33	0.22	0.65	1.54
0.9 份	0.19	0.62	1.32	0.22	0.65	1.54
1.2 份	0.19	0.64	1.32	0.22	0.65	1.56

下,Perkalink 900 的抗硫化返原能力是最好的。

4 结论

在 NR 传统硫化体系基础上,通过改变 4 种典型的抗硫化返原助剂的用量和提高硫化温度,系统地研究了它们对 NR 抗硫化返原特性的影响规律,得出如下结论:

(1) 加入芳香酸锌皂 Structol AKT73 硫化体系的 NR 硫化返原率降低,抗硫化返原能力增强;硫化诱导期和正硫化时间延长,硫化速度降低(V_c 减小)。硫化温度升高,硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),硫化返原率增大,抗硫化返原效果变差,但比传统硫化体系抗硫化返原。

(2) 加入二烷基多硫代磷酸酯 SDT/ G 硫化体系的 NR 硫化返原率降低,抗硫化返原能力增强,硫化诱导期和正硫化时间缩短,同时硫化速度也提高(V_c 增大)。随硫化温度升高,

SDT/ G 体系的硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),硫化返原率增大,抗硫化返原效果变差,与 Structol AKT73 的体系相比,加入 SDT/ G 后,虽然在 150 下抗硫化返原比前者差,但在较高温度(170 和 190)下的抗硫化返原能力要高。

(3)Duralink HTS 对传统硫化体系 NR 胶料的抗硫化返原性能取决于硫化温度和 HTS 的用量。硫化温度越高,起作用的 HTS 用量越小,在相同硫化温度下,加入炭黑胶料中允许加入的 HTS 用量相应减小。硫化温度升高,硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快,同时,硫化返原率也提高,抗硫化返原效果变差。

(4)加入 Perkalink 900 硫化体系的硫化返原率降低,抗硫化返原能力提高。提高 Perkalink 900 的用量,胶料的硫化诱导期和正硫化时间以及硫化速度基本保持不变。硫化温度升高,Perkalink 900 体系的硫化诱导期和正硫化时间缩短,硫化速度加快(V_c 增大),同时硫化返原率也增大,抗硫化返原效果变差,与 Structol AKT73 和 SDT/ G 以及 HTS 相比,在加入相同用量(如 0.9 份)的情况下,Perkalink 900 的抗硫化返原能力是最好的。

参考文献:

[1] TAN E H,Wolff S. A new equilibrium cure system for matur al rubber vulcanization[A]. The 131st Meeting of Rubber Division ACS. Mantread Quebec Canada: 1987-05-05. No. 40.

[2] Byron H T. High temperature curing and high heat resistance compounding[J]. Rubber World,1998 ,218(8) :19-29.

[3] Datta R N,Helt W F. The effect of HTS on cure kinetics of accelerated sulfur vulcanization[J]. Rubber World ,1997 ,216 (8) :24-26.

[4] Datta R N,Ivany M S. Chemical for reversion resistant compounding[J]. Rubber World ,1995 ,212(8) :24.

[5] Datta R N,Ingham F A A. Improving tread wear without in- creasing heat build up by using 1 ,3 bis(citraconimidemehtyl) benzene[J]. Kautsch. Gummi Kunst. , 1998 ,51 (5) :662- 669.

[6] Datta R N. Biscitraconimides as anti-reversion agents for di- ene rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology ,1997 ,70 (1) :129-145.

[7] Schotman A H M ,Vanhaeren P J C. Studies on a new antire-

- version agent for sulfur vulcanization of diene rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(5): 727-733.
- [8] Graf H J, Johnson A H. Discussion on the resistance to reversion of natural rubber with the help of thiophosphate cure system[A]. 1996 International Rubber Conference. Manchester UK: 1996-06-17. No. 59.
- [9] Frauh T, Issel H M. Using dithiophosphate vulcanization systems to achieve reversion resistance in thick-section moulded parts based on NR[A]. Symposium on International Rubber Conference-1997[C]. Malaysia: Rubber Research Institute of Malaysia and Society of International Rubber Conference, 1997. 393-399.
- [10] Kooi J V. Zinc carboxylates as multifunctional additives for NR compounds[J]. Rubber and Plastics News, 1994-05-23 (17).
- [11] Kooi J V. Zinc soaps for improved vulcanizates[J]. Rubber World, 1997, 216(8): 21.

第 11 届全国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

Reversion resistance of conventional curing system for NR

FAN Ru-liang¹, ZHANG Yong¹, ZHANG Yin-xi¹, SHEN Yi-ping², Gu Qin², LONG You-ming²

[1. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Tire and Rubber (Group) Co., Ltd., Shanghai 200072, China]

Abstract: The mechanism and major measures of reversion resistance for NR compound are described. The effects of four typical anti-recovery agents (Structol A KT73, SDT/ G, Duralink HTS and Perkalink 900) at different addition levels and curing temperatures based on the conventional curing system on the curing behaviour and reversion resistance of NR are investigated through the comparative test. It is found that Perkalink 900 gives the best reversion resistance at the same addition level.

Keywords: NR; vulcanization; reversion resistance; curing agent