

采用回归法分析硫黄/DTDM 并用比对硫化胶性能的影响

王庆林 周宏斌*

(桦林集团有限责任公司 157032)

张士齐

(南京理工大学 210094)

摘要 采用回归法分析了硫黄/DTDM 并用比对硫化胶性能的影响。结果表明,合理的硫黄/DTDM 并用比能赋予硫化胶较好的物理性能和抗热氧化及抗疲劳性能。根据分析可以看出,硫化胶的定伸应力和交联密度与 DTDM 用量呈直线递增关系;拉伸强度和撕裂强度随 DTDM 用量的增大有一峰值出现;采用促进剂 NS,而且当硫黄/DTDM 并用比为 0.6/2.4 时,硫化胶综合性能最好。

关键词 硫黄,DTDM,硫化胶,回归分析,物理性能

普通硫化体系硫化胶的拉伸强度较高,耐疲劳性能好,但耐热、耐老化性能较差;有效硫化体系硫化胶的耐热和耐老化性能较好,但拉伸强度较低,耐疲劳性能较差;只有半有效硫化体系能使硫化胶中低硫和多硫键比例适当,从而使硫化胶的拉伸强度和耐疲劳性能适中,耐热和耐老化性能也较好^[1]。DTDM 是在半有效硫化体系中应用较多的一种给硫体,它能够释放单硫或双硫自由基,在橡胶硫化时主要形成单硫或双硫键,而交联键为单硫或双硫键时,硫化胶抗热氧化性能好,故采用 DTDM 的有效硫化体系或半有效硫化体系,能适应高温硫化的苛刻要求^[2]。此外,DTDM 在化学反应过程中还可以分解出带仲胺的吗啉基,此吗啉基也可起防老化的作用^[3]。因此,硫黄/DTDM 的并用比将直接影响到硫化胶性能。如果硫黄/DTDM 并用比合理,使得交联键中既有一定数量的多硫键,又合理匹配有低硫键,这样,一方面可使硫化胶保持较高的拉伸强度,另一方面又可使硫化胶具有提高定伸应力和耐疲劳、耐热氧化性能的能力,其综合性能较好。本文采用回归法就硫黄/DTDM 并用比对硫化胶物理性能的影响进行分析。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR-20,进口产品;DTDM(二硫代二吗啉),白色或浅黄色针形结晶,熔点 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,上海京海化工有限公司产品;促进剂 NS,青岛海洋化工厂产品;硫黄为一般工业用普通硫黄;其它为生产常用原材料。

1.2 基本配方

胶料基本配方为:NR 100;促进剂 NS 1;氧化锌 5;硬脂酸 2;炭黑 N330 55;白炭黑 10;防老剂 4010NA 1;防老剂 RD 1.5;40[#]机械油 5;硫黄与 DTDM 变量[总硫量不变,为 1.2 份(按 DTDM 释放硫 27% 计算)]。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机;XLL-250 型拉力试验机;401A 型鼓风式老化箱;PL-140 型疲劳试验机;LX-A 硬度计;阿克隆磨耗试验机。

1.4 试样制备

在 XK-160 型开炼机上进行混炼(混炼时间为 30 min),加料顺序为:生胶→小料→炭黑+1/2 白炭黑→偶联剂 Si69→1/2 白炭黑→油→促进剂+硫黄→薄通、下片。胶片停放、冷却后用 LH-II 型硫化仪测定 t_{90} ;并依此在 50 t 电热平板硫化机上进行硫化,制取试样。

1.5 性能测试

硫化胶各项物理性能按相应国家标准测定。

* 本文执笔者。

作者简介 王庆林,男,46 岁。工程师。1979 年毕业于桦林橡胶学院(现牡丹江联合大学)橡胶分校橡胶专业。主要从事轮胎生产、技术、管理工作。

2 结果与讨论

2.1 硫黄/DTDM 并用比对硫化胶物理性能的影响

不同配方硫化胶的老化前后性能见表 1。

把从 A 到 G 配方胶料的交联密度、定伸应力分别对 DTDM 用量采用最小二乘法进行线性归一化处理,其方程如表 2 所示。

从表 2 所列方程可以看出,交联密度、定伸

表 1 硫化胶老化前后的物理性能

项 目	配方代号						
	A	B	C	D	E	F	G
硫黄用量/份	1.2	1.0	0.9	0.8	0.6	0.4	0.2
DTDM 用量/份	0	0.8	1.2	1.6	2.4	3.2	4.0
硫化时间(142℃)/min	32	29	29	27	25	24	24
拉伸强度/MPa	20.0	16.5	17.4	16.7	21.7	20.6	16.8
100%定伸应力/MPa	1.76	2.73	2.40	2.60	2.80	3.50	3.50
300%定伸应力/MPa	8.9	12.3	13.2	13.2	14.4	15.8	15.8
扯断伸长率/%	453	417	397	400	400	413	320
邵尔 A 型硬度/度	60	64	63	64	69	73	72
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50.0	29.6	33.5	27.4	56.3	48.9	37.9
交联密度×10 ⁴ /(mol·g ⁻¹)	0.926 6	1.165 4	1.585 5	1.560 1	1.731 4	1.906 6	1.964 8
100℃×12 h 老化后							
拉伸强度/MPa	16.1	16.6	16.7	15.3	19.9	20.2	16.8
扯断伸长率/%	393	350	327	327	340	327	287
老化因数	0.697 1	0.841 0	0.788 0	0.749 1	0.779 5	0.776 4	0.900 4
100℃×24 h 老化后							
拉伸强度/MPa	15.2	15.1	16.6	15.5	18.0	18.6	15.7
扯断伸长率/%	340	307	313	313	310	300	280
老化因数	0.570 4	0.672 2	0.749 1	0.726 0	0.642 8	0.655 9	0.817 5
100℃×48 h 老化后							
拉伸强度/MPa	15.50	13.95	14.20	13.60	16.50	17.00	13.10
扯断伸长率/%	307	280	280	260	280	270	227
老化因数	0.524 2	0.567 3	0.573 5	0.529 9	0.532 3	0.539 5	0.554 4
100℃×72 h 老化后							
拉伸强度/MPa	11.9	11.8	11.5	11.4	14.3	15.0	10.9
扯断伸长率/%	273	260	247	260	250	240	213
老化因数	0.358 6	0.443 7	0.409 7	0.444 5	0.411 9	0.423 1	0.434 3

表 2 交联密度和定伸应力回归方程

项 目	方 程	相关因数	标准偏差	显著性/%
100%定伸应力	$Y_{100}=1.895\ 2+0.433\ 6X$	0.970 5	0.165 2	0.874
300%定伸应力	$Y_{300}=10.383\ 3+1.584\ 6X$	0.930 8	0.954 3	0.874
交联密度	$Y_J=1.066\ 3+0.255\ 8X$	0.939 9	0.142 5	0.874

注: Y_{100} ——100%定伸应力; Y_{300} ——300%定伸应力; Y_J ——交联密度; X ——DTDM 用量(份); 自由度 N 为 5。

应力随 DTDM 用量的增大而增大,且它们呈直线关系(见图 1 和 2)。从 A 到 G 配方胶料,DTDM 用量增大,硫黄用量减小,但总硫量基本不变。DTDM 在硫化过程中主要释放单硫或双硫自由基,硫黄主要释放多硫自由基。随着 DTDM 用量的增大、硫黄用量的减小,硫化胶中低硫键比例相应增大,多硫键比例相应减小,表现为交联密度、定伸应力与 DTDM 用量呈线性递增关系。

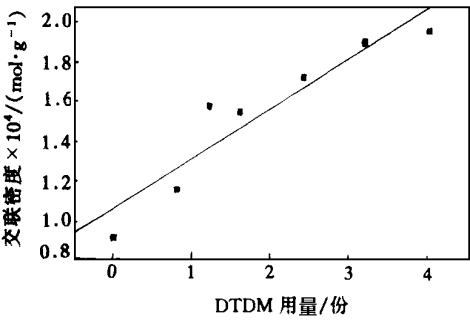


图 1 交联密度与 DTDM 用量的关系

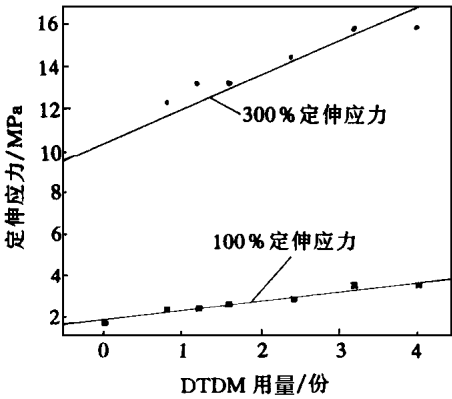


图 2 定伸应力与 DTDM 用量的关系

硫化胶拉伸强度、撕裂强度与 DTDM 用量的关系分别如图 3 和 4 所示。

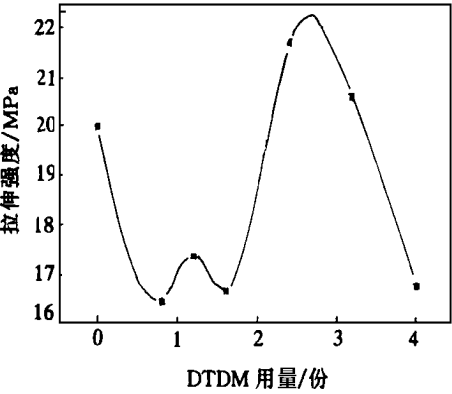


图 3 拉伸强度与 DTDM 用量的关系

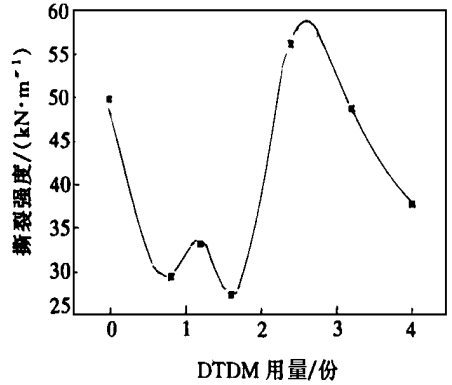


图 4 撕裂强度与 DTDM 用量的关系

从图 3 和 4 可以看出,随着 DTDM 用量的增大,硫化胶拉伸强度、撕裂强度都有一峰值出现,也就是说,当硫黄/DTDM 并用比达到某一值时,拉伸强度、撕裂强度最高。这是因为当 DTDM 用量小时,引入一定量的单硫键,使得硫化网络中交联键分布不均,致使交联点间的链段长短不一,在网络受力时,应力分布不均

匀,拉伸强度、撕裂强度较低;当 DTDM 用量增大时,引入的单硫键数量合理,交联网络强弱键分布均匀,在弱键断开时,强键会继续维持网络的高伸张状态。由于弱键的陆续断裂,集中的应力得到更好的分散,且结晶区增多,最终将应力均匀分布的、由强键构成的整体网络扯断,故拉伸强度、撕裂强度达到最高值^[2]。当 DTDM 用量继续增大时,这种最佳结构受到破坏,拉伸强度、撕裂强度开始下降。未加 DTDM 的 A 配方胶料的拉伸强度、撕裂强度较大,可能是由于其主要交联键为多硫键,当拉伸、撕裂时,主键易定向结晶的缘故。

2.2 硫黄/DTDM 并用比对抗热氧老化性能的影响

硫化胶老化因数与 DTDM 用量的关系如图 5 所示。

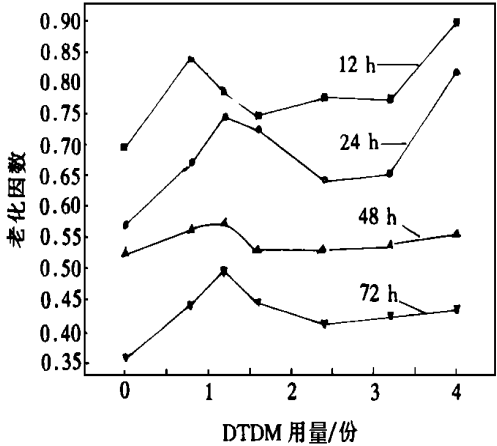


图 5 老化因数与 DTDM 用量的关系

从图 5 可以看出,加入 DTDM 的硫化胶老化因数明显高于未加者。这可能有 3 个原因:①加 DTDM 后,硫化胶交联网络中单硫键、双硫键增多,其键能较大;②凡加有 DTDM 的胶料的交联密度都比未加者大,硫化胶中易受氧化的双键含量较低;③DTDM 在进行化学反应过程中释放出的带仲胺的吗啉基可起到防老化作用。但是,硫化胶老化因数随 DTDM 用量的变化没有规律,这有待于进一步研究。

2.3 硫黄/DTDM 并用比对抗疲劳性能的影响

硫黄/DTDM 并用比对硫化胶抗屈挠、抗拉伸疲劳性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出, A 和 B 配方硫化胶的抗屈挠疲劳、抗拉伸疲劳性能均比其它配方好。

表 3 硫化胶抗屈挠和抗拉伸疲劳性能比较

配方 代号	屈挠龟裂口长度达到 20 mm 的次数	拉伸疲劳断裂 时间/min
A	34×10^4	23
B	34×10^4	23
C	11×10^4	18
D	11×10^4	22
E	33×10^4	30
F	25×10^4	20
G	11×10^4	7.3

这可能是因为未加或少加 DTDM 的配方以多硫键为主,在屈挠和拉伸的反复作用下,多硫键的断裂和重排等作用缓和了应力,使能量得到了耗散^[2]。

而在加有 DTDM 的配方中,E 配方硫化胶的抗屈挠疲劳、抗拉伸疲劳性能最好,与 A 和 B 配方较接近,这可能是因为其交联结构合理,应力分布均匀,抗屈挠和拉伸反复作用强的缘故。由此说明当硫黄/DTDM 并用比为 0.6/2.4,且用促进剂 NS 时,硫化胶的物理性能和抗疲劳性能都很好。

3 结论

(1)采用硫黄/DTDM 作硫化剂,硫化胶的定伸应力、交联密度与 DTDM 用量呈直线递增关系;

(2)采用硫黄/DTDM 作硫化剂,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度随 DTDM 用量的增大有一最大峰值出现,此时硫黄用量为 0.6 份,DTDM 用量为 2.4 份。

(3)加有 DTDM 的硫化胶抗热氧化化性能比未加者好;

(4)采用促进剂 NS,且当硫黄/DTDM 并用比为 0.6/2.4 时,硫化胶综合性能最好。

参考文献

1 朱敏庄. 橡胶工艺学. 广州: 华南理工大学出版社, 1993. 36
2 朱 敏. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 239~245
3 蒲启君, 黄品琴, 赵忠礼, 等. DTDM 某些配合特性的验证. 橡胶工业, 1986, 33(11): 10~13

收稿日期 1998-11-09

年产 3 000 t 橡胶防老剂 WH-02
装置投产

吉林省长春通达化工有限责任公司采用先进技术,1999 年年初实现了 3 000 t 橡胶防老剂 WH-02 的工业化生产,并于前不久通过了吉林省长春市科学技术委员会组织的国家级火炬计划项目技术鉴定和新产品鉴定。鉴定意见认为,这套橡胶防老剂 WH-02 生产装置工艺技术先进,产品性能达到国内同类产品水平。

橡胶防老剂 WH-02 是我国橡胶加工重要的助剂品种之一,在结构上引入两个以上官能团是国内首创,耐热空气老化、耐天候老化方面具有独特的优异性,非污染性及迁移性兼优,主要用于轮胎和其它橡胶制品中。吉林省长春通达化工有限责任公司投资 1 000 万元,于今年年初建成了这一生产装置。近年来,该产品经辽宁轮胎集团有限责任公司等单位的应用得出结论,用它完全可以等量替代目前广泛使用的防老剂 RD。该产品投放市场后,受到国内 60

多家用户的青睐。
(辽宁轮胎集团有限责任公司 杨树田供稿)

SIS 热熔粘合剂通过省级鉴定

由吉林化学工业公司研究院开发成功的新型热塑性弹性体 SIS 热熔粘合剂于 1999 年 3 月 3 日正式通过吉林省经贸委组织的专家技术鉴定。热塑性弹性体 SIS 是苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物,它兼有塑料的可塑性和硫化橡胶的韧性、弹性以及优良的电绝缘性,用途十分广泛。由 SIS 制成的热熔胶以其优良的加工性能及使用性能而被广泛应用于压敏标签和妇女卫生巾等行业。SIS 热熔粘合剂贮存 1 年后的初粘性无变化,在 0℃以下仍具有粘附力。该产品生产工艺简单、配方合理、性能良好。用于制标签、卫生巾的 JHY-201 和 JHY-301 两种热熔胶的各项性能指标均已达到了国外同类产品的先进水平。

(吉林化学工业公司研究院 张晓君供稿)