

过氧化物-硫黄并用橡胶硫化体系

Brodsky G. I. 著 曾泽新译 涂学忠校

与其它硫化体系相比,由硫黄和硫化促进剂组成的传统胶料硫化体系可提供良好的物理机械性能和成本的综合平衡。然而该体系也有某些缺点,例如:

(1)高硫化温度下的硫化返原。

(2)聚合物链间交联键的稳定性比较低(键的多硫化物性质和 $251\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的较低键能。与之相比,C—C 键的键能为 $351\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[1]。这是硫化橡胶耐老化性能差和压缩永久变形大的原因之一。

(3)许多硫化促进剂涉及到橡胶混炼和硫化作业期间亚硝胺(疑为致癌剂)形成的有关环境问题^[2]。

在耐老化、压缩永久变形或颜色稳定性为重要因素的橡胶中使用了过氧化物。尽管硫黄硫化胶在老化过程中多硫键、环硫化物和游离硫之间能进行重排,但是过氧化物硫化胶的 C—C 键则不可能发生这种变化。后者在老化过程中只能发生断键。

表 1 汇总了这两种硫化体系对某些橡胶性能的影响。在某些情况下,两种硫化体系的影响效果是完全相反的。例如在热老化过程中,硫黄硫化体系使交联密度增大,而过氧化物硫化体系则使交联密度降低。两种硫化体系胶料的硫化行为也不相同(见图 1)。过氧化物硫化的胶料,焦烧安全性差,硫化速度慢,但不产生硫化返原。相反,硫黄硫化的胶料焦烧安全性良好,硫化速度快,但会出现硫化返原。

使用过氧化物-硫黄并用硫化体系过去已有报道^[1,3-32]。报道中指出,填充炭黑 EPM(乙丙橡胶)的拉伸强度可以通过添加少量硫黄来改善^[3-6]。

表 1 两种橡胶硫化体系的特点

项 目	硫黄-促进剂	过氧化物
焦烧安全性	好	差
硫化速度	快	慢
硫化返原	有	无
物理性能	好	中等
耐老化性能	差	好
耐疲劳寿命	一般	优
压缩永久变形	大	小
环境污染	有	无

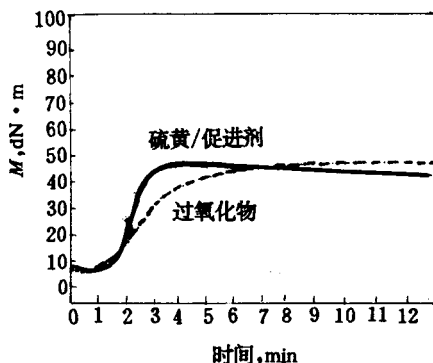


图 1 两种硫化体系胶料的典型
(振荡圆盘流变仪)硫化特征

某些研究人员将并用体系用于不相容的弹性体,例如用于 NBR(丁腈橡胶)和 EPM 或 EPDM(三元乙丙橡胶)^[7,8] 以实现共硫化;用于 NR 和 EPDM 以改善抗臭氧性能^[9-13];用于 NR 和纤维素短纤维以提高粘合性能^[14]。有文献报道使用过氧化物-硫黄体系以提供高质量的橡胶制品:可减少漏电或不漏电的电缆绝缘胶料^[15,16]、低密度和低压压缩的海绵胶^[17]以及低刚性的阻尼振动件^[18]。并用硫化体系能够改善某些橡胶性

能:与金属和尼龙的粘合性能^[19,20],抗割口增长性能和胎面胶的低生热性能^[7,8,21-24]。

过氧化物-硫黄硫化体系硫化机理已在若干文献中讨论过^[1,6,25-32]。有人认为硫黄能与一种聚合物自由基反应,这种聚合物自由基是烷氧自由基吸取聚合物的氢原子后形成的。聚合物自由基和过亚磺酰自由基重新结合和不成比例^[8],导致除形成聚合物-聚合物的 C—C 键外,还由于两种聚合物自由基的相互作用(链终止),而形成多硫键^[1,6]。

尽管发表了大量关于过氧化物-硫黄并用硫化体系的文章,但是我们未能找到讨论这类硫化体系对相同胶料的各种物理机械性能(包括疲劳寿命、压缩永久变形、耐老化和滞后损失等)影响的报告。

在本文中,我们总结了使用公开的以 EPDM, BR(顺丁橡胶)和 NR 并用胶为基础的轮胎胎侧胶配方^[33]所获得的结果。胶料用各种过氧化物-硫黄并用硫化体系硫化,并进行了测试以评价各种物理机械性能。

1 实验

1.1 材料

试验使用以 EPDM, BR 和 NR 并用胶为基础的胎侧胶料。EPDM(Polysar 585)和 BR(Taktene 1203)为宝兰山橡胶公司的产品。配方中除所用的炭黑外,均与 W. von Hellens 文献^[33]相同。配方列于表 2。使用的炭黑 N330 来自 Huber J M 公司,而不是 von Hellens 使用的炭黑 N660。过氧化物为 α, α' -双(叔-丁基过氧)二异丙苯,浓度为 40%,用 Burgess KE 陶土作分散剂(Vulcup 40KE 过氧化物),它是 Hercules 公司产品。

1.2 混炼

所有胶料均在 $77\text{r} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 BR 规格实验室密炼机中混炼。除硫化剂外的配合剂按下列程序投入密炼机:

第 1 段:全部橡胶+1/2 炭黑+硬脂酸

表 2 胶料配方

组 分	对比	1	2	3
EPDM 585	30	30	30	30
BR 1203	20	20	20	20
NR (SMR5)	50	50	50	50
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3
炭黑 N330	50	50	50	50
环烷油 Circosol 4240	20	20	20	20
过氧化物 Vulcup 40KE	0	1.5	2.0	2.5
硫黄	1.75	1.3	1.0	0.5
促进剂 CBS	1.0	1.0	0.75	0.75

0.5min $\rightarrow$ 1/2 炭黑+操作油+氧化锌 $\xrightarrow{3.5\text{min}}$
清扫 $\xrightarrow{1.0\text{min}}$ 卸料。

第 2 段:硫化剂在加热至 40℃ 的实验室开炼机上混炼 2min。胶料在 0.5mm 辊距的开炼机上薄通 6 次。

1.3 硫化

试样均在 182℃ 的平板硫化机上硫化。用振荡圆盘流变仪按照 ASTM D2084 程序测定。

在 182℃ 温度下,用 $\pm 3^{\circ}12'$ 弧电机进行测量。通过模压加热的流变仪试验测定至 t_{95} 的时间,再加上约 1.5min。

1.4 测试

按 ASTM D412 的方法测定物理性能。在硫化好的约 2mm×150mm×150mm 胶片上用标准 C 型裁刀裁切试样。按 ASTM D624 C 型裁刀的方法测试抗撕裂性能。用邵尔 A 型硬度计测定硬度(ASTM D2240)。按 ASTM D573 的方法在 100℃ 下测定耐热老化性能。按 ASTM D35 B 方法,使用直接模制的圆形试样,在空气中恒定永久变形下测定压缩变形。

使用疲劳至破坏的试验仪、10# 偏心轮(伸张 89%),遵循其操作和使用手册叙述的方法测定疲劳寿命。

胶料的滞后损失,和某些国家标准中描

述的一样^[34],通过测定损失的应变能与(总)输入能的比例进行评价。在第 1 和第 5 次伸张至 100%伸张后测定能量。测试在孟山都 T100 试验仪上用标准试样和标准夹具分离速度(C 型裁刀,ASTM D412)下完成。表征滞后性的参数称为“相对滞后”。

为优化硫黄、促进剂 CBS 和过氧化物用量,以便获得使胶料具有近似相同的交联密度和过氧化物与硫化/促进剂比例不同的硫化体系,进行了统计学设计试验。通过具有 5 个重复中心点的进行 12 次的 Box-Behnken 设计产生数据。该设计可以估计主要因素的影响,两个因素的相互作用和 3 种变量——过氧化物、硫黄和促进剂对曲线的影响。

2 结果和讨论

本试验研究均使用表 2 列出的配方胶料。为了使轮胎工业能够接受,胎侧胶料至少应满足下列性能要求:加工性、硫化行为、物理性能、耐老化性能、交联键的稳定性、滞后性、疲劳寿命、与胎体和胎面的粘合及抗臭氧性能。

上述性能除与胎体和胎面的粘合以及抗臭氧性能外,本文都进行了评价。

尤尼罗伊尔化学公司的专利说明^[24]指出,过氧化物-硫黄/促进剂并用硫化体系改善了胎侧与相邻轮胎部件的粘合。已发表的文献^[37,38]指出,在 EPDM 与 NR 和 SBR 并用胶中,如果 EPDM 占弹性体总量的 30 重量份以上,则可提供充分的抗臭氧性能。这是在胎侧胶中使用 EPDM 的原因之一。

以设计研究用的模拟方程和等高图为基础,我们选择了 3 种不同比例的过氧化物与硫黄/促进剂硫化体系的胶料进行研究。这 3 种胶料的交联密度(ODR ΔM,100%定伸应力)接近于用传统硫黄/促进剂体系的对比硫化胶。

2.1 加工性能

加工性能通常用门尼粘度和焦烧安全性

两个主要参数评价。由于基本配方相同,我们假定硫化剂将不影响门尼粘度,从而没进行这方面的试验。焦烧根据振荡圆盘流变仪曲线的 t_{s2} 参数评价。

2.2 硫化行为

表 3 和图 2 示出了获得的试验结果。正如所预料的那样,用并用硫化体系硫化的胶料(胶料 M)的焦烧安全性和硫化速率比用硫黄/促进剂硫化的胶料(胶料 S 或对比胶料)的低。两种性能的差别以及硫化返原的降低与过氧化物的用量成正比。硫化返原的大幅度降低或消除有利于提高硫化温度,从而可在焦烧安全适度的情况下提高生产效率。

表 3 并用硫化体系硫化胶料的硫化行为

项 目	对比	1	2	3
硫黄	1.75	1.3	1.00	0.5
促进剂 CBS	1.0	1.0	0.75	0.75
过氧化物	0	1.5	2.0	2.5
振荡圆盘流变仪(182℃×12min)				
$M_H, dN \cdot m$	52.9	55.0	50.0	50.5
$M_L, dN \cdot m$	8.0	8.0	8.0	7.8
$\Delta M, dN \cdot m$	44.9	47.0	42.4	42.7
t_{s2}, min	1.45	1.3	1.17	1.1
t_{95}, min	2.9	3.7	4.7	6.0
返原, $dN \cdot m(-)$	7.0	1.0	0.5	0.2

2.3 物理性能

从表 4 数据可以看出,尽管交联密度(ODRΔM,100%定伸应力)有些差别,但是胶料 M 的拉伸强度较高,撕裂强度相同或较高。所有胶料的扯断伸长率基本相同。应该指出,虽然胶料 M 的 100%定伸应力和硬度不高于胶料 S,但是所有胶料 M 的 200%和 300%定伸应力都比较高。

2.4 耐老化性能

我们发现胶料 M 和胶料 S 之间的耐老化性能,特别是在 100℃下 168h 热老化有很

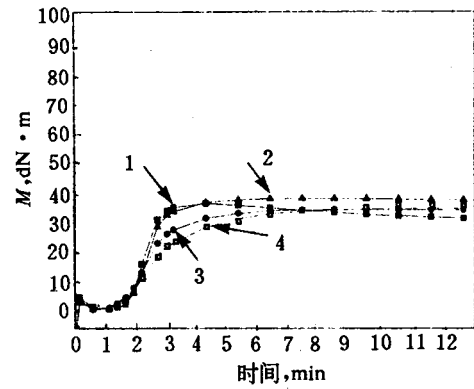


图 2 并用硫化体系硫化胶料的
振荡圆盘流变仪硫化行为

1—对比;2—S 1.3,A 1.0,P 1.5;3—S
1.0,A 0.75,P 2.0;4—S 0.5,A
0.75,P 2.5(图 3,4 注相同)

表 4 并用硫化体系硫化胶料的
物理性能

项 目	对比	1	2	3
平板硫化机硫化(182℃),min	5.0	5.0	6.5	7.5
100%定伸应力,MPa	1.7	1.8	1.7	1.5
200%定伸应力,MPa	4.2	4.4	4.5	4.4
300%定伸应力,MPa	7.7	8.3	8.6	8.5
拉伸强度,MPa	15.4	16.6	18.1	17.7
扯断伸长率,%	510	490	500	500
邵尔 A 型硬度,度	59	59	53	54
撕裂强度(C 型裁刀) kN·m ⁻¹	39.9	46.0	43.9	39.9

大差别(见表 5)。这种差别在扯断伸长率方面较为明显。胶料 S 的扯断伸长率仅为 90%，而胶料 M 的为 148%—300%。评价胶料老化后性能的变化较直观的方法是使用所谓“老化系数”，即老化后性能值与初始值之比。我们从表 6 的数据可以看出，随着过氧化物对硫黄/促进剂比例的增大，定伸应力的变化较小，而老化后的扯断伸长率保持率随过氧化物用量的增大而提高。

2.5 交联的稳定性

胶料的物理机械性能在很大程度上依赖

表 5 胶料在 100℃下热老化后
的物理性能

项 目	对比	1	2	3
老化 72h 后物理性能				
100%定伸应力,MPa	2.4	2.2	1.7	1.4
200%定伸应力,MPa	5.7	5.2	4.1	3.5
300%定伸应力,MPa	—	—	7.0	6.4
拉伸强度,MPa	7.5	8.9	7.8	10.7
扯断伸长率,%	250	300	320	440
邵尔 A 型硬度,度	63	60	52	51
老化 168h 后物理性能				
100%定伸应力,MPa	—	3.2	2.4	1.5
200%定伸应力,MPa	—	—	—	3.5
300%定伸应力,MPa	—	—	—	5.7
拉伸强度,MPa	4.6	5.0	4.4	5.7
扯断伸长率,%	90	148	170	300
邵尔 A 型硬度,度	70	65	47	52

表 6 并用硫化体系硫化胶
料的老化系数

项 目	对比	1	2	3
100℃×72h 老化后				
100%定伸应力,MPa	1.40	1.23	1.00	0.91
200%定伸应力,MPa	1.33	1.17	0.89	0.78
300%定伸应力,MPa	—	—	0.80	0.74
拉伸强度,MPa	0.49	0.53	0.42	0.60
扯断伸长率,%	0.49	0.61	0.64	0.88
100℃×168h 老化后				
100%定伸应力,MPa	—	1.77	1.46	1.00
200%定伸应力,MPa	—	—	—	0.80
300%定伸应力,MPa	—	—	—	0.67
拉伸强度,MPa	0.30	0.34	0.24	0.32
扯断伸长率,%	0.18	0.30	0.34	0.60

于交联密度和交联键的性质。长时间的机械应力和高温作用能引起交联网络的重大变化，常常导致橡胶制品使用寿命缩短。Cunneen 和 Russell 举例指出，轮胎在使用期间，胎面硫化胶的化学结构发生了重大变化。其

中包括多硫键浓度明显下降,单硫键数量增加。这是热厌氧反应作用的结果。由于这些变化,胎面胶的某些物理性能劣化。性能的变化会导致轮胎(或其它橡胶制品)的使用寿命下降。提高交联网络的稳定性将提高橡胶制品的质量及使用寿命。

机械应力和热对网络结构稳定性的影响可以通过测定压缩永久变形来评价。图3示出了获得的结果。显然,胶料M的交联稳定性明显优于对比胶料。使用过氧化物越多,优点越突出。

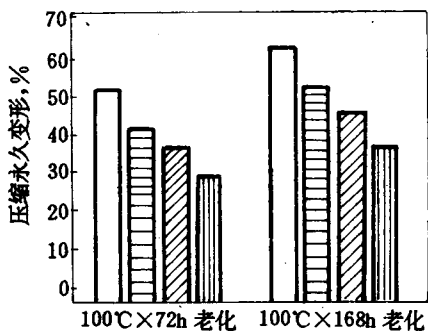


图3 并用硫化体系硫化胶料的压缩永久变形

□—1; ▨—2; ▩—3; ▤—4

2.6 滞后损失

对于轮胎胎侧,滞后生热会导致胎侧与胎体粘合强度下降,抗撕裂性能和疲劳寿命也下降。因此应保持尽可能低的滞后损失。图4表明,胶料M的滞后损失比胶料S低。这与尤尼罗伊尔化学专利^[24]中的数据一致。

2.7 疲劳寿命

胎侧胶料的疲劳寿命可能是最重要的性能。在轮胎使用寿命期内,胎侧必须经受无数次的周期屈挠。在某些情况下,疲劳寿命决定了轮胎的耐久性。胎侧曝露于空气(氧)、臭氧、热、湿气和阳光下,因此必须对之加以适当的防护。为此,胎侧中使用EPDM是一些专利^[24,36]和文献^[33,37]的目的。表7数据清楚地说明,胶料M老化前,特别是老化后的试样疲劳寿命优于胶料S。

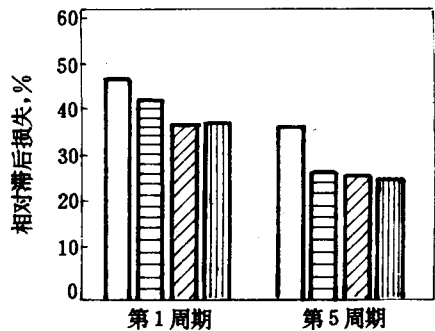


图4 并用硫化体系硫化胶料的滞后损失

□—1; ▨—2; ▩—3; ▤—4

表7 并用硫化体系硫化胶料的疲劳寿命

项 目	对比	1	2	3
疲劳寿命(10 ⁴ 偏心轮),kc				
初始	127.5	243.5	350.3	373.6
老化 3d(100°C)后	11.0	128.5	508.1	385.3
老化 7d(100°C)后	0.0	0.7	3.9	152.3

2.8 环境问题

与硫黄硫化体系相比,并用硫化体系使硫化促进剂含氮量较低。因此,与这些促进剂有关的亚硝胺产生的可能性减少了。

3 结论

与传统硫黄硫化体系相比,并用过氧化物-硫黄/促进剂体系能提供:

- (1)(有效)消除(或减轻)高温下的硫化返原;
- (2)相同或更优的物理性能;
- (3)显著改善耐老化性能,特别是扯断伸长率保持率;
- (4)大幅度地降低了压缩永久变形;
- (5)降低了滞后损失;
- (6)明显地提高了疲劳寿命,特别是老化后的疲劳寿命;
- (7)更安全的环境。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,
210(5),31—72(1994)