

用 QDI 稳定轮胎胶料

Frederick Ignatz Hoover¹, Rabin Datta²

(1. Flexsys America; 2. Flexsys NV)

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺5

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2002)02-0102-03

高里程轮胎要求硫化胶具有较长的使用寿命,胶料的物理性能取决于多种因素,不仅仅是胶料中所用的橡胶、填料以及骨架材料。NR 是重型轮胎(例如载重轮胎、航空轮胎和工程机械轮胎)选用的弹性体,它可以提供这些苛刻用途轮胎所需优异的强度和耐疲劳性能,

兼有长疲劳寿命和良好的韧性——即抗撕裂性的弹性体需要用硫黄硫化,促进剂的品种和硫黄与促进剂的比例决定了硫交联键的特性。硫的序列,亦即每个交联键中硫原子的平均数基本上决定了所得硫化胶的特性。

富含长多硫键(即每个交联键有 4, 5, 6 及其以上个硫原子)的网络,其耐疲劳和抗撕裂性能要优于富含单硫键和双硫键的网络。通常,富含双硫键和单硫键的网络,其耐热氧化性能优于以多硫键为主的网络。其原因如下:(1)多硫键网络容易返原;(2)多硫键容易氧化降解。反之,单硫键和双硫键网络具有抗氧化性能,同时耐返原。单硫键可分解为次磺酸衍生物,可作为高效防老剂。但是,富含单硫键和双硫键的网络的耐疲劳性能和抗撕裂性能差。因此,苛刻用途(亦即要求具有优异耐屈挠-疲劳和抗撕裂性能)的胶料需要富含多硫键的网络。为此,还需要在配方中添加有助于维持富含多硫键网络的防老剂。

返原是硫网络的降解,会引起硫化胶物理性能下降。返原在过硫以及在高温硫化时发生,促进剂碎片与锌离子和/或胺配位化合物对其有催化作用,特别是胺对耐返原性能有不利影响。事实上,尽管与 2-巯基苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑二硫化物相比,次磺酰胺提供延迟性快速硫化,但仍极大地加快了返原。当添加到典型胶料中以

后,胺、锌胺配位化合物或锌-胺-促进剂配位化合物同样可加快返原。因此,传统胺类防老剂尽管有防止氧化降解的功效,但可能有促进硫网络降解的负面影响。维护老化时的多硫键网络有助于改善硫化胶的动态物理性能、耐疲劳性能和抗撕裂性能。

防止胺类防老剂促进返原的可能方法是采用非胺类防老剂或采用与聚合物结合的胺类防老剂,但是非胺类防老剂不足以防止硫黄硫化胶氧化和臭氧降解,仅采用与聚合物结合的防老剂也是不可接受的,臭氧和氧引起的降解主要发生在橡胶表面,因此需要采用可扩散的防老剂。

臭氧的反应性强烈,因此臭氧降解可看作是表面现象,而氧引起的降解不仅发生在表面,而且还深入到橡胶深层。因此与聚合物结合的防老剂可提供某种程度的防护,但必须与可在橡胶中扩散的防老剂并用。

醌二亚胺(QDI)是多功能橡胶助剂,在混炼、加工和硫化过程中可与聚合物结合,因此具有非短效防老剂的特征。

Raevsky 等进行了添加 N,N'-二苯基醌二亚胺的 IR 胶料与空白胶料的对比试验,测量氧相对导入时间,发现醌二亚胺抑制了胶料氧化。

将混炼胶置于苯中溶解后,再放入乙醇中沉淀(重复 3 次),观察到强度逐渐下降和对应于醌二亚胺自由基的稳定的 ESR(顺磁共振)信号。作者推断,材料与聚合物结合,通过聚合物与醌二亚胺的反应,生成了相对稳定的高相对分子质量的自由基。

Cain 等研究了含有不同醌二亚胺、填充炭黑、用次磺酰胺硫化的 NR 胶料。NR 胶料共沸

抽提物的薄层色谱和紫外光谱分析表明,60%~75%的原始醌二亚胺转化成对应的对苯二胺(PPD)。其余的醌二亚胺无法测出(在添加 PPDs 的硫化胶中,发现 90%~98%的对苯二胺)。

Raevsky 的研究也发现,添加醌二亚胺的抽提硫化胶与添加对应 PPD 的类似抽提硫化胶相比,其摄氧量增大了 2~3 倍,达到 1%。这一事实证实了某些醌二亚胺与橡胶网络相结合起到防老剂的作用。

在 NR 胶料中,添加的醌二亚胺有 30%~45%与聚合物结合,这种结合防老剂具有长效防老剂的特性,但是由于它已结合到聚合物的主链上,因此不会对多硫键的降解起作用。本研究的目的是确定与对应的 PPD 相比,醌二亚胺能否提供更好的网络稳定性。网络稳定性用于在有氧条件下老化后多硫键网络的保持率和动态力学性能保持率的评价。

1 实验

所有橡胶助剂,包括 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-醌二亚胺,在使用时均未进一步进行纯化处理。胶料配方见表 1。

表 1 NR 胶料配方

份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
防老剂 6PPD	0	2.0	0	1.0
QDI	0	0	2.0	1.0

注:其余组分为 NR(SMR10) 100;炭黑 N330 50;氧化锌 5;硬脂酸 2;芳烃油 3;促进剂 CBS 0.6;硫黄 2.3。

胶料混炼分两段进行,在一段混炼中,将除硫化剂以外的所有配料均投入混炼室容积为 1.0 L 的实验室密炼机中。排胶温度为 145~150℃,停放 24 h 后,在两辊开炼机上进行二段终炼。

分别用门尼粘度计和动模硫化仪测定胶料的加工性能和硫化特性。NR 胶料在 150℃下硫化至 t_{90} ,用此硫化胶制备试样,测试物理性能和动态力学性能。采用万能试验机按照 ISO 37 测定硫化胶的应力-应变性能。

采用的其它物理试验方法依据如下:撕裂强度(圆弧形试样,1 mm 割口)——ISO 34:1994;磨耗——DIN 53516;疲劳破坏(14[#] 凸轮)——

ASTM D 4482—85。

老化试验按照 ASTM D 865—88 进行。共沸抽提方法是将试样置入索氏抽提器中,以丙酮-氯仿-甲醇共沸液回流加热 16 h,然后将样品置于空气中至少干燥 24 h 才能进行老化试验。用动态分析仪测定硫化胶的粘弹性能,试验条件为:15 Hz, -20℃/+60℃,1%动态应变。

为说明硫化胶的结构,使用 Ellis 等报道的方法,将硫化胶置于甲苯中进行平衡溶胀,得到的 V_r 值用公式转换成门尼-里夫林弹性常数(C_1),并最后转换成化学键含量。采用 Savill 等报道的方法测定单硫键、双硫键以及多硫键的比例。

2 结果

4 种胶料的硫化特性及物理性能见表 2。

从表 2 可以看出,醌二亚胺分子的独特之处在于它既有防老剂的功能,又有防焦剂的特性,虽然通常胺类防老剂会缩短焦烧时间,但醌二亚胺却改善了 NR 胶料的焦烧安全性。其硫化胶经历了抽提和老化,完全模拟了橡胶的使用条件,采用醌二亚胺,提高了硫化胶的模量。这早已为他人证实,醌二亚胺确实与聚合物链发生了反应。

与含防老剂 6PPD 的对比胶料相比,含醌二亚胺的胶料抽提后的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率要高得多。

若醌二亚胺改善了与炭黑的相互作用,则对滞后性能产生积极影响。胶料粘弹性能见表 3。

含醌二亚胺胶料的能量损耗($\tan\delta$)降低,表明将有利于减少轮胎的滚动损失。但是这种改善不会对牵引性能造成不利的影响,如图 1 所示。

为了弄清与含醌二亚胺硫化胶老化性能改善的相关性,分析了老化前后硫化胶的网络结构。

表 4 示出了 NR 胶料的总交联键、多硫键、双硫键以及单硫键含量。

还用类似方法研究了含有 NR/BR 并用胶的胎侧和胎面胶配方。

胎侧和胎面胶配方分别见表 5 和 6,网络研究结果见表 7 和 8。

3 讨论

网络经历返原表现为多硫键含量减少,而单

表 2 硫化胶物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化仪数据(150)				
$\Delta S/(N \cdot m)$	1.66	1.55	1.60	1.56
$M_L/(N \cdot m)$	0.24	0.25	0.20	0.22
t_{92}/min	4.3	4.4	5.0	4.6
t_{90}/min	12.1	11.5	11.8	11.6
硫化速度($t_{90} - t_{92}$)/min	7.8	7.1	6.8	7.0
门尼焦烧 $t_s(120)/min$	29.8	28.0	32.1	32.7
100 %定伸应力/MPa				
老化前	3.4	3.3	3.7	3.5
老化后	4.2	4.3	4.8	4.7
抽提老化后	3.9	4.5	5.3	5.4
300 %定伸应力/MPa				
老化前	16.5	15.6	17.5	16.1
老化后	17.9	18.4	20.1	19.9
拉伸强度/MPa				
老化前	26.6	28.4	28.6	28.4
老化后	20.2	27.3	26.2	27.7
抽提老化后	9.4	16.9	21.7	20.7
扯断伸长率/ %				
老化前	450	415	450	510
老化后	330	450	390	420
抽提老化后	200	260	300	300

注:硫化条件为 150 $\times t_{90}$;老化条件为 80 $\times 5$ d;抽提液为丙酮/氯仿/甲醇共沸混合物,50 $\times 12$ h。

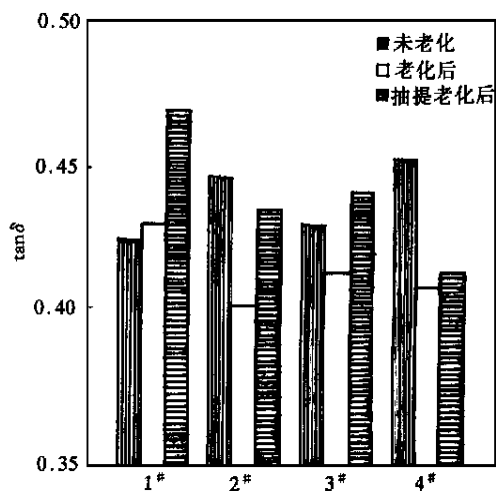
表 3 硫化胶粘弹性能

性 能	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
弹性模量/MPa				
老化前	9.8	9.3	8.9	9.3
老化后	9.9	11.0	11.2	10.8
抽提老化后	10.0	11.2	10.3	10.5
粘性模量/MPa				
老化前	1.10	1.07	0.85	1.07
老化后	1.29	1.35	1.25	1.18
抽提老化后	1.21	1.31	1.01	1.14
$\tan \delta$				
老化前	0.112	0.115	0.096	0.114
老化后	0.130	0.123	0.111	0.110
抽提老化后	0.121	0.117	0.097	0.109

注:粘弹性性能试验条件为 15 Hz,60 ,1 %应变;抽提液为水,50 $\times 14$ d;热空气老化条件为 100 $\times 3$ d。

硫键含量增多。此外,发生返原时,还生成硫酸锌、环硫化物和共轭二烯及三烯。返原的总体特征表现为胶料的物理性能下降。

本研究最引人瞩目的结果是,使用醌二亚胺防老剂使氧老化后返原程度减轻。在研究的每一

图 1 不同防老剂对 $\tan \delta$ 的影响

温度为 - 20

表 4 交联密度和各种交联键的分布

交联密度 $\times 10^5 /$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
老化前				
总计	4.95	5.01	5.20	5.05
多硫键	3.96	3.98	4.02	4.01
双硫键	0.84	0.85	0.88	0.85
单硫键	0.15	0.18	0.30	0.19
老化后				
总计	5.15	5.20	5.30	5.15
多硫键	2.31	3.10	3.76	3.16
双硫键	0.64	0.70	0.77	0.72
单硫键	2.20	1.40	0.77	0.72

注:老化条件为 80 $\times 5$ d。

表 5 NR/BR 胎面胶配方

组 分	配方编号		
	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ²⁾
防老剂 6PPD	2	0	0
醌二亚胺	0	2	2

注:基本配方:恒粘度 SMR 60;BR1203 40;炭黑 N339 55;芳烃油 Sundex8125 5;氧化锌 3;硬脂酸 2;石蜡(Sunolite 240) 1.5;促进剂 NS 1;硫磺 2。1)防老剂加入一段混炼胶;2)防老剂加入二段混炼胶。

例中,与含防老剂 6PPD 的胶料相比,用醌二亚胺防护胶料老化后保有较高比例的多硫键,且老化时生成的单硫键较少。

这些数据表明,含醌二亚胺的胶料中缺少破

(下转第 111 页)

表 6 NR/ BR 胎侧胶配方 份

组 分	配方编号		
	1	2	3
增塑剂(Renacit-11)	0.25	0	0
Q-Flex QDI	0	0.25	0
防老剂 6PPD	3	0	0
QDI	0	2.75	3.00

注:基本配方为恒粘度 SMR 50;BR1203 50;炭黑 N330 20;炭黑 N550 20;硬脂酸 1;氧化锌 3;芳烃油(Sundex 8125) 4;石蜡(Sunolite 240) 2.5;树脂(Picco 6100) 6;促进剂 TBBS 1.0;不溶性硫黄 2.28。

表 7 NR/ BR 胎面胶交联密度和 交联键分布

交联密度 $\times 10^5/$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	配方编号		
	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ²⁾
老化前			
总计	5.25	5.40	5.38
多硫键	3.37	3.40	3.42
双硫键	0.70	0.75	0.73
单硫键	1.18	1.25	1.23
老化后			
总计	6.12	6.02	5.97
多硫键	1.90	2.22	2.22
双硫键	0.65	0.67	0.70
单硫键	3.57	3.13	3.05

注:老化条件为 100 $\times 3$ d;1)和 2)同表 5。

坏多硫键的游离胺,从而保留了较多完整的高序列硫交联键。此外,典型胶料研究表明,当醌二亚胺与游离碳反应时,在烷基氮原子上以及醌环上可能发生附着。醌二亚胺一旦附着到聚合物主链上,活动性能将受到限制,化学性质可能变成含 PPD 叔胺基团的化学性质。这些叔胺部分可有效地络合锌离子和锌-促进剂碎片,从而限制了它们在硫化胶中的活动性。这些提出的聚合物与 PPD-锌配位化合物结合,维护了多硫键,从而减轻了返原,维持了防老剂长久的活性。当醌二亚胺与聚合物主链发生反应时,在任何情况下,硫化

表 8 NR/ BR 胎侧胶交联密度和 交联键分布

交联密度 $\times 10^5/$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	配方编号		
	1	2	3
老化前			
总计	4.65	4.78	4.72
多硫键	2.91	2.97	2.86
双硫键	0.66	0.65	0.63
单硫键	1.08	1.16	1.23
老化后			
总计	5.43	5.51	5.60
多硫键	1.11	1.54	1.52
双硫键	0.60	0.62	0.58
单硫键	3.72	3.35	3.50

注:老化试验条件为 100 $\times 3$ d;配方中的 QDI 加入二段混炼胶中。

胶的普通防护机理似乎都要发生变化。

虽然通常认为返原在 NR 胶料中才是有意义的,但本研究的结果表明,即使在 NR/ BR 并用胶料中也可测到返原现象,而在硫化仪试验中,这种返原并不很明显。

醌二亚胺在硫化时主要转化为 PPD 或与聚合物结合。除了当橡胶暴露于苛刻环境时(如溶剂、酸雨、洗涤液等中),结合部分可提供永久性防老剂功能外,醌二亚胺防老剂的防护作用与 PPD 大致相同。本研究的老化试验表明,QDI 防护胶料的氧老化性能类似于 PPD 防护胶料,但在有氧条件下的返原减轻了。

4 结语

醌二亚胺防老剂对 NR 或 NR 并用硫化胶的防护作用类似于普通 PPD 防老剂。在有氧环境中,当胶料用 QDI 防老剂防护时,返原减轻了。由于老化时返原化学反应减弱,使用 QDI 的硫化胶动态力学性能保持率优于使用 PPD 的硫化胶。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber World”,222[5],43(2000)