

抗硫化返原性能评价方法的研究

徐世传

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 311607)

摘要: 探讨抗硫化返原剂的作用机理, 通过研究5种抗硫化返原剂对轮胎基部胶物理性能、 t_{R97} (胶料硫化转矩达到 M_H 后再下降至97% M_H 所对应的时间)、硫化活化能和硫化返原降解活化能的影响, 考察胶料抗硫化返原性能评价方法。结果表明: 胶料过硫化后单项物理性能变化不能表征抗硫化返原性能; 对于同类配方和相同生产工艺的胶料, t_{R97} 越长, 抗硫化返原性能越好; t_{R97} 、硫化活化能和硫化返原降解活化能结合, 可以评价胶料的抗硫化返原性能。

关键词: 抗硫化返原剂; 抗硫化返原性能; 交联密度; 硫化返原降解活化能; 硫化活化能

硫化返原通常是指在高温硫化条件下, 胶料中的多硫键断裂并形成无用的环硫键, 使胶料交联密度减小, 物理性能降低。橡胶制品的硫化返原, 除了胶料过硫化外, 还包括橡胶制品在使用中的性能降解。橡胶硫化返原的因素主要包括2个方面: 一是热降解, 二是力化学反应。热降解是指橡胶在高温下由于热作用引起的降解, 涉及橡胶分子链的裂解、解聚和侧基分裂, 以及分子内的环化、支化、异构化和分子间的交联反应; 力化学反应是指在外力作用下橡胶分子链断裂而发生化学反应, 如力降解、力化学交联及应力活化反应。应力活化反应是指硫化胶发生弹性形变时, 因键角和键长发生变化, 储备能量增大, 断链反应活化能降低, 使硫化胶的分子链更容易断裂。

抗硫化返原剂种类较多, 但对胶料抗硫化返原性能的评价目前还没有公认的标准, 一般只是考察胶料的物理性能和硫化转矩变化。但随着配方和生产工艺的变化, 胶料的物理性能和硫化转矩变化并不能准确表征抗硫化返原剂性能。本工作通过研究5种常用的抗硫化返原剂对轮胎基部胶物理性能、 t_{R97} (胶料硫化转矩达到 M_H 后再下降至97% M_H 所对应的时间)、硫化活化能和硫化返原降解活化能的影响, 考察抗硫化返原性能的评价方法。

1 抗硫化返原剂的作用机理

硫黄硫化胶的交联键大部分为多硫键, 正硫化天然橡胶(NR)的交联网络如图1所示。

胶料过硫化后, 部分多硫键断裂生成双硫键、单硫键, 甚至环硫键, 使胶料的交联密度减小, 而环硫键对胶料的物理性能无任何贡献, 还会使胶料物理性能下降。过硫化NR的交联网络如图2所示。

而互穿聚合物网络(IPN)中, S—S键、C—C键和C—O—C键在交联网络中互穿, 其中C—C键或C—O—C键的键能比S—S键大很多。IPN过硫化胶的交联键断裂程度比硫黄硫化胶的交联键小, 使IPN过硫化胶还保持较好的物理性能。NR的IPN如图3所示。

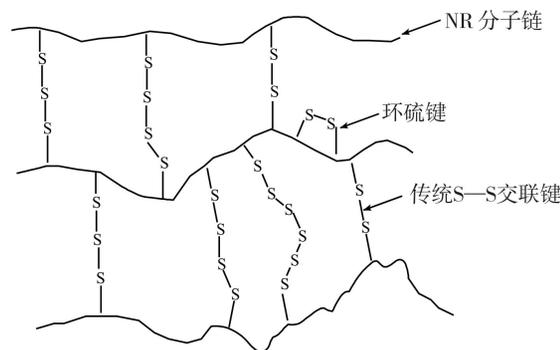


图1 正硫化NR的交联网络示意

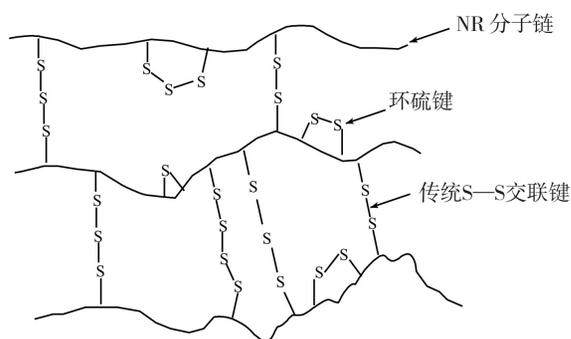


图2 过氧化NR的交联网络示意

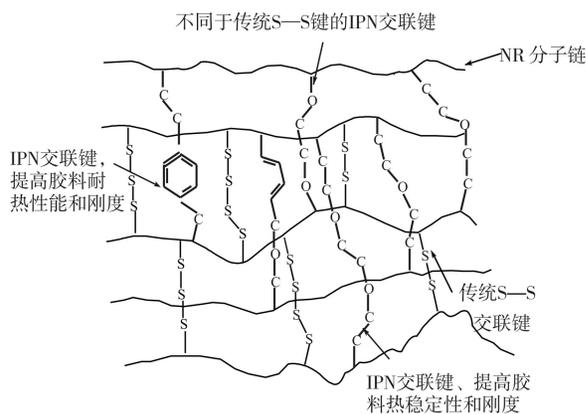
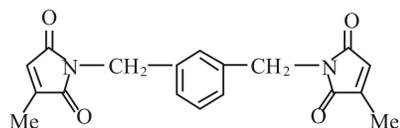


图3 NR的IPN示意

富莱克斯公司的抗硫化返原剂PK900(间二甲苯亚乙基双柠糠酰亚胺)和朗盛化学公司的抗硫化返原剂KA9188[1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷]是2种典型的抗硫化返原剂。抗硫化返原剂PK900的结构式见图4,抗硫化返原剂KA9188的结构式见图5。

抗硫化返原剂PK900在过氧化胶中,双柠糠酰亚胺的双键会发生交联反应,从而补偿胶料多硫键断裂后交联密度的损失,以较好地保持胶料物理性能。抗硫化返原剂KA9188可减少过氧化胶生



Me为甲基。

图4 抗硫化返原剂PK900的结构式

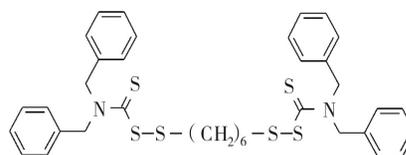


图5 抗硫化返原剂KA9188的结构式

成的环硫键,生成单硫键、双硫键、多硫键和亚甲基键,使交联键不断裂,从而提高胶料的热稳定性。

2 实验

2.1 原材料

NR,国内产品;炭黑,上海卡博特化工有限公司产品;抗硫化返原剂A~E和其它原材料均为市购原材料。

2.2 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和50 t平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;F370型密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WGJ-2500B II型电子拉力机,桂林奥峰电器制造有限公司产品;GT-7017型老化箱,高铁检测仪器有限公司产品。

2.3 配方

S0配方:NR,100;炭黑/白炭黑,48.5;氧化锌/硬脂酸,4.5;硫黄/促进剂,3.9;其它,6;合计,162.9。

S1~S5配方:NR,100;炭黑/白炭黑,48.5;氧化锌/硬脂酸,4.5;硫黄/促进剂,3.9;抗硫化返原剂A~E,1;其它,6;合计,163.9。

2.4 试样制备

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行,加入生胶、填料、氧化锌和硬脂酸。二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶分成6份,在开炼机上按S0~S5配方分别加入其他配合剂,混炼混匀、薄通后下片。胶料在平板硫化机上于151℃下硫化。

2.5 性能测试

胶料物理性能测试均按照相应国家标准进行。

3 结果与讨论

3.1 物理性能

5种抗硫化返原剂对胶料物理性能的影响见表1。从表1可以看出：与S0配方胶料相比，添加抗硫

化返原剂的S1~S5配方胶料，过硫化后的300%定伸应力增长率较大；在5种抗硫化返原剂胶料中，S5配方胶料过硫化后的拉伸强度保持率较高，这可能是由于抗硫化返原剂E在硫化过程中提供了部分

表1 胶料物理性能

项目	S0配方		S1配方		S2配方		S3配方		S4配方		S5配方	
抗硫化返原剂用量/份												
抗硫化返原剂A	0		1		0		0		0		0	
抗硫化返原剂B	0		0		1		0		0		0	
抗硫化返原剂C	0		0		0		1		0		0	
抗硫化返原剂D	0		0		0		0		1		0	
抗硫化返原剂E	0		0		0		0		0		1	
硫化时间(151℃)/min	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60
邵尔A型硬度/度	66	66 (0) ¹⁾	67	67 (0)	68	68 (0)	66	67 (1.52%)	68	68 (0)	66	66 (0)
300%定伸应力/MPa	16.2	16.6 (2.47%)	16.8	19.6 (16.67%)	16.5	18.5 (12.12%)	16.9	17.6 (4.14%)	17.5	18.7 (6.86%)	14.9	16.1 (8.05%)
拉伸强度/MPa	25.4	24.2 (-4.72%)	25.3	22.0 (-13.04%)	25.5	23.0 (-9.80%)	25.1	23.4 (-6.77%)	25.9	22.7 (-12.36%)	26.1	25.0 (-4.21%)
拉断伸长率/%	435	413 (-5.06%)	424	329 (-22.41%)	429	365 (-14.92%)	425	384 (-9.65%)	429	357 (-16.78%)	481	424 (-11.85%)
拉断永久变形/%	30	22 (-26.67%)	31	21 (-32.26%)	25	20 (-20.00%)	30	18 (-40.00%)	29	28 (-3.45%)	30	24 (-20.00%)
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	63 (-39.42%)	107	50 (-53.27%)	66	39 (-40.91%)	97	67 (-30.93%)	88	66 (-25.00%)	109	51 (-53.21%)
110℃×24h热空气老化后												
拉伸强度变化率/%	-29.90	-33.06	-35.57	-29.09	-25.88	-28.26	-27.89	-23.50	-33.98	-26.87	-34.10	-32.40
拉断伸长率变化率/%	-28.74	-23.24	-37.03	-13.98	-37.06	-31.23	-33.88	-21.88	-41.96	-25.21	-42.00	-25.94
拉断永久变形变化率/%	-50.00	-31.82	-51.61	-28.57	-40.00	-25.00	-66.67	-16.67	-48.28	-57.14	-53.33	-37.50

注：1) 括号内数据为硫化60 min时相对于硫化20 min时的胶料性能变化率。

C—C键，即在硫化反应中除形成传统的硫黄交联键外，还生成了C—C键，形成了IPN；胶料其他物理性能变化无明显规律，因此仅从物理性能来看，这些指标变化均不能表征胶料的抗硫化返原性能。

3.2 t_{R97}

对同类配方和相同生产工艺的胶料，用 t_{R97} 表征胶料的抗硫化返原性能是目前普遍采用的方法。

一般认为， t_{R97} 越长，胶料的抗硫化返原性能越好。胶料在不同温度下的 t_{R97} 见表2。从表2可以看出，S₁配方和S₂配方胶料的 t_{R97} 较长，表征抗硫化返原性能相对较好。

3.3 硫化活化能

对于不同配方和生产工艺的胶料，结合硫化活化能和硫化返原降解活化能来考察胶料的抗硫化

表2 胶料在不同温度下的 t_{R97}

硫化温度/℃	S0配方	S1配方	S2配方	S3配方	S4配方	S5配方
151	43.24	84.12	107.38	57.26	49.14	47.06
161	20.60	35.09	46.62	25.08	20.02	22.22
171	11.70	14.13	15.25	10.17	9.01	9.27

返原性能。本工作采用不同硫化温度下的 t_{R97} ，根据不同温度段的降解返原速率，以阿累尼乌斯方程计算硫化返原降解活化能，用硫化返原降解活化能来表征胶料抗硫化返原性能，同时，也用阿累尼乌斯方程计算硫化活化能，以了解抗硫化返原剂对胶料硫化速率的影响。阿累尼乌斯方程如下：

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{2}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

式中， k 为硫化速率， E_a 为反应活化能， R 为气体常数， T 为绝对温度， A 为经验常数（频率因子）。 k_2 和 k_1 分别为温度 T_2 和 T_1 时的硫化速率。

硫化活化能可以反映硫化反应的快慢，将不同温度下的 t_{90} 的倒数作为此温度下的硫化速率，即 $k_i=1/t_{90}$ ，代入式（2），计算不同温度下的硫化活化能。胶料的硫化活化能见图6。

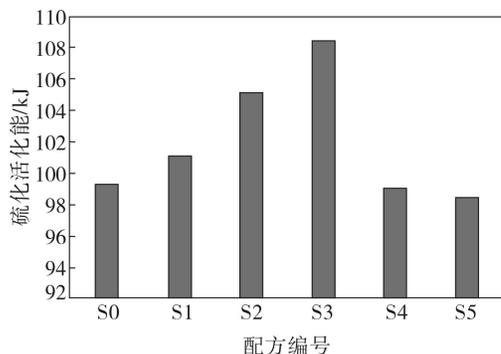


图6 胶料的硫化活化能

从图6可以看出，与S0配方胶料相比，S1配方、S4配方和S5配方胶料的硫化活化能基本相当，S2配方和S3配方胶料的硫化活化能较大。从硫化速率考虑，S1配方、S4配方和S5配方胶料较快，因此硫化速率并不能完全反映抗硫化返原性能。下面进一步考察胶料的硫化返原降解活化能。

3.4 硫化返原降解活化能

硫化返原降解活化能可以反映硫化返原反应的难易。硫化返原降解活化能越大，胶料越不容易发生硫化返原和降解。将不同温度下 t_{R97} 的倒数作为硫化返原速率，即 $k_i=1/t_{R97}$ ，代入式（2），计算不同温度下胶料的硫化返原降解活化能。胶料的

硫化返原降解活化能见图7。

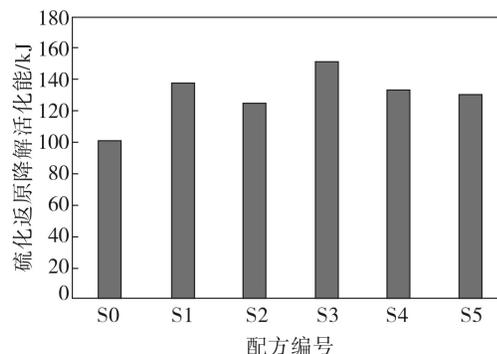


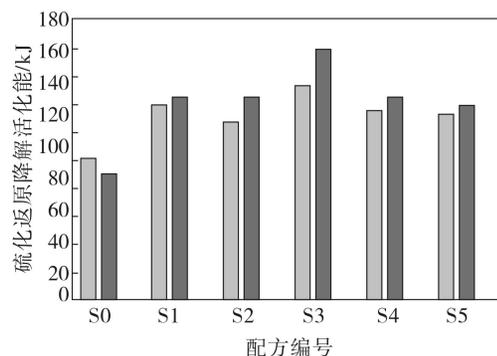
图7 胶料的硫化返原降解活化能

从图7可以看出：与S0配方胶料相比，S1配方和S3配方胶料的硫化返原降解活化能较大，说明其抗硫化返原性能相对较好。

从前面分析可以看出，S1配方和S2配方胶料的 t_{R97} 较长，硫化返原降解活化能较大，而S1配方胶料的硫化活化能较小，硫化速率较大。总的来看，在5种抗硫化返原剂中，抗硫化返原剂A是优选的抗硫化返原剂。

3.5 硫化仪

为了考察硫化仪对胶料硫化返原降解活化能的影响，本工作选择进口与国产2种硫化仪分别测试6种胶料的硫化返原降解活化能，结果见图8。



浅色框—进口硫化仪；深色框—国产硫化仪。

图8 不同硫化仪测试的胶料硫化返原降解活化能

从图8可以看出，2种硫化仪测试的胶料硫化返原降解活化能略有差异，但总体趋势一致，不影响对胶料抗硫化返原性能的判断。

4 结论

(1) 不同抗硫化返原剂的作用机理不一样,但都有补偿硫化胶交联键,保持交联密度的作用。

(2) 单项物理性能过硫化后的变化不能够表征胶料的抗硫化返原性能。

(3) t_{R97} 可以表征同类配方和相同生产工艺胶料的抗硫化返原性能。 t_{R97} 越长,胶料的抗硫化返原性能越好。

(4) 硫化仪型号不影响胶料抗硫化返原性能的测试。

(5) t_{R97} 、硫化活化能和硫化返原降解活化能结合,可以表征胶料的抗硫化返原性能,判断抗硫化返原剂性能优劣。综合来看,本工作S1配方胶料 t_{R97} 较长,硫化返原降解活化能较大,硫化活化能较小,硫化速率较大,因此抗硫化返原剂A是优选的抗硫化返原剂。

Study on Evaluation Methods of Anti-Reversion Properties

Xu Shichuan

(Hangzhou Zhongce Rubber Co., Ltd., Hangzhou 311607, China)

Abstract: In this study, the mechanism of anti-reversion agents was discussed. The influence of five anti-reversion agents on the physical properties, curing activation energy and reversion activation energy of the tire base compound were experimentally investigated, and the evaluation methods of anti-reversion agents were discussed. It was found that the anti-reversion properties of the compound could not be assessed by the change of a single physical property after curing. For the compounds having similar recipe and production process, when the t_{R97} (the time for the torque decreased from when it reached M_H to 97% of M_H) was higher, the anti-reversion property was better. It was then recommended to use t_{R97} , curing activation energy, and reversion activation energy together to evaluate the properties of anti-reversion properties.

Keywords: anti-reversion agent; anti-reversion property; crosslinking density; reversion activation energy; curing activation energy



信息·资讯

大陆公司合肥轮胎厂将扩产至800万条

大陆轮胎公司计划2015年投资4250万美元,将其合肥轮胎工厂的年产能扩增至800万条,同时还将投资480万美元建设测试中心,并在该厂厂房屋顶上铺设近1万 m^2 电池板,这些电池板所产生的电能可满足100万条轮胎年产能的

用电需求。这笔投资是该公司在2012年宣布的2.15亿美元扩建计划的一部分。

这家合肥工厂是大陆公司投资2.6亿美元于2011年开设的,规划产能目标为1600万条。

国 益