

# 抗硫化返原剂

R. N. Datta *et al.* 著 杨辉林编译 萧 仪校

对于配方设计人员来说,硫黄交联键的返原一直是个棘手的问题,至今仍未找到理想的解决方法。每一种新方法都要付出一定的代价,改善耐热和抗返原性能则要损害产量、加工安全和或疲劳和撕裂性能。要解决这个问题就必须首先讨论返原的定义。

返原是多硫键的热降解,它导致交联密度下降,主链改性。返原实际上导致胶料物理性能下降,定伸应力、回弹性和其它一些性能都随返原而变劣。

当胶料发生过硫硫化,或硫化胶经受无氧老化时,则容易出现返原现象。返原现象常出现在高温硫化的NR胶料中或在适中温度下硫化时间过长的胶料中。返原的实际意义是它对硫化胶性能的影响可以利用流变仪方便地对其进行监控。

产品在使用过程中的返原同样须引起配方设计者的注意。许多胶料(越野轮胎、载重轮胎、公共汽车轮胎、赛车轮胎、航空轮胎和高性能轮胎的胶料)在使用过程中的生热足以导致交联网络降解。该过程是自发展过程,因为返原降低了定伸应力,反过来又加速了热的生成,以致引起产品早期损坏或使用寿命缩短。在实验室,屈挠试验机可以检测胶料在反复屈挠周期中引起的不可逆变化。

既然性能下降并非所愿,那么提出各种方法以补偿或减轻返原效应就不足为怪了。最简单而且应用最广的就是采取低温硫化。在130℃下硫化的NR胶料不会导致硫化返原,而在更高温度下则会出现返原。但是低温硫化导致硫化时间延长,胶料在170℃下硫化到达正硫化的时间是130℃下硫化的1/16。而且该方法并不能解决产品在使用过程

中的返原现象,因为交联产生的是多硫键,缺乏热稳定性。

为解决返原而不降低产量,配方设计人员应用了有效或半有效硫化体系,即应用高促进剂。硫黄比或采用硫黄给予体以减少多硫键的生成数量。因为双硫键和单硫键具有更高的稳定性,所以抗返原性得到了提高。但是,这有损于胶料的焦烧安全、屈挠疲劳和强度性能。而且运用有效硫化体系硫化速度快,总硫含量低,故不适宜胶料与金属或织物的粘合。这就限制了采取低硫和硫黄给予体硫化体系的胶料在动态条件下的应用。

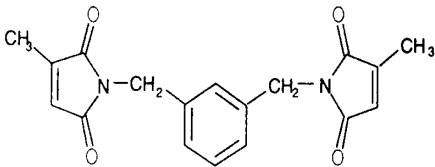
另一种抑制返原的方法是采取过氧化物硫化,过氧化物硫化体系产生了C—C交联键,C—C交联键键能高,从而有极高的热稳定性。因为聚合物通过C—C交联键合,故过氧化物硫化体系存在与有效硫化体系同样的问题,即物理机械性能较差,与金属或织物的粘合性能差,不适宜在动态条件下运用。

为寻找抗返原的添加剂而开发了平衡硫化体系和特殊的后硫化添加剂。有文献报道未公开化学成分的锌皂的作用。最近又报道了TBSI促进的硫化和用1,6双(N,N'-二硫代二苄基硫代氨基甲酰)己烷的硫化。尽管这些体系实现了部分目标,但远非最理想的解决办法。

因缺乏理想的硫化方法,所以又发展了半有效硫化体系作为折衷方法,并已得到广泛应用。半有效硫化体系尽管能减轻返原,但在动态性能方面不及普通硫化体系,而且它也不适宜用在与金属或织物粘合的胶料中。改善返原而不损害其它性能仍是个严峻的问题。

解决返原的理想体系应不影响胶料其它性能,只消除返原。新体系的运用应该不改变焦烧时间、硫化速度和硫化胶性能,其唯一效应应是在引起返原的条件下保持各项性能。

Perkalink 900(Pk900)是一种不会改变胶料性能的新型抗返原助剂。其结构如下:



加入 Pk900不改变焦烧时间、硫化速度和硫化胶性能,这是因为在多硫键开始返原前 Pk900基本上是惰性的。返原发生前胶料性能不发生变化,而返原发生后性能能很好地保持。

### 1 实验

利用易返原的 NR胶料来评价 Pk900,胶料配方如表 1所示。

表 2 硫化胶中交联键分布

| 胶 料             | 硫化条件                  | 总交联键* | 多硫键  | 双硫键  | 单硫键  | G- C交联键 |
|-----------------|-----------------------|-------|------|------|------|---------|
| 对比              | 150℃× t <sub>90</sub> | 5.02  | 3.18 | 1.87 | —    | —       |
|                 | 170℃× 30min           | 2.05  | 0.04 | 0.06 | 1.93 | —       |
| Pk900<br>(1.5份) | 150℃× t <sub>90</sub> | 5.04  | 2.94 | 2.10 | —    | —       |
|                 | 170℃× 30min           | 2.54  | 0.03 | 0.10 | 0.88 | 1.53    |

注: \* 单位: 10<sup>6</sup>mol /g(橡胶烃)。

新谈到它。

当在过硫化过程中发生返原时, Pk900的作用表现显著。过硫后,对比胶料的总交联密度下降了 60%,且 90%为单硫键。而含 Pk900的试验胶料的总交联密度也下降,但下降的幅度对比胶料小,且多硫键的减少通过新的 Pk900交联键的生成而得到补偿。从过硫时测到 Pk900胶料中 G- C键的存在可以明显看到这一点。

Pk900不仅补偿了交联键的损失,而且

表 1 典型 NR胶料配方

| 组分 份                       | 对比  | 试验  |
|----------------------------|-----|-----|
| NR                         | 100 | 100 |
| 炭黑 N330                    | 50  | 50  |
| 芳烃油                        | 3   | 3   |
| 氧化锌                        | 5   | 5   |
| 硬脂酸                        | 2   | 2   |
| 促进剂 CBS                    | 0.6 | 0.6 |
| 硫黄                         | 2.3 | 2.3 |
| Pk900                      | 0   | 1.0 |
| 硫化时间 t <sub>90</sub> , min |     |     |
| 150℃                       | 13  | 13  |
| 170℃                       | 3.2 | 3.2 |

注: 试验方法略。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 交联键结构分析

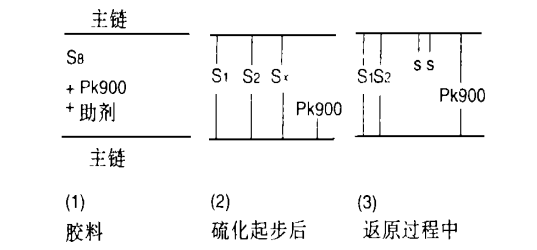
试验数据表明,硫化条件和 Pk900的应用对形成的交联键类型均有影响,见表 2。

当胶料到达正硫化点(如 t<sub>90</sub>)时, Pk900并不影响交联结构。对比胶料和试验胶料的总交联密度以及交联键类型均相同。这就证实了 Pk900在返原开始前呈现惰性,这是个重要因素,下文在讨论胶料物理性能时将重

提高了胶料的热稳定性。新生成的 Pk900交联键(G- C键)的键能高于被其取代的硫交联键,故其热稳定性好。

在返原过程中 Pk900交联键的引入如附图所示。值得注意的是,直到返原开始后才引入 Pk900交联键,这就是为什么 Pk900很少甚至没有影响焦烧、硫化速度和硫化胶性能的原因。

分析结果表明, Pk900用于过硫胶料中可形成新的交联网络,该网络含有更多的热



附图 在返原过程中 Pk900的引入

稳定性交联键 此外,过硫化 Pk900胶料的这种交联网络能赋予胶料同对比胶料硫化至  $t_{90}$ 时非常类似的物理性能。应用 Pk900的另一好处就是其新型 G-C交联键在产品使用过程中热稳定性较高,从而使产品在高温下使用成为可能。

表 3 胶料物理性能

| 性 能                           |             |             |             | 性 能              |             |             |             |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 对比                            |             | Pk900       |             | 对比               |             | Pk900       |             |
| 硫化时间 (150℃) /min              | $t_{90}$ 60 | $t_{90}$ 60 | $t_{90}$ 60 | 硫化时间 (170℃) /min | $t_{90}$ 60 | $t_{90}$ 60 | $t_{90}$ 60 |
| 拉伸强度 /MPa                     | 25.1        | 20.3        | 26.4        | 23.1             | 16.5        | 23.5        | 21.9        |
| 100% 定伸应力 /MPa                | 3.7         | 3.0         | 4.0         | 3.1              | 2.4         | 3.4         | 3.5         |
| 300% 定伸应力 /MPa                | 17.2        | 14.1        | 18.2        | 15.2             | 11.3        | 16.1        | 16.9        |
| 扯断伸长率 %                       | 430         | 420         | 440         | 430              | 405         | 420         | 380         |
| 撕裂强度 /kN·m <sup>-1</sup>      | 70          | 62          | 81          | 71               | 18          | 75          | 35          |
| 磨耗量 (1.61km) /mm <sup>3</sup> | 91          | 105         | 97          | 115              | 208         | 102         | 94          |
| 屈挠疲劳试验 /kc                    | 15.8        | 13.8        | 17.9        | 14.4             | 14.6        | 15.9        | 17.8        |
| 邵尔 A型硬度 度                     | 67          | 64          | 67          | 65               | 62          | 71          | 71          |

从表 3可以看出,在 150或 170℃下硫化时,含 Pk900的胶料在过硫后能更好地保持定伸应力。这就清楚地表明在硫交联键热解过程中 Pk900可补偿交联密度的损失。

添加 Pk900能改善硫化胶的拉伸性能,特别是过硫后更为明显。而对比胶料因交联密度降低,其拉伸性能变差。

在评价新交联键时,解决耐热性与疲劳性能的平衡十分重要。如前所述,通过调整硫化体系而生成更多的单硫键可以减轻返原,但单硫键缺乏柔软性,因而疲劳性能不佳。

疲劳试验表明,含 Pk900的胶料相当于或优于对比胶料。需要强调的是,这一点在过硫后更为突出,因为含 Pk900的胶料能有效

2.2 硫化特性

由常规硫化的 NR胶料流变仪曲线可知,对比胶料过硫化时出现返原现象,而添加 Pk900的胶料因引入了 Pk900交联键,胶料的<sub>最大转矩</sub>保持不变。150℃下硫化数据显示,对比胶料的最大转矩下降 18%,而试验胶料没有下降。170℃下硫化时,对比胶料返原更加严重,而试验胶料只有稍许返原。

Pk900的另一特性是不影响硫化参数。因为在返原发生之前,Pk900显示相对惰性,故对焦烧和硫化时间无影响。添加 Pk900必须对配方进行调整。

2.3 老化前应力-应变性能

Pk900对应力-应变性能的影响见表 3。

保持设计定伸应力,而对比胶料的定伸应力降低。一般说来,低定伸胶料的疲劳性能更好。这表明 Pk900交联键比过硫后仍存在于对比胶料中的单硫键柔软性更佳。

2.4 老化后应力-应变性能

硫化胶的定伸应力和拉伸性能反映了氧老化的效应,测量物理性能(如定伸应力和拉伸强度)的保持率,就可表征其耐老化性能的优劣。

100℃× 72h老化后拉伸数据表明,试验胶料中的 Pk900对硫化胶老化后强力性能的保持率有积极影响,但影响不大。

老化过程中,Pk900交联键比普通硫交联键稳定。与硫交联键不同的是,Pk900交联

键热稳定性好,而且对亲核、亲电子游离基团的攻击非常敏感。因此 Pk 900 交联键在产品使用过程中抑制了反应的进一步进行。

## 2.5 生热特性

胶料的最大敌人是在动态应变下生热,如不控制生热,最终将导致硫化胶产生化学和物理降解,从而使强度性能大幅度下降。生热是胶料在使用过程中不可避免的屈挠引起内部摩擦的结果。生热还与产生屈挠的载荷有关。大型载重轮胎、工程机械轮胎和某些工程制品长期在高负荷的反复变形条件下使用,故其生热量过大,常导致早期损坏。因此控制生热是配方设计人员多年面对的实际问题。

测量在上述条件下交联体系不可逆变化的最佳试验方法之一就是固特里奇屈挠试验。尽管正硫化样品的差异较小,但过硫后试验胶料的优越性非常明显。过硫硫化是厚断面橡胶制品比较真实的硫化条件。

试验胶料能降低生热量,尤其是能稳定生热,是基于在导致返原的条件下试验胶料能保持定伸应力不变。

利用屈挠试验机进行长时间的生热试验能显示出在动态条件下使用的橡胶制品在长期屈挠过程中总滞后损失的相关信息。试验结果表明,含 Pk 900 的样品在不到 1h 的时间内达到平衡温度,且能在此温度保持 6h 而不损坏,而对比样品则不到 1h 即损坏。半有效硫化的 NR/BR 胶料显示了相同的结果,对比样品 90min 即出现破坏,而含 Pk 900 的样品 18h 未见破坏。

提高试验条件的苛刻度将导致对比和试验样品均出现破坏。但是因 Pk 900 降低了生

热量,故试验样品破坏时间延长。

## 2.6 动态性能

与含 Pk 900 的试验胶料相比,对比胶料因返原而导致复数模量下降,而且其  $\text{tg}W$  和损耗柔量的变化明显较大。损耗柔量下降表明,使用 Pk 900 将有利于降低充气轮胎的滚动阻力。这些结果证实了 Pk 900 通过对损失的交联密度的补偿,能有效防止返原。

## 3 结语

Pk 900 是一种能有效防止胶料返原的化学助剂,不管返原是由过硫化、高温硫化,还是在高温条件下使用引起的, Pk 900 能对胶料性能提供补偿,从而提高了胶料的使用性能。

Pk 900 的独特性在于在胶料将出现硫化返原的条件下表现活性,这是抑制返原所需要的。故 Pk 900 能在不影响焦烧、硫化速度和硫化胶性能的条件下来解决返原问题。在实际运用中,这意味着添加 Pk 900 毋须改变配方或作工艺调整。

Pk 900 形成的交联键柔性好,它不像利用其它交联体系来解决硫化返原那样对疲劳性能有不良影响,而且形成的 Pk 900 新交联键热稳定性较高,这有助于 NR 胶料在较苛刻的条件下使用。

因含 Pk 900 的胶料对交联有所补偿,故有助于保持橡胶制品的整体设计性能,降低使用中的生热,并在保持性能的同时,不损坏疲劳或物理机械性能。

译自美国“Rubber World”, 212[5],  
24~ 29(1995)

## 启 事

本刊特聘顾维良、楼坚挺、郑维峰、

王华、王金榜等五人为常务编委。

《橡胶工业》编委会  
一九九六年十二月