

高温硫化及耐高温配方

Byron H T 著 曾泽新摘译 涂学忠校

橡胶行业在保证产品高质量和优良使用性能的前提下,力争提高生产效率,降低单位制造成本。

在历史上,许多橡胶加工厂的硫化工艺限制了生产效率的提高。为了给整个橡胶制品提供足够的硫化程度,要求在高温下进行长时间硫化。缩短硫化周期一个显而易见的方法是提高硫化温度,因为硫黄硫化速率随反应温度的提高而增大。然而提高温度对硫化状态不利,表现为胶料物理性能和产品使用性能均较低。

硫黄硫化 NR 胶料暴露于热老化环境下,物理性能和使用特性发生了重大变化,这些变化与初始交联结构的变化直接相关。如在延长硫化时间和采用较高硫化温度时分解反应往往占优势,导致交联密度和物理性能下降。

近年来,橡胶行业制定了几种配合方法,以探讨热老化期间交联结构的变化。正如橡胶配合中许多配方改变时一样,当试图改善一种使用特性时,必须进行折衷。例如,通过采用更有效的硫化体系降低交联键的硫含量以改善 NR 硫化胶的热稳定性,将会降低诸如耐疲劳性能等动态使用性能。这一挑战的实质是寻求一种既改善热稳定性,同时保持动态使用性能的方法。

1 高温硫化

近年来,为缩短硫化周期,研究了3种方法:①优化现行模压硫化周期;②调整硫化剂,加快硫化速率;③提高硫化温度。

1.1 提高硫化温度的影响

如图1所示,硫化反应遵循经典的热动力学定律。硫化温度每升高 10°C ,硫化反应速率提高1倍。作为硫化速率量度的硫化仪正硫化时间 t_{90} 值,随着硫化温度的提高而减小。

但是,当硫化温度提高时,硫化胶的物理性能下降。这可能是由于橡胶主键改变引起的,也可能与交联键性质和交联密度有关。然而

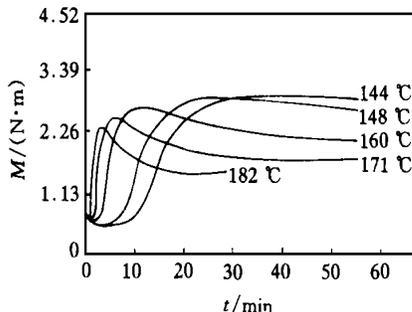


图1 温度对 NR 硫化的影响

Loo C C 曾指出,即使是在较高的硫化温度下,断键也不会发生到任何可测量的程度。橡胶本身其它可能的变化,例如异构化和结晶反应随温度升高而加强,但这些反应只有在温度大大超过本文讨论的温度时才变得有意义。因此,诸如定伸应力和拉伸强度等性能的下降似乎是由于交联键类型改变和交联密度下降造成的。Loo 有关硫化温度对交联密度影响的进一步研究证实了上述观点。

在 140°C 下硫化2h的普通NR胶料中,大多数交联键为多硫键(见图2)。但是在 180°C 下硫化20min后,发现仅有双硫键和占优势的单硫键(见图3)。

因此,当胶料在高温下过硫时,可以断定交联密度急剧降低;基本上获得单硫交联键;主键改性大大提高。在这些因素中,对于确定初始

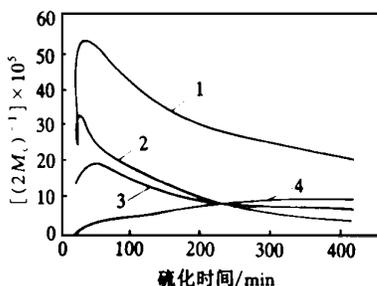


图2 在 140°C 下硫化时间对交联键分布的影响

1—总交联键;2—多硫键;3—双硫键;4—单硫键

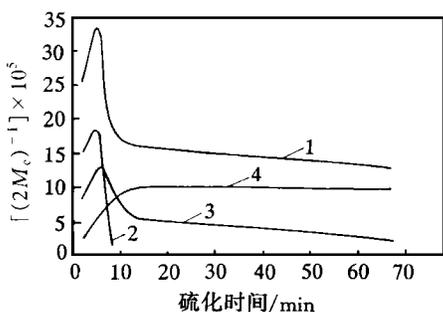


图3 在180℃下硫化时间对交联键分布的影响

注同图2

物理性能最重要的是交联密度。

业已知道,对于长时间硫化,硫化胶的交联密度由下式计算:

$$X = k_1 f / (k_1 + k_2)$$

式中 f ——硫化剂用量;

k_1 ——形成稳定交联键的动力学常数;

k_2 ——形成不稳定交联键的动力学常数。

当硫化温度提高时,不稳定交联键数值(X'')增大速度比稳定交联键数值(X')快,这意味着 k_2 增大比 k_1 快,这样 $k_1/(k_1+k_2)$ 值减小。因此,为了保持高硫化温度下的交联密度,需要减小 k_2 值或增大硫化剂用量。

不稳定交联键的形成可以通过使用更有效的硫化体系加以控制,这种硫化体系反应动力学常数 k_2 比 k_1 小。采用这种方法,交联密度的下降程度减小,但仍存在。

因此,需要增大硫化剂用量,其基本方法有3种,即增大硫黄用量;增大促进剂用量;增大促进剂和硫黄用量。

增大硫黄用量的效果不能令人满意,因为它降低了硫化效率,使 k_2 值增大。而线性地增大促进剂和硫黄用量,硫化效率不变。如果在硫黄用量不变时,增大促进剂用量,则硫化效率提高,因此,在提高硫化温度时,采用该方法将使交联密度具有最大的保持率。

1.2 高温硫化下硫化胶性能的保持

如前所述,随着硫化温度的升高,交联密度下降,定伸应力较低。提高定伸应力的第1种方法是使用高用量炭黑,这是第1个被评估的方案。虽然定伸应力达到了要求,但拉伸强度受到影响,回弹值大幅度下降。

第2种方法是既增大促进剂用量,又增大硫黄用量,硫化胶的性能见表1。

表1 增大NR/BR胶料中促进剂和硫黄用量对硫化胶性能的影响

项目	配方编号				
	1	2	3	4	5
硫黄用量/份	2.0	2.0	2.5	3.0	4.0
促进剂NS用量/份	0.75	0.75	1.0	1.2	1.5
硫化温度/℃	140	170	170	170	170
硫化时间/min	70	50	50	50	50
300%定伸应力/MPa	8.92	5.10	6.67	7.94	9.71
拉伸强度/MPa	20.69	11.28	14.21	15.98	16.08
扯断伸长率/%	530	540	510	520	440

由表1可见,采用该方法可以获得在低温和高温硫化之间相匹敌的定伸应力。然而,仅仅在拉伸强度方面获得了较小的改进,这大概是由于所使用的硫黄用量较高,导致主键变化加大,使键减弱。

第3种方法是增大促进剂用量,同时保持硫黄用量不变(见图4)。由图4可见,采用该方法可以获得相对良好的性能匹配。

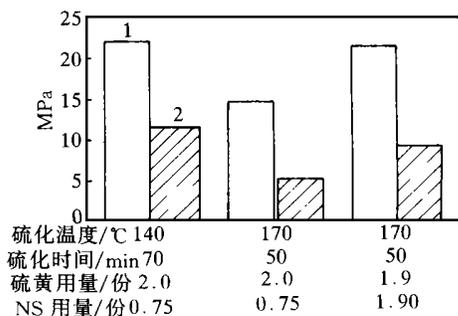


图4 增大NR/BR胶料中促进剂用量的影响

1—拉伸强度;2—300%定伸应力

至于SBR胶料,其受硫化温度和返原的影响没有NR那么大,然而当硫化温度达到200℃时,硫化程度大大下降。在这种情况下,如果同时增大促进剂和硫黄的用量,则有可能使硫化胶的性能保持相当高的水平,见表2。

此外,保持硫黄用量不变,增大促进剂用量,当硫化温度提高时,也能使胶料性能保持不变,见表3。

由表3可见,仅仅增大促进剂用量,硫化效率提高,主链改性较小,因而降低了定伸应力提高的趋势。

增大NR胶料中促进剂用量的影响列于表

4. 由表 4 可见, 当促进剂 NS 的用量由 0.6 份

表 2 增大 SBR/BR 胶料中促进剂和硫黄用量对硫化胶性能的影响

项 目	配方编号	
	6	7
硫黄用量/份	2.0	2.5
促进剂 CBS 用量/份	1.00	1.25
硫化温度/℃	170	205
硫化时间/min	20	10
300%定伸应力/MPa	7.46	8.14
拉伸强度/MPa	18.83	17.66
扯断伸长率/%	500	540

表 3 增大 SBR/BR 胶料中促进剂用量对硫化胶性能的影响

项 目	促进剂 NS 用量/份			
	1.0	1.0	1.5	2.0
硫黄用量/份	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化温度/℃	170	205	205	205
硫化时间/min	20	10	10	10
300%定伸应力/MPa	6.97	5.20	6.67	7.55
拉伸强度/MPa	18.54	15.69	16.77	16.97
扯断伸长率/%	570	630	600	550

表 4 增大 NR 胶料中促进剂 NS 用量对胶料性能的影响

项 目	促进剂 NS 用量/份		
	0.6	1.0	1.4
硫黄用量/份	2.5	2.5	2.5
硫化仪数据(160℃)			
M_L /(dN·m)	5.5	5.6	5.6
M_W /(dN·m)	32.7	36.9	38.9
t_2 /min	3.0	3.2	3.4
t_{90} /min	7.0	6.3	5.9
硫化仪数据(180℃)			
M_L /(dN·m)	5.5	5.2	5.4
M_W /(dN·m)	30.1	33.7	36.2
t_2 /min	1.00	1.05	1.12
t_{90} /min	2.45	2.21	2.30
硫化胶物理性能(160℃)			
硫化时间/min	7.0	6.3	5.9
邵尔 A 型硬度/度	63.0	65.0	67.0
100%定伸应力/MPa	2.34	2.96	3.17
300%定伸应力/MPa	9.43	10.92	11.57
拉伸强度/MPa	20.60	19.91	20.84
扯断伸长率/%	550	505	510
硫化胶物理性能(180℃)			
硫化时间/min	2.6	2.3	2.2
邵尔 A 型硬度/度	58.0	61.0	62.0
100%定伸应力/MPa	1.96	2.41	2.62
300%定伸应力/MPa	8.20	9.54	10.16
拉伸强度/MPa	19.50	19.02	19.36
扯断伸长率/%	565	535	510

增大到 1.0 份时, 加工安全性变化不大, 硫化速度加快, 在 180℃下硫化的硫化胶物理性能与在 160℃下硫化获得的近似。再将促进剂 NS 由 1.0 份增大到 1.4 份, 硫化胶的物理性能得到进一步改善。

采用特定模压硫化应用的适当时间/温度条件进行一系列试验, 得到促进剂用量与硫化温度的关系曲线, 见图 5。

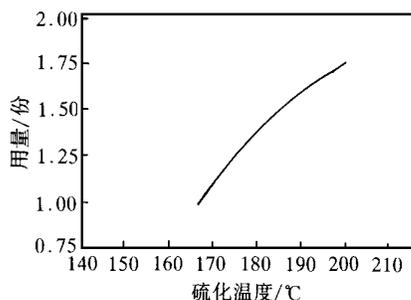


图 5 促进剂 CBS 用量与硫化温度的关系
硫黄用量为 2.0 份

根据图 5 曲线可以选择几个时间/温度条件, 然后再对每个温度下的促进剂用量进行优化, 即可获得保持性能要求的促进剂用量与硫化温度之间的关系。

2 耐高温配方

众所周知, 胶料的耐热(返原)性和耐热氧化老化性可以通过采用有效硫化(EV)体系得到改善。EV 体系是通过使用硫黄给予体部分或全部替代元素硫或使用高比例的促进剂/硫黄而得到的。采用 EV 体系硫化的硫化胶, 含单硫键和双硫键的比例较高, 主链硫化变化小。例如, 对于 NR 胶料, EV 体系会提供优异的抗返原和耐热氧化性能。这些胶料的初始疲劳性很差, 但是在静态环境中应用极有效。

为了克服 EV 体系硫化产生的缺陷而导致所谓“半有效硫化”(Semi-EV)体系出现, 它是通过采用中等比例的促进剂/硫黄或用硫黄给予体部分替代硫黄而得到的。与普通高硫黄低促进剂的硫化体系相比, Semi-EV 体系也可提供优异的抗返原和耐热氧化性能, 但与 EV 体系相比, 胶料的疲劳性能大大改善。

以采用高促进剂低硫黄为基础的 Semi-EV 体系对耐老化性的影响见图 6。

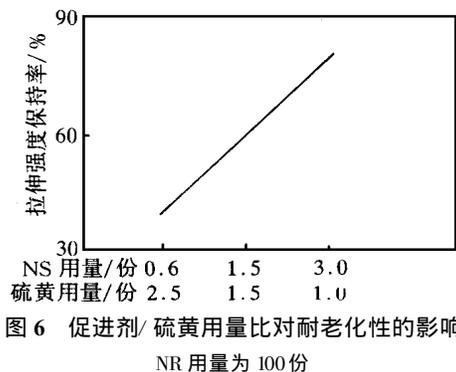


图6 促进剂/硫黄用量比对耐老化性的影响
NR 用量为 100 份

在改善 NR 硫化胶热稳定性的同时, 将会降低 NR 硫化胶的使用性能, 而六亚甲基-1, 6-双硫代硫酸二钠二水合盐 (HTS) 的商品化解决了这一难题。HTS 是一种可促进柔软的杂交联键形成的助剂, 见图 7。

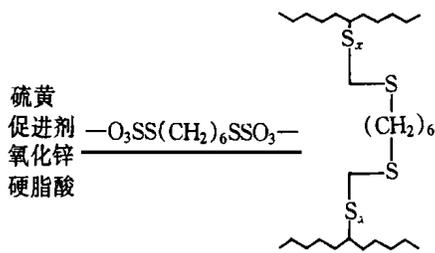


图7 HTS 生成杂交联键机理

通过缩短与橡胶主链相连接点硫链的平均长度, 热稳定性获得了改善。保持交联键结构中的长链可提高硫化胶在动态条件下的屈挠性。HTS 的使用, 消除了 NR 胶料在热老化和动态性能之间的折衷, 见表 5。

图8进一步说明, 采用HTS的胶料具有优

表5 HTS 对 NR 胶料热老化和
疲劳性能的影响

项 目	HTS 用量/份		
	0	2.0	0
硫黄用量/份	2.5	2.5	1.2
促进剂 NS 用量/份	0.6	0.6	1.75
300%定伸应力保持率/ %			
10× t ₉₀ (144 °C)	75	91	105
5× t ₉₀ (181 °C)	56	68	69
t ₉₀ (181 °C)	73	89	91
t ₉₀ (140 °C)	—	—	—
疲劳寿命(144 °C)/kc			
t ₉₀	197	241	123
10× t ₉₀	127	169	90

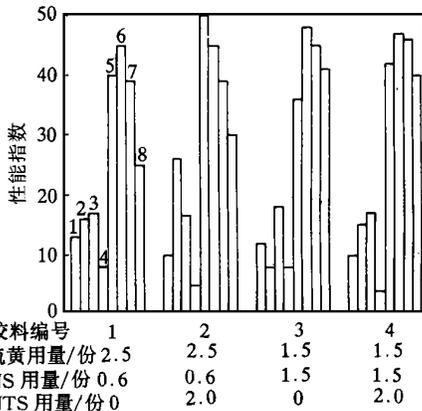


图8 在 Semi-EV 中添加 HTS 对老化和
疲劳性能的影响

1—焦烧; 2—t₉₀-t₂; 3—定伸应力; 4—180 °C返原; 5—疲劳;
6—老化 20 h; 7—老化 40 h; 8—老化 80 h

异的耐氧化性能而不用牺牲疲劳性能。往 Semi-EV 体系 (胶料 3) 中添加 HTS (即得胶料 4), 改善了耐热老化性和耐热氧化性, 同时还具有与对比胶料 (胶料 1) 相同的疲劳性能。

数据还表明, 添加 HTS 会影响胶料的加工性和硫化性能。然而以前的工作指出, 通过统计学设计试验, 可以优化添加 HTS 的硫化体系, 给配方设计者以选择可最大限度满足使用性能要求的硫化体系的灵活性。

3 最近的发展

对高温硫化和耐高温胶料交联密度稳定性的不断探索研究, 导致 1995 年 1, 3-双(宁康亚氨基甲基)苯 (BCI-MX) 的商品化。BCI-MX (见图 9) 通过交联补偿机理起作用。

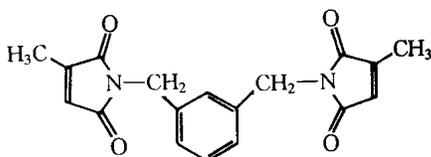


图9 BCI-MX 结构

BCI-MX 是一种在硫黄硫化胶中通过补偿机理反应形成稳定交联键的材料。它能显著降低由返原引起的胶料性能劣化。这些新的交联键能产生一种耐过硫且改善高温使用性能的硫化网络。BCI-MX 的独特之处在于它在交联键开始返原后才活化, 因而能够保持胶料的设计

性能。

图 10 示出了在返原过程中加入 BCI-MX 交联键。

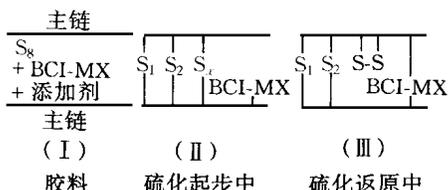


图 10 BCI-MX 补偿交联机理示意图

由图 10 可见, 通过引入热稳定的 BCI-MX 交联键, 可以补偿在返原过程中交联键的损失。图 11 示出了用普通硫化体系硫化 NR 胶料的硫化曲线。显然, 对比胶料在连续硫化期间呈现返原, 而采用 BCI-MX 的胶料则未出现返原现象。定量上看, 对比胶料返原达 18%, 而加入 BCI-MX 的胶料则没有返原。

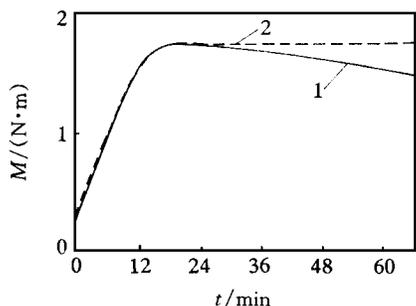


图 11 在 NR 胶料中加入 BCI-MX 的硫化特性(150 °C)

1—对比胶料; 2—加入 BCI-MX 的胶料

表 6 说明了在高温硫化下采用这种技术的影响。

表 6 BCI-MX 对 NR 硫化胶高温硫化的影响

项 目	对比胶料	加入 BCI-MX 胶料
硫化温度/°C	150	160
硫化时间/min	60	30
交联密度 $[(2M_c)^{-1}] \times 10^5$	3.6	3.7
单硫键比例/%	30.0	35.0
双硫键比例/%	10.0	15.0
多硫键比例/%	60.0	20.0
C—C 键比例/%	—	30.0

由表 6 可见, 加入 BCI-MX 的胶料在 160 °C 下的交联密度与 150 °C 下普通硫化体系硫化胶大致相同。这是通过与经典研究一致的 C—C 键形成而实现的。

表 7 和 8 分别给出了对比胶料和加入 BCI-MX 胶料的加工、硫化性能和物理性能。

表 7 BCI-MX 对高温硫化 NR 胶料加工和硫化性能的影响

项 目	对比胶料	加入 BCI-MX 胶料
门尼焦烧(121 °C)/min	33	31
硫化仪数据(MDR2000)		
温度/°C	150	160
t_{90} /min	12	6

表 8 BCI-MX 对高温硫化 NR 胶料物理性能的影响

项 目	对比胶料	加入 BCI-MX 胶料	
硫化温度/°C	150	160	160
硫化时间/min	60	30	30
邵尔 A 型硬度/度	69	67	69
拉伸强度/MPa	22.0	20.4	21.7
扯断伸长率/%	450	430	440
300%定伸应力/MPa	12	10	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	56	70
DIN 磨耗量/nm ³	157	178	148

由表 7 可见, 当硫化温度由 150 °C 升高到 160 °C 时, 加入 BCI-MX 胶料的焦烧安全性稍有下降, 而 t_{90} 大大缩短。

由表 8 可见, 当硫化温度升高时, 对比胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度急剧下降; 而加入 BCI-MX 胶料的综合物理性能良好。

数据还表明, 硫化胶的初始物理性能受交联密度所支配, 而交联键的分布并不很重要。交联密度与定伸应力之间的相关性是可以预测的, 而拉伸强度与交联键分布的相对不敏感性则不够明显。表 7 和 8 中的数据表明 BCI-MX 补偿了交联键的损失, 故在高温下硫化时, 可以保持各种性能。

BCI-MX 除了保持在高温硫化条件下的交联密度外, 还显著降低了因返原引起的胶料物理性能劣化。

固特里奇屈挠试验机长时间的生热试验结果表明, 加入 BCI-MX 胶料在 1 h 内达到平衡温度, 并维持 6 h 而不破坏, 然而对比胶料在不到 1 h 便破坏。

4 结语

(1) 提高硫化温度将导致硫化时间大大缩短, 缩短程度取决于温度升高的幅度。

(2)提高硫化温度导致硫化程度即交联密度下降。

(3)当硫磺用量不变时,增大促进剂用量,可以保持高硫化温度下硫化胶的性能。

(4)改善胶料热稳定性的两种新方法是:①通过采用 HTS 形成稳定的杂键;②通过引入 BCI-MX 补偿返原中交联键的损失。HTS 将是获得良好的抗返原和耐老化性以及改善疲劳

撕裂性能而选择的体系;BCI-MX 将是具有最佳抗返原和为保证较长使用寿命而要求低生热产品的选择。

总之,通过高温硫化可以提高生产效率,而采用高耐热配方可以提高产品的稳定性。

译自美国“Rubber World”, 218[5],
19~29(1998)

橡胶小辞典 11 条

胶乳成膜 film formation for latex 流体状态的胶乳经过简单的物理干燥过程,橡胶粒子互相粘连形成有规则的排列紧密的固态薄膜。

胶乳机械稳定性测定仪 mechanical stability tester for latex 系测定天然胶乳机械稳定性的专用仪器。通常是将天然胶乳置于特制圆盘中,在一定的温度条件下使圆盘以 $14\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度高速旋转,测定从开始搅拌到胶乳表面出现凝固所需的时间。

胶乳净化 latex cleaning 指天然橡胶制胶过程中采取胶乳过滤、离心分离、自然沉降等方法除去胶乳中杂质的过程。

胶乳凝固 latex coagulation 是制胶的重要工艺之一。以少量凝固剂加入胶乳中产生破裂作用,使橡胶粒子不可逆地相互连结、凝聚。常用的凝固剂有甲酸和乙酸。

胶乳快速凝固 rapid coagulation for latex 为缩短胶乳凝固时间,在加有保存剂和稳定剂的鲜胶乳中,加入少量的促凝剂椰子油皂,在凝固剂中加入少量的促凝剂氯化钙,则可促使胶乳尽快凝固成结实凝块。提高促凝剂用量或使用高效的表面活性剂可进一步缩短凝固时间。快速凝固是实现凝固、压片连续化生产、提高制胶效率的必要条件。

胶乳的分级凝固 fractionated coagulation for latex 系制造白绉胶片或浅色绉胶片时采用的胶乳凝固工艺。第一步是在胶乳中加入适量的酸使乳黄凝固而乳白不凝固,滤去乳黄凝块。第二步是向剩下的乳白绉胶乳中再加酸凝固,得到乳白凝块。用乳白凝块可加工制作白

绉胶片或浅色绉片。

胶乳促凝剂 coagulation accelerator for latex

胶乳促凝剂又叫加速凝固剂。系指胶乳凝固过程中在鲜胶乳和凝固剂中分别添加的一类促进胶乳尽快凝固的物质,如椰子油皂和氯化钙。

辅助生物凝固 assisted biological coagulation 利用微生物能促使胶乳凝固的原理,在胶乳中加进一些能加速微生物繁殖的碳水化合物,而使胶乳发生凝固的方法。辅助生物凝固方法在制备子午线轮胎用胶试验中获得了很好的效果。

胶乳的胶凝 latex gelation 系指胶乳变成凝胶但不析出乳清保持其原体积的现象。在胶乳生产过程中,胶乳配合或硫化后,必须经过胶凝定型才能成为制品。常用胶凝有 5 种方法:(1)离子沉积法(即固化剂法)。多用于生产厚度大于 0.2 mm 的浸渍制品。(2)热敏化法。加热敏剂,使胶乳在常温下稳定加热至 $80\sim 90\ ^\circ\text{C}$ 时迅速胶凝,常用于生产复杂胶乳制品。(3)电沉积法。多用于生产高绝缘胶乳制品。(4)迟缓胶凝法。系用氯化钠作迟缓性胶凝剂,多用于生产胶乳海绵。(5)多孔模型胶凝法。常用石膏作模型。

絮凝 flocculation 胶乳粒子在胶乳絮凝剂作用下相互粘附而形成絮状集合体。系胶乳凝固的第一阶段,是一种不可逆的聚集。絮凝剂通常为铵盐一类电解质。

杂胶洗涤机 scrap washer 系指胶厂专用于破碎大块或成团的杂胶,并洗涤除去其中泥沙和杂物的设备,其结构是一种辊筒带槽的双辊筒开放式炼胶机。