

抗硫化返原剂在天然橡胶中的应用研究

顾培霜, Siegfried Ratzeburg, 吴忠成, 朱家顺, 刘华侨

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266100]

摘要:研究抗硫化返原剂WY808, WK901, WY9188, HT-K在全天然橡胶体系配方中的应用, 对比其抗硫化返原效果。结果表明: 在4种抗硫化返原剂中, 抗硫化返原剂WY9188和WK901的抗硫化返原效果具有明显优势; 抗硫化返原剂WY9188在硫化返原后期和整体阶段的抗硫化返原效果较好; 抗硫化返原剂WK901在硫化返原前期的抗硫化返原效果优良; 4种抗硫化返原剂均能改善过硫化状态硫化胶的物理性能; 在0.5~1.5份用量范围内, 抗硫化返原剂WK901的最佳用量为1.5份, 抗硫化返原剂WY808的最佳用量为1份。抗硫化返原剂WK901, WY808, HT-K可以直接添加, 不需要对原硫化体系进行调整。使用抗硫化返原剂WY9188时需要适当减小促进剂用量。

关键词:抗硫化返原剂; 天然橡胶; 过硫化状态; 抗硫化返原性能; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺5

文章编号: 2095-5448(2019)07-0410-04

文献标志码: B

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.07.0410

天然橡胶(NR)具有拉伸强度高、半成品粘性好以及合成橡胶相容性好的特点, 应用广泛, 但其缺点是硫化后容易返原, 硫化曲线平坦性差^[1]。过硫化胶料强度降低, 使用寿命缩短, 因此降低NR胶料的硫化返原程度具有重要的意义, 在胶料中添加抗硫化返原剂是一种快捷有效的方法^[2]。轮胎带束层胶料的生胶体系采用全NR体系, 改善抗硫化返原性能可以提高胶料的耐疲劳性能和其他物理性能。

目前市场上的抗硫化返原剂主要有4种: 抗硫化返原剂WY808, WK901, WY9188, HT-K。

抗硫化返原剂WY808的化学成分是二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐, 其抗硫化返原机理是分子直接参与硫化反应, 分子中较长且具有柔性的六亚甲基基团嵌入橡胶分子间的硫原子交联键, 赋予硫化胶优异的动态或热作用下的耐屈挠性能。

抗硫化返原剂WK901的化学成分是1,3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯, 以热稳定性好的碳-碳交联键补偿因返原而损失的硫交联键, 保持胶料的交

联密度, 在保证硫化胶良好的物理性能的同时提高耐热老化性能, 降低动态生热。

抗硫化返原剂WY9188的化学成分是1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酸二硫)-己烷, 作为一种特殊的交联剂, 其可在交联网络中引入柔性碳链, 提高产品的热稳定性和动态耐屈挠性能^[3]。

抗硫化返原剂HT-K是一种锌皂类加工助剂, 在以硫黄为主的硫化体系中, 具有抗硫化返原作用。

本工作采用轮胎带束层胶料配方, 对上述4种抗硫化返原剂进行对比试验, 了解其作用阶段和最佳用量。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国正大农业集团公司产品; 抗硫化返原剂WY9188和WY808, 上海麒祥化工有限公司产品; 抗硫化返原剂WK901, 上海君浦化工有限公司产品; 抗硫化返原剂HT-K, 山东阳谷华泰化工有限公司产品; 环保芳烃油V500, 德国汉圣化工有限公司产品。

1.2 配方

NR 100, 炭黑N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1, 环保芳烃油

作者简介: 顾培霜(1981—), 女, 山东青岛人, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师, 学士, 主要从事轿车轮胎配方设计及工业化研究。

E-mail: od0019@tta-solution.com

V500 5, 硫黄 4.4, 促进剂TBBS 1, 抗硫化返原剂(变品种) 变量, 其他 12。

抗硫化返原剂变量试验方案如表1所示。

抗硫化返原剂	表1 抗硫化返原剂变量试验方案 份								
	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
WY808	0	0.5	1	1.5	0	0	0	0	0
WK901	0	0	0	0	0.5	1	1.5	0	0
WY9188	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0
HT-K	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.7L型密炼机和 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机, 青岛科技大学混炼工程研究室产品; MM4130C型无转子硫化仪, 高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品; UT-2060型拉力试验机, 优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。

一段混炼在密炼机内进行, 转子转速为 $55\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 总混炼时间为6 min, 冷却水温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: NR $\rightarrow$ 压压砣(0.5 min) $\rightarrow$ 小料 $\rightarrow$ 压压砣(1 min) $\rightarrow$ 2/3炭黑 $\rightarrow$ 压压砣(1.5 min) $\rightarrow$ 1/3炭黑和环保芳烃油V500 $\rightarrow$ 压压砣(1.5 min) $\rightarrow$ 提压砣, 清扫 $\rightarrow$ 压压砣(1.5 min) $\rightarrow$ 排胶(温度为 $162\text{ }^{\circ}\text{C}$), 在开炼机上下片, 冷却, 停放0.5 h后进行二段混炼。

二段混炼工艺为: 将一段混炼胶均分成9份, 在开炼机上按试验配方分别加硫黄、促进剂TBBS、抗硫化返原剂, 辊温为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 薄通, 打三角包8次, 下片, 停放。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试, 为了使硫化返原现象更明显, 测试条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ 。

(2) 拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试, 试样硫化条件分别为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ (正硫化状态)和 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ (过硫化状态)。

(3) 其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 终炼胶硫化返原时间

硫化曲线上转矩达到最大值意味着胶料硫化

完成(对应时间记为 t_{c100}), 随着时间的继续延长, 由于硫化返原, 转矩下降。本工作中用转矩达到 $F_{\max}$ 以后下降至设定转矩所用的时间表征抗硫化返原特性。转矩由 $F_{\max}$ 降至 $90\%F_{\max}$ 所用的时间(R_V)定义为整体抗硫化返原特性; 转矩由 $F_{\max}$ 降至 $97\%F_{\max}$ 所用的时间(R_{V1})定义为初始抗硫化返原特性; 转矩达到 $F_{\max}$ 后由 $93\%F_{\max}$ 降至 $90\%F_{\max}$ 所用的时间(R_{V2})定义为后期抗硫化返原特性。时间越长, 抗硫化返原性能越好。

胶料的硫化曲线如图1所示。

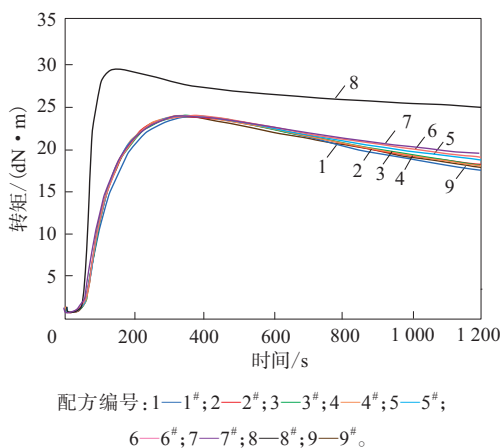


图1 胶料的硫化曲线

从图1可以看出: 由于抗硫化返原剂WY9188具有促进剂的部分作用, 添加抗硫化返原剂WY9188的8[#]配方胶料的硫化速度较快, $F_{\max}$ 明显提高, 从硫化后期的曲线整体平坦性来看, 抗硫化返原剂WY9188胶料明显好于其他配方胶料, 说明引入键能更高的柔性碳链能有效降低硫化返原程度; 未添加抗硫化返原剂的1[#]配方胶料硫化返原现象最明显; 添加抗硫化返原剂WK901的5[#]—7[#]配方胶料中, 随着抗硫化返原剂WK901用量的增大, 胶料抗硫化返原效果逐渐提高, 抗硫化返原剂WK901同样引入了柔性碳链结构, 但并没有引起硫化速度和转矩的变化。使用抗硫化返原剂WK901, WY808或HT-K时均不需要对原硫化体系进行调整, 直接添加即可, 而使用抗硫化返原剂WY9188时需要适当减小促进剂的用量。

抗硫化返原剂对胶料硫化特性和抗硫化返原特性的影响如表2所示。

从表2可以看出: 随着抗硫化返原剂WY808用

表2 抗硫化返原剂对胶料硫化特性和抗硫化返原特性的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
t_{c100}/min	6.33	5.93	5.70	5.58	5.80	5.83	6.30	2.58	3.43
R_V/min	5.22	5.43	5.75	5.78	5.80	6.23	6.65	6.72	4.35
R_{V1}/min	2.28	2.13	2.38	2.35	2.47	2.58	2.48	1.48	1.48
R_{V2}/min	1.23	1.40	1.43	1.47	1.40	1.58	1.83	3.27	1.35
R_V 变化率 ¹⁾ /%		4	10	11	11	19	27	29	-17
R_{V1} 变化率 ¹⁾ /%		-7	4	3	8	13	9	-35	-35
R_{V2} 变化率 ¹⁾ /%		14	16	19	14	28	49	165	9

注:1)与1[#]空白配方对比。

量增大, R_V 变化率增大,抗硫化返原剂WY808用量为1和1.5份时的抗硫化返原效果接近;随着抗硫化返原剂WK901用量增大, R_V 变化率显著增大;4种抗硫化返原剂的 R_{V2} 变化率均大于 R_{V1} 变化率,说明在硫化返原后期的抗硫化返原效果均好于硫化返原前期;与其他3种抗硫化返原剂相比,抗硫化返原剂WK901的硫化返原前期抗硫化返原效果较好,抗硫化返原剂WY9188的硫化返原后期和整体抗硫化返原效果较好。

2.2 硫化胶物理性能

硫化胶物理性能如表3所示。

从表3可以看出:与未添加抗硫化返原剂的1[#]配方硫化胶相比,添加抗硫化返原剂的2[#]—9[#]配方过硫化状态硫化胶的拉伸强度均有所提高,并且硬度变化均较小,表明4种抗硫化返原剂均具有一

定的抗硫化返原效果;抗硫化返原剂WY808用量为1份时,过硫化状态硫化胶的综合性能最佳;随着抗硫化返原剂WK901用量在0.5~1.5份范围内增大,过硫化状态硫化胶的拉伸性能逐渐提高,抗硫化返原剂WK901用量为1.5份时,过硫化状态硫化胶的拉伸性能较好。

3 结论

(1)从硫化返原时间来看,各抗硫化返原剂在硫化返原后期的抗硫化返原效果均优于硫化返原前期。抗硫化返原剂WK901在硫化返原前期的抗硫化返原效果较好,抗硫化返原剂WY9188在硫化返原后期和整体阶段的抗硫化返原效果较好。

(2)从拉伸性能来看,在过硫化状态下,添加了抗硫化返原剂的硫化胶硬度变化及拉伸性

表3 抗硫化返原剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
正硫化(150℃×20 min)									
邵尔A型硬度/度	72	72	70	70	72	70	73	74	71
100%定伸应力/MPa	4.22	4.37	3.62	4.19	4.02	3.40	4.22	5.01	4.06
300%定伸应力/MPa	17.67	17.18	15.62	17.27	16.53	14.81	16.90	—	16.39
拉伸强度/MPa	20.22	21.69	21.20	22.31	21.75	22.27	22.83	23.91	22.48
拉断伸长率/%	337	364	382	352	389	377	397	268	359
过硫化(170℃×20 min)									
邵尔A型硬度/度	61	63	67	63	67	69	69	73	69
邵尔A型硬度变化/度	-11	-9	-3	-7	-5	-1	-4	-1	-2
100%定伸应力/MPa	2.29	2.56	3.34	2.54	3.14	3.43	3.41	4.76	3.47
100%定伸应力变化率/%	-46	-41	-8	-39	-22	1	-19	-5	-15
300%定伸应力/MPa	9.91	11.31	14.11	11.40	13.69	14.17	14.84	—	14.76
300%定伸应力变化率/%	-44	-34	-10	-34	-17	-4	-12	—	-10
拉伸强度/MPa	17.99	19.10	20.27	20.35	20.51	21.18	22.44	22.00	21.35
拉伸强度变化率/%	-11	-12	-4	-9	-6	-5	-2	-8	-5
拉断伸长率/%	448	432	402	461	410	399	404	293	406
拉断伸长率变化率/%	33	19	5	31	5	6	2	9	13

能变化率均小于未添加抗硫化返原剂的硫化胶,表明4种抗硫化返原剂均具有一定的抗硫化返原效果。

(3) 抗硫化返原剂用量并非越大越好。抗硫化返原剂WY808用量为1份时,过氧化状态硫化胶的综合性能较好。抗硫化返原剂WK901用量为1.5份时,硫化胶的综合性能较好。

(4) 在4种抗硫化返原剂中,抗硫化返原剂WY9188和WK901具有明显的优势。抗硫化返原剂WK901, WY808, HT-K可以直接添加,不需

要对原硫化体系进行调整。使用抗硫化返原剂WY9188时需要适当减小促进剂用量。

参考文献:

- [1] 林广义,孔令伟,井源,等. 不同产地天然橡胶标准的微观结构和性能[J]. 橡胶工业,2018,65(6):605-611.
- [2] 孙志祥,梁诚. 橡胶助剂新品种和新工艺的开发与应用[J]. 轮胎工业,2014,34(11):643-651.
- [3] 武文杰,李海,王颖悟,等. 多功能交联剂WY9188对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2018,38(9):550-555.

收稿日期:2018-12-26

Application of Anti-reversion Agent in Natural Rubber

GU Peishuang, Siegfried Ratzeburg, WU Zhongcheng, ZHU Jiashun, LIU Huaqiao

[TTA (Qingdao) Tire Technology Co., Ltd., Qingdao 266100, China]

Abstract: The application of anti-reversion agent WY808, WK901, WY9188 and HT-K in the formulation of all natural rubber system was studied, and the anti-reversion properties were compared. The results showed that, among the four kinds of anti-reversion agent, WY9188 and WK901 had obvious advantages. WY9188 had better late-stage and overall anti-reversion effect, while WK901 had excellent early-stage anti-reversion effect. The physical properties of the overcured vulcanizates could be improved with any of the four kinds of anti-reversion agent. Within the dosage range of 0.5 ~ 1.5 phr, the optimum dosage of WK901 was 1.5 phr, and that of WY808 was 1 phr. WK901, WY808, HT-K could be used directly without any adjustment on the original vulcanization system. It was necessary to reduce the dosage of accelerator with addition of WY9188.

Key words: anti-reversion agent; natural rubber; overcure; anti-reversion property; physical property

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就,纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年,在迎来建国70周年华诞之际,中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部,邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员,编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》),并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语,概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌,涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、

天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章,并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势,对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望,内容充实、图文并茂,具有重大历史和现实意义,颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸,正文320页,每本定价1 000元(含邮费,可开发票),数量有限,欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。