

普通硫化体系和平衡硫化体系对不同硫化温度下天然橡胶性能的影响

张晨昊, 李欢, 任鹏杰

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:研究普通硫化体系(CV硫化体系)和平衡硫化体系(EC硫化体系)对不同硫化温度下天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:与采用CV硫化体系NR胶料相比,采用EC硫化体系NR胶料在143和150℃下都具有较低的硫化返原率;经长时间硫化后的EC硫化体系NR硫化胶具有更低的损耗因子;提高硫化温度,EC硫化体系NR硫化胶的物理性能降幅更小;143℃时EC硫化体系NR硫化胶经热空气老化后的物理性能保持率更高。

关键词:普通硫化体系;平衡硫化体系;硫化返原率;弹性模量;损耗因子;耐热老化性能

中图分类号:TQ332.6;TQ330.6⁺7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)11-0688-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.11.0688



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

国内大型工程机械轮胎胎面胶在早期选用天然橡胶(NR)配合炭黑或炭黑/白炭黑填料,同时配以普通的硫黄硫化体系(简称CV硫化体系)制备而成。CV硫化体系在胶料交联过程中形成较多的多硫键,因多硫键键能低,键长长,柔性好,故其赋予硫化胶较高的拉伸强度、拉断伸长率及优异的耐屈挠性能,同时具有较低的生热。但多硫键受温度影响较大,在高温长时间硫化及轮胎后期使用过程中,多硫键极易断裂且重组生成新的单硫键,导致硫化胶交联密度降低,从而影响硫化胶物理性能,造成胶料硫化返原^[1-2]。

1977年,S. WOLF提出硫黄、促进剂和硅烷偶联剂双-(3-三乙氧基硅烷丙基)-四硫化物(Si69)组成的平衡硫化体系(简称EC硫化体系)^[3]。该硫化体系各组分在等物质的量条件下,能够在多硫键的断裂分解过程中形成新的多硫键,保证交联密度的恒定,将胶料的硫化返原现象降至最低程度甚至消除。

本工作将CV硫化体系和EC硫化体系用于NR配方中,研究不同硫化温度对两种硫化体系NR胶料弹性模量(G')的影响,并对胶料的物理性能和

耐热空气老化性能进行探讨。

1 实验

1.1 原材料

NR, 20[#]标准胶,永东(新加坡)国际贸易有限公司提供;炭黑N220,杭州中策清泉实业有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,上海锋翰化工有限公司产品;1801树脂,华奇(中国)化工有限公司产品;防老剂4020和防老剂RD,山东尚舜化工有限公司产品;微晶蜡和十二烷基硫酸钠(SDS),兰溪双牛助剂化工有限公司产品;硫黄和促进剂CBS,连云港锐巴化工有限公司产品;硅烷偶联剂Si69,江西宏柏新材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

CV硫化体系:NR 100,炭黑N220 53,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,1801树脂 1.5,防老剂4020 2,防老剂RD 1.5,微晶蜡 2,SDS 2,硫黄/促进剂CBS 2.75。

EC硫化体系:NR 100,炭黑N220 53,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,1801树脂 1.5,防老剂4020 2,防老剂RD 1.5,微晶蜡 2,SDS 2,硫黄/促进剂CBS/硅烷偶联剂Si69 6.06。

1.3 主要设备和仪器

1.8 L切线型密炼机,台中壁宏机械工业股份

作者简介:张晨昊(1988—),女,浙江杭州人,中策橡胶集团有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计与工艺管理工作。

E-mail:jazenpeng@126.com

有限公司产品;S(X)-160A型开炼机,上海轻工机械股份有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;ST-CN型热空气老化烘箱,南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR(塑炼30 s)→加入炭黑N220、氧化锌、硬脂酸、1801树脂、防老剂4020、防老剂RD、微晶蜡和SDS→压压砣(25 s)→提压砣清扫→压压砣至155℃后恒温混炼(35 s)→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶包辊(20 s)→加硫黄和促进剂→打三角包,使硫黄和促进剂混合均匀→薄通(4次)→下片。

NR混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件分别为 $143^\circ\text{C} \times 35 \text{ min}$ 和 $150^\circ\text{C} \times 35 \text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1) 采用RPA2000橡胶加工分析仪对NR胶料进行加工性能测试。时间扫描测试条件:时间范围 0~150 min,温度 150和 143°C ,频率 1.67 Hz,应变 6.97%,结果为 G' 和转矩(F)。应变扫描测试条件:应变范围 0.56%~40%,温度 60°C ,频率 7 Hz,结果为损耗因子($\tan\delta$)。

(2) 硫化返原率。根据RPA2000橡胶加工分析仪测试的时间扫描曲线,NR混炼胶硫化返原率(R)可通过式(1)计算:

$$R = \frac{F_{\max} - F_{150}}{F_{\max} - F_L} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $F_{\max}$ 为最大转矩, F_L 为最小转矩, F_{150} 为时间扫描至150 min时的转矩。

(3) 胶料其余性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能分析

2.1.1 时间扫描结果分析

采用橡胶加工分析仪在不同温度条件下进行

长时间扫描,模拟NR胶料长时间的硫化过程^[4]。通常使用CV硫化体系时, G' 和 F 达到最大值后,随着硫化时间延长, G' 和 F 逐渐减小,呈现硫化返原现象。CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料在 143°C 和 150°C 时的 G' -时间曲线分别如图1和2所示。

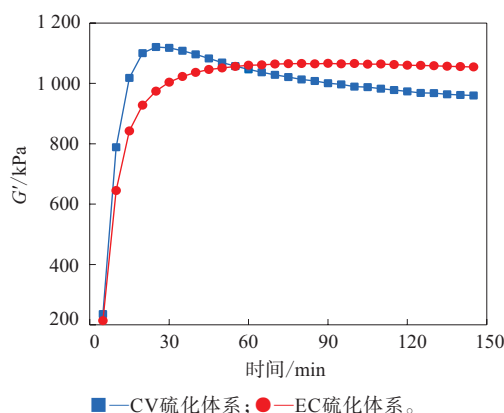


图1 143°C 时NR胶料的 G' -时间曲线

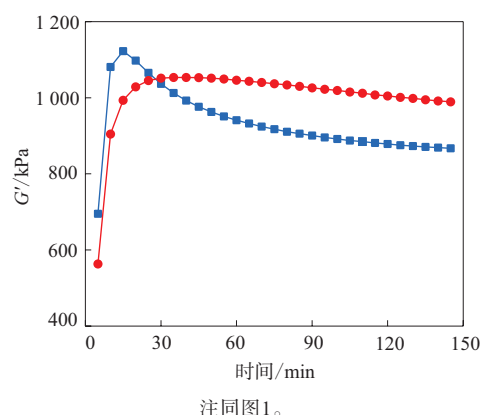


图2 150°C 时NR胶料的 G' -时间曲线

从图1和2可以看出,经长时间硫化后,与采用CV硫化体系的NR胶料相比,采用EC硫化体系NR胶料的 G' 变化更小即平坦性更好。CV硫化体系NR胶料的 G' 最大值($G'_{\max}$)和 $F_{\max}$ 均大于EC硫化体系NR胶料。这是因为CV硫化体系NR胶料最初形成的多硫键含量大,EC硫化体系NR胶料的交联速率常数比CV硫化体系小,达到正硫化的时间长。EC硫化体系NR胶料中的硅烷偶联剂Si69在高温下能够发生不均匀裂解,生成双(三乙氧基甲基硅烷基丙基)二硫化物与双(三乙氧基甲基硅烷基丙基)多硫化物组成的混合物,该混合物能够与NR分子中的丙烯基进行硫化反应,橡胶分子间进行桥

接交联,生成橡胶-橡胶桥接键。

T. KURIAN等^[5]研究CV硫化体系下硫化温度对硫化胶性能的影响,发现高温硫化对胶料的交联键形成产生不利影响,指出随着硫化温度升高、硫化时间延长,硫化胶的交联密度呈下降趋势;随着硫化温度升高、硫化时间延长,多硫键含量降幅增大,单硫键含量基本保持恒定,双硫键含量下降缓慢,故硫化胶的总交联密度降低,进而对硫化胶的物理性能产生影响。

随着硫化反应的进行,硫化曲线的 $G'_{\max}$ 与交联密度成正比关系,由RPA2000橡胶加工分析仪测得的 G' 又可计算得到硫化胶的 $F^{[6-7]}$ 。当硫化时间为150 min时,不同温度下CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料的 F_{150} 如表1所示。

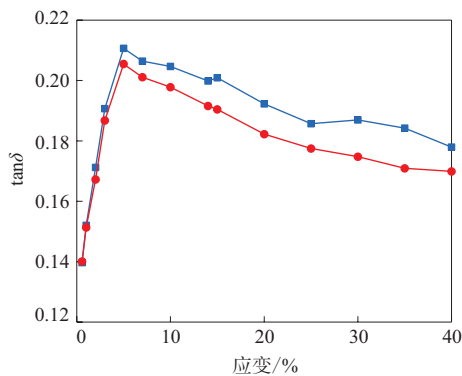
表1 不同温度下CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料的 F_{150} dN · m

硫化体系	143 °C	150 °C
CV硫化体系	12.30	11.12
EC硫化体系	13.51	12.74

从图1和2及表1可以看出,硫化温度由143 °C升高至150 °C,CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料的硫化速度均加快,但经过长时间硫化后,EC硫化体系中NR胶料依然具有较高的交联密度,因此EC硫化体系更适合高温及长时间硫化。

2.1.2 应变扫描结果分析

经过长时间硫化,NR分子链与硫黄形成三维网络结构,同时分子链内部的多硫键、双硫键、单硫键含量和分布亦发生变化。CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料的 $\tan\delta$ -应变曲线如图3所示。



注同图1。

图3 60 °C时NR胶料的 $\tan\delta$ -应变曲线

从图3可以看出,EC硫化体系NR胶料的 $\tan\delta$ 明显低于CV硫化体系NR胶料,即EC硫化体系NR胶料的滞后生热更低。C. T. LOO^[8]研究了硫化返原机理,结果表明在高温下多硫键极其不稳定,易分解形成键能高且键长短的双硫键及单硫键,同时也会产生硫原子分子内环化。双硫键和单硫键刚性大,动态性能差,加上硫原子分子内环化,更增大了分子内摩擦,因此导致胶料的滞后损失大、生热较高^[9-11]。本研究中EC硫化体系采用促进剂CBS和硅烷偶联剂Si69参与硫化反应,在反应过程中硅烷偶联剂Si69与促进剂CBS更易生成多硫键和双硫键,补充因高温造成的硫黄中多硫键的损失。

2.2 硫化特性

CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料在143和150 °C时的硫化特性分别如表2和3所示。

表2 CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料143 °C时的硫化特性

项 目	CV硫化体系	EC硫化体系
$F_L/(dN \cdot m)$	1.78	1.98
$F_{\max}/(dN \cdot m)$	14.33	13.67
$F_{150}/(dN \cdot m)$	12.30	13.51
$R/\%$	16.14	1.34

表3 CV硫化体系和EC硫化体系NR胶料150 °C时的硫化特性

项 目	CV硫化体系	EC硫化体系
$F_L/(dN \cdot m)$	1.73	1.90
$F_{\max}/(dN \cdot m)$	14.39	13.50
$F_{150}/(dN \cdot m)$	11.12	12.74
$R/\%$	25.83	6.55

从表2和3可以看出,在143和150 °C条件下,EC硫化体系NR胶料的硫化返原率均较低,表明长时间硫化后EC硫化体系NR胶料的交联密度保持率(程度)高。这是因为EC硫化体系中的硅烷偶联剂Si69高温分解的二硫化物与多硫化物可以与NR进行化学反应,形成新的多硫键或双硫键,补偿硫黄中的多硫键因高温分解导致NR胶料的交联密度降低,从而使NR胶料的交联密度在长时间硫化后依然保持稳定或微小下降。

2.3 物理性能

143和150 °C时CV硫化体系和EC硫化体系NR硫化胶的物理性能如表4和5所示。

表4 143 °C时CV硫化体系和EC硫化体系
NR硫化胶的物理性能

项 目	CV硫化体系	EC硫化体系
邵尔A型硬度/度	65	67
300%定伸应力/MPa	10.2	11.9
拉伸强度/MPa	26.3	26.4
拉断伸长率/%	657	606
拉断永久变形/%	19	15
100 °C × 48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	67	68
300%定伸应力/MPa	13.3	13.9
拉伸强度/MPa	18.7	20.1
拉断伸长率/%	457	490

表5 150 °C时CV硫化体系和EC硫化体系
NR硫化胶的物理性能

项 目	CV硫化体系	EC硫化体系
邵尔A型硬度/度	63	65
300%定伸应力/MPa	8.8	11.1
拉伸强度/MPa	23.7	25.9
拉断伸长率/%	603	624
拉断永久变形/%	19	17

从表4和5可以看出,硫化温度由143 °C升至150 °C后,CV硫化体系和EC硫化体系NR硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度均下降,但EC硫化体系NR硫化胶的物理性能降幅更小,进一步证明提高硫化温度时,EC硫化体系NR硫化胶依然能够保持较高的交联密度,同时其物理性能变化较小。

从表4还可以看出,在相同热空气老化(100 °C × 48 h)条件下,EC硫化体系NR硫化胶具有较高的拉伸强度及拉断伸长率。EC硫化体系NR硫化胶经热空气老化后的物理性能保持率较高,表明EC硫化体系NR胶料后期使用耐久性能更佳。

3 结论

(1) 在不同硫化温度下,经150 min硫化后,采用EC硫化体系NR胶料的 G' 下降幅度小且平坦性

较好,具有较低硫化返原性。

(2) 经长时间硫化后,与采用CV硫化体系NR胶料相比,采用EC硫化体系NR胶料具有更低的 $\tan\delta$,表明EC硫化体系NR胶料的滞后生热低。

(3) 提高硫化温度,与CV硫化体系NR硫化胶相比,EC硫化体系NR硫化胶的物理性能降幅更小;143 °C时,EC硫化体系NR硫化胶经热空气老化后的物理性能保持率更高。

参考文献:

- [1] 潘弋人,刘华侨,张萌,等. 硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(11):835-838.
- [2] 王美芳. 促进剂/硫磺硫化体系的诱导期反应机理研究——实验及分子模拟[D]. 北京:北京化工大学,2020.
- [3] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:72-73.
- [4] JOHN S D, HENRY A P. RPA2000橡胶加工分析仪的20种用途[J]. 特种橡胶制品,1998,19(4):31-34.
- [5] KURIAN T, GEORGE K E, FRANCIS D J, et al. Effect of vulcanization temperature on the cure characteristics and vulcanizate properties of natural rubber and styrene-butadiene rubber[J]. Internation Symposium on Polymer Material, 1988, 162(1): 123-134.
- [6] 陈德,刘元. 使用橡胶加工分析仪表征天然橡胶Mr的变化趋势[J]. 化学推进剂与高分子材料,2015,13(3):81-83.
- [7] 徐正伟,范青博,邱桂学. 用橡胶加工分析仪测定过氧化物硫化三元乙丙橡胶的交联密度[J]. 合成橡胶工业,2015,38(6):452-455.
- [8] LOO C T. High temperature vulcanization of elastomers EM dash (2): Network structures in sulphenamide-sulphur natural rubber vulcanizates[J]. Polymer,1974,15(6):357-365.
- [9] 徐世传. 抗硫化返原性能评价方法的研究[J]. 橡胶科技,2015,13(6):14-18.
- [10] 李代强. 抗硫化返原剂WY9188在不同硫化体系配方中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(1):36-39.
- [11] 樊建军. 巨型工程轮胎抗硫化返原研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.

收稿日期:2021-05-13

Effect of Conventional Vulcanization System and Equilibrium Vulcanization System on the Properties of Natural Rubber at Different Vulcanization Temperatures

ZHANG Chenhao, LI Huan, REN Pengjie

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of conventional vulcanization system (CV vulcanization system) and equilibrium

vulcanization system (EC vulcanization system) on the properties of natural rubber (NR) at different vulcanization temperatures were studied. The results showed that, compared with the NR compound using the CV vulcanization system, the NR compound cured with the EC vulcanization system had a lower vulcanization reversion rate at 143 and 150 °C. After long time vulcanization, the EC vulcanization system NR vulcanizate had a lower loss factor. With the increase of the vulcanization temperature, the physical properties of the EC vulcanization system NR vulcanizate would decrease less. The physical properties retention rate of the EC vulcanization system NR vulcanizate after hot air aging was higher.

Key words: CV vulcanization system; EC vulcanization system; vulcanization reversion rate; elastic modulus; loss factor; hot air aging resistance

赛轮公司液体黄金载重轮胎配套东风华神

2021年10月8—9日,赛轮集团股份有限公司(简称赛轮公司)作为东风华神汽车有限公司(简称东风华神)牵引车的独家供应商,参加了东风华神于湖北十堰举行的供应商年会暨新品发布会。此次会议设置专用车区、载货车区和牵引车区三大展区,赛轮公司为东风华神燃油、燃气车型和高端快递车型牵引车提供轮胎产品,其中高端快递车型牵引车装载赛轮公司的液体黄金载重轮胎。

东风华神作为东风汽车集团商用车新品牌,针对商用车市场特点,深耕商用车业务,赢得客户信赖,塑造了商用车行业领先的竞争优势。赛轮公司作为东风华神的重要合作伙伴,为东风华神提供品质过硬的轮胎产品和快速响应的服务,凭借优秀的产品质量、创新能力、准时交付能力、服务能力,满足东风华神的供货需求。

液体黄金载重轮胎采用高性能橡胶新型材料,在原材料选用、生产工艺、产品使用和循环再利用的全生命周期内突破性地实现了绿色低碳,不仅具备优异的抗湿滑性能和耐磨性能,更重要的是降低了滚动阻力,从而提高了行车安全性,节省燃油消耗,降低二氧化碳排放。按22条轮胎计,1辆使用液体黄金载重轮胎的卡车,行驶40万km,对比市场常用的普通轮胎(D级)可节油约2.4万L,二氧化碳排放量减小约67.8 t。此外,液体黄金载重轮胎还具备优异的降噪性能和操控性能,为卡车司机提供良好的驾驶体验。

此次配套东风华神高端快递车型牵引车的赛轮液体黄金载重轮胎S690通过优化轮胎结构和花纹结构,全面提升了轮胎的性能。采用优化的接地印痕设计,使磨损更均匀,通过宽胎面设计,延

长了轮胎的使用寿命。同时,全新轮廓设计可提高充气后的挺性;与原有配方相比,全新液体黄金载重轮胎胎面胶配方胶料的耐磨性能提升10%,滚动阻力降低26%,节油9%,轮胎的抗湿滑性能和噪声性能均达到A级。

未来,赛轮公司将通过调整和优化产品结构,突破核心和关键技术,紧跟东风华神产品转型、服务创新的发展步伐,并将一如既往地强化管理体系、做好品质保障、优化服务流程,为东风华神的性能提升提供更大的支持。

(本刊编辑部)

一种轮胎液压硫化机中心机构及其烟气收集方法

由杭州朝阳橡胶有限公司申请的专利(公布号 CN 112454767A,公布日期 2021-03-09)“一种轮胎液压硫化机中心机构及其烟气收集方法”,公开了一种轮胎液压硫化机中心机构,胶囊通过胶囊下夹环固定设于硫化机底座的中心机构上,硫化机底座下部设有中心缸和与中心缸缸筒底部固定连接的液压缸,液压缸活塞杆的上端部与中心缸活塞杆下端部固定连接,中心缸活塞杆自上而下形成部分中空的活塞杆烟气收集通道且在活塞杆烟气收集管道的近底部侧部设有第1出烟孔,在中心缸缸筒下部侧壁设有第2出烟孔,中心缸活塞杆的上端部与烟气收集器连通。本发明中心机构在正常运行的同时,对产生的烟气可以完全吸收。本发明还提供了中心机构的烟气收集方法,该方法在轮胎与模具脱开、及轮胎与胶囊脱开的过程中同时吸收烟气,不影响硫化、定型工序。

(本刊编辑部 马 晓)