

NR 硫化返原的研究

II. 半有效硫化体系

张祥福 张隐西 朱玉堂 邓 森

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 研究了半有效硫化体系硫化 NR 的返原反应,对双-(γ -三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物(Si69)抗返原作用的原因进行了分析。通过测定硫化曲线、物理性能和溶胀指数,考察常见的3种工业化抗返原助剂[Si69, N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)和环己烷二硫代硫酸盐二水合物(HTS)]对NR硫化返原反应的抑制效果。实验结果表明,抗返原助剂可改善NR的热氧化性能;Si69的抗返原效果最好,用量以3份为宜,HVA-2次之,HTS最差。

关键词 NR, 硫化返原, 抗返原助剂

NR 硫化返原是指在高温或低温长时间硫化条件下,材料性能变差的过程。宏观表现为拉伸强度、300%定伸应力及动态疲劳性能的降低;微观表现为交联网络密度的下降。从硫化曲线上看,在达到最大转矩后,随硫化时间的延长,转矩逐渐下降。硫化返原是由两方面的原因引起的:一是裂解,包括氧化裂解和热裂解;二是多硫交联键的分解和重排,以及由此引起的分子键结构的变化^[1,2]。

解决硫化返原的方法很多,如采用BR或SBR与NR并用的方法,减轻硫化胶的返原程度;采用能形成较低硫黄结合程度的交联键的硫化体系(如有效硫化体系),寻找适合的载硫体替代硫黄以减小硫黄的用量,也可减轻NR硫化胶的返原程度^[1]。以上方法虽然能够减轻硫化返原的程度,但也能使硫化胶的动态疲劳性能变差。更为常用的方法则是加入抗返原助剂,现在工业上已商品化的助剂主要有杜邦公司的N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)、双-(γ -三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物(Si69)和孟山都公司的环己烷二硫代硫酸盐二水合物(HTS),各自用在不同的场合^[2]。

本课题以NR半有效硫化体系为研究对象,采用加入抗返原助剂的方法来减轻NR的返原程度。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR-5, 海南产品; HVA-2, 美国杜邦公司产品; Si69, 南京曙光化工厂产品; HTS, 美国孟山都公司产品; 其它为橡胶工业常用助剂。

1.2 基本配方

NR 100; HAF 40; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 防老剂 RD 1; 硫黄 1.2; 促进剂 CZ 1.8; 抗返原助剂 1.5。

1.3 试样制备

按常规方法在152 mm开炼机上混合NR及其配合剂,在平板硫化机上按所需的温度及时间硫化试样。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化曲线测定

在GK-II型硫化仪上于180℃下测试NR胶料的硫化曲线。计算正硫化时间 t_{90} , 焦烧时间 t_{10} 及硫化返原指数 R_t 。 R_t 作为抗返原性的表征,指硫化曲线上最高转矩下降0.1 N·m所需时间。

作者简介 张祥福,男,31岁。副教授,高分子材料专业硕士生。主要从事塑料改性、橡塑并用及橡胶/橡胶共混物动态硫化的研究。已发表论文20余篇。

1.4.2 物理性能测试

NR 的邵尔 A 型硬度、拉伸性能和老化性能按有关国家标准测定。NR 过硫化时的性能保持率计算如下：

$$\text{性能保持率} = \frac{\text{过硫化时性能}}{\text{正硫化时性能}} \times 100\%$$

这些性能包括拉伸强度、扯断伸长率、300%定伸应力和溶胀指数倒数。文中如无特殊说明，过硫化条件为 180 °C × 45 min。

1.4.3 交联密度的表征

硫化胶具有在溶剂中溶胀的特性，溶胀程度随交联度增大而减小，在充分交联时，将出现最低值。为简便起见，在本试验中采用平衡溶胀指数倒数表征交联密度。将不同条件下得到的试样置于环己烷中，在室温下经 24 h 达到溶胀平衡后，将试样取出称量，然后计算平衡溶胀指数： $Q = (G_2 - G_1) / G_1$ 。G₁ 和 G₂ 分别是试样溶胀前、后的质量。

2 结果与讨论

2.1 抗返原剂的作用

抗返原剂对 NR 硫化特性及物理性能的影响如图 1 所示。

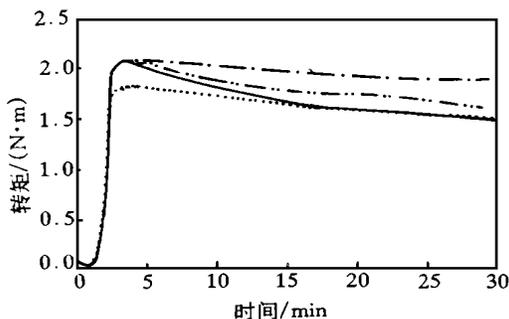


图 1 含抗返原剂 NR 的硫化曲线
— 对比样；·····—HTS；- - -HVA-2；- · - Si69

从图 1 可以看出，抗返原效果以 Si69 最好，达到最大转矩以后下降很小，基本不返原。计算得到的抗返原指数 R_t 见表 1。从表 1 可知，3 种助剂的抗返原指数有明显差异，与对比样相比，Si69 提高了 255%，HTS 提高约 135%，而 HVA-2 仅提高约

表 1 抗返原剂对 NR 物理性能的影响

项 目	对比样	HTS	HVA-2	Si69
硫化仪数据(180 °C)				
t_{10}/min	1.67	1.74	1.75	1.66
t_{90}/min	2.35	2.25	2.50	2.50
抗返原指数 R_t/min	2.45	5.75	3.50	8.70
180 °C × 4 min 硫化				
拉伸强度/MPa	22.9	18.9	21.3	21.6
扯断伸长率/%	500	480	480	500
300%定伸应力/MPa	8.92	8.32	9.49	9.25
邵尔 A 型硬度/度	56	57	59	58
$1/Q$	0.462	0.447	0.461	0.476

43%，这说明在此体系中以 Si69 抗返原效果最佳，HTS 次之，HVA-2 基本没有效果。含 3 种助剂的硫化胶在正硫化的情况下除拉伸强度有所下降外，其它性能均变化不大。这说明对半有效硫黄硫化体系硫化的 NR 的性能基本没有影响。

抗返原剂对 NR 过硫化性能的影响如图 2 所示。从图 2 可知，加入抗返原剂后扯断伸长率稍有下降，过硫化时对比样的拉伸强度和 300%定伸应力明显降低，仅为正硫化时的 68%，溶胀指数倒数下降了 22%，说明交联密度明显降低，这是导致拉伸强度下降的主要原因。3 种助剂的作用效果迥然不同：Si69 抗返原效果比较显著，经过过硫化以后，拉伸强度的保持率与对比样相比提高了 10%，而 300%定伸应力和溶胀指数倒数的保持率高达 94%；HTS 的抗返原效果比 HVA-2 略好，但明显比 Si69 差。另外，抗返原指数倒数与过硫化时 NR 的拉伸强度、

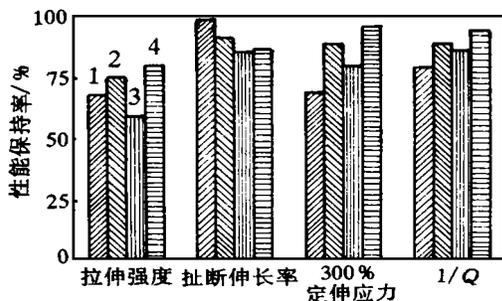


图 2 抗返原剂对 NR 过硫化时性能的影响
1—对比样；2—HTS；3—HVA-2；4—Si69

300%定伸应力和溶胀指数倒数的保持率在表征助剂的抗返原效果方面表现出良好的一致性(见图3)。

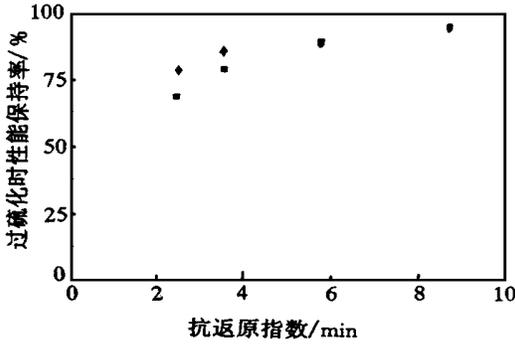


图3 抗返原指数与过硫化时性能保持率的关系曲线

■—300%定伸应力; ◆—1/Q

2.2 Si69 用量的影响

Si69 用量对 NR 硫化特性及物理性能的影响见图4和表2。从图4可以看出,随Si69用量的增大,NR的硫化返原得到了明显抑制;经过最大转矩以后的下降速度明显减慢。从表2可以看出,正硫化时基本不受Si69用量的影响,只是300%定伸应力随Si69用量增加明显增大,硬度变化也明显减小。总的来说加入3份Si69可以显著抑制NR在采用半有效硫化体系硫化时的硫化返原。

2.3 过硫化条件的影响

Si69 对 NR 低温长时间过硫化时性能的影响见表3。从表3可知,加入Si69,NR的拉

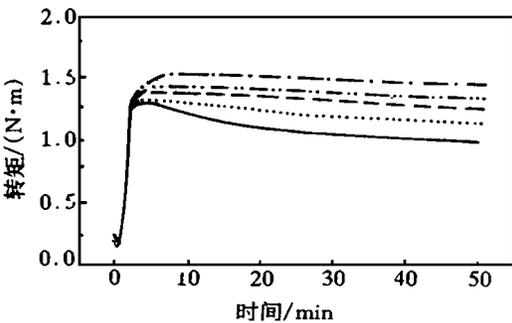


图4 Si69 用量对 NR 硫化特性的影响

—0份; ····1份; ---2份;
- - -3份; - - -5份

表2 Si69 用量对 NR 返原性能的影响

项 目	Si69 用量/份				
	0	1.0	2.0	3.0	5.0
180 °C × 3 min 硫化					
拉伸强度/MPa	24.7	25.6	27.6	26.9	26.5
扯断伸长率/%	520	515	520	500	500
300%定伸应力					
力/MPa	9.9	10.8	11.8	11.9	12.6
邵尔 A 型硬度/度	59	60	60	59	60
180 °C × 45 min 过硫化					
拉伸强度保持					
率/%	61.1	64.8	68.1	72.5	70.6
扯断伸长率保持					
率/%	67.7	88.9	85.6	103.0	108.0
邵尔 A 型硬度					
变化/度	-6	-3	-2	0	1

伸强度保持率略有提高,300%定伸应力和溶胀指数倒数的保持率明显提高,说明Si69对NR低温长时间过硫化也有明显的抗返原效果,且与高温长时间硫化时的抗返原效果基本一致。

Si69 对两种硫化条件下 NR 老化性能的影响见表4。从表4可以看出,拉伸强度和扯断伸长率的保持率均得到了一定程度的提高,说明Si69有助于提高NR的热氧老化性能。

表3 过硫化时 NR 的性能保持率 %

项 目	对比样	Si69
拉伸强度	62	65
扯断伸长率	80	78
300%定伸应力	65	95
1/Q	82	95

注:硫化条件:160 °C × 200 min.

表4 Si69 对 NR 热氧化老性能的影响

项 目	对比样	Si69
硫化温度 160 °C		
拉伸强度保持率/%	59.5	68.8
扯断伸长率保持率/%	47.1	53.1
硫化温度 180 °C		
拉伸强度保持率/%	52.6	64.5
扯断伸长率保持率/%	53.3	59.8

注:老化条件:100 °C × 72 min.

2.4 Si69 的抗返原作用

从前面的分析可以看出,在半有效硫化体系硫化 NR 中, Si69 具有明显的抗返原效果,而在普通硫黄硫化体系中几乎没有效果(见表 5)。这主要是因为:在过硫化阶段, NR 的多硫交联键(RS_xR , $x > 2$)由于键能较低,一方面将失去部分硫原子,生成键能较高、热稳定的双硫交联键(RSSR)或单硫交联键(RSR);另一方面,多硫交联键因主链改性而分解,成为改性的主链,后一反应使交联密度降低。两者的共同作用使 NR 发生硫化返原,表现在拉伸强度、300%定伸应力和交联密度降低。在普通硫黄硫化体系中,多硫交联键的比例很大,且其中硫原子的数目也大,稳定性差,因此在返原过程中主链改性及转变为单、双硫键的速度比较快,但 Si69 的分解速度比较慢,两者无法匹配,因此其抗返

原的效果也差;而在半有效硫化体系中,多硫交联键的数量少,分解速度也就比较慢,与 Si69 的分解速度比较匹配, Si69 产生的硫黄可以插到多硫交联键中,使得改性的主链又能缝合起来,这就是 Si69 与硫黄和促进剂一起形成的所谓“平衡硫化体系”(Equilibrium Cure System)^[3],表现在经过过硫化后的溶胀指数倒数保持率高达 93%,说明交联密度下降很小,而在普通硫黄硫化体系中为 83%,对比样略高,且即使是普通硫黄硫化体系中抗返原效果最好的 HVA-2 也仅为 84.3%。

3 结论

在 NR 半有效硫化体系中加入抗返原助剂 HTS, HVA-2 和 Si69 可以提高硫化胶的抗返原性, Si69 的效果最好, HTS 次之, HVA-2 较差; Si69 的用量对抗返原性有明显影响,用量以 3 份效果最佳;抗返原助剂还能提高 NR 的热氧化性能。

表 5 抗返原助剂对 NR 硫化返原的影响

项 目	对比样	HTS	HVA-2	Si69
助剂用量/份	0	1.5	1.5	1.5
普通硫黄硫化体系				
抗返原指数	1.50	2.12	5.50	1.62
过硫化时溶胀指数倒数保持率/%	80.7	83.0	84.3	83.0
半有效硫化体系				
抗返原指数	2.45	5.75	3.50	8.70
过硫化时溶胀指数倒数保持率/%	78.0	87.9	85.1	93.2

注:基本配方:NR 100; HAF 40; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 防老剂 RD 1; 助剂用量见表。普通硫黄硫化体系:硫黄 2.5, 促进剂 CZ 0.6; 半有效硫化体系:硫黄 1.2 促进剂 CZ 1.8。

参考文献

- 1 Kok C M. The effects of compounding variables on the reversion process in the sulphur vulcanization of natural rubber. *Eur. Polym. J.*, 1987, 23(8): 611 ~ 615
- 2 Chattaraj P P, Chandra A K, Mukhopadhyay R. Effect of post vulcanization stabilizers on NR-based compounds. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1991, 44(6): 555 ~ 558
- 3 Tan E H, Wolff S. Dynamic behavior of compounds containing highly reinforcing carbon black with equilibrium cure system. *Rubber World*, 1988, 198(12): 31 ~ 37

收稿日期 1997-10-21

Study on Reversion of NR Part 2. Semi-EV System

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, Zhu Yutang and Deng Miao

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The reversion of NR cured with semi-EV system was studied. The effects of 3

commercial anti-reversion agents, i. e. Si69, N, N'-*m*-phenylene bismaleimide (HVA-2) and cyclohexane dithiosulfate dihydrate (HTS) on the anti-reversion of NR were investigated by determining curing curves, physical properties and swelling indexes. The results showed that the anti-reversion agents could improve the thermo-oxygen aging properties of NR and the order of their effects was Si69 > HVA-2 > HTS; and 3 phr of anti-reversion agent was suitable.

Keywords NR, reversion, anti-reversion agent

我国溶聚 SBR 成果迭出

我国溶聚 SBR 成套工业技术的开发、推广应用成果迭出: 1997 年 12 月 11 日, 燕化集团年产 1.5 万 t 溶聚 SBR 装置扩建为 3 万 t 设计方案确定; 12 月 30 日, 燕化集团万吨级溶聚 SBR 成套工业技术通过中国石化总公司组织的技术鉴定; 燕化集团公司与大庆石化总厂达成协议, 转让年产 5 万 t 溶聚 SBR 成套技术的合同于今年 1 月份正式签订。溶聚 SBR 不仅具有 BR 优良的弹性和耐磨性, 还具有乳聚 SBR 强度大、抗湿滑、易加工成型的特性。用其制造的轮胎, 综合动态性能好、压缩生热低, 兼有较高的抗湿滑性和较低的滚动阻力, 可节油 5%~8%, 是制造安全节能子午线轮胎的理想原料。它还可广泛应用于胶鞋、胶管、胶板和胶带等工业制品的生产, 在改性沥青和改性塑料、绝缘、减震和发泡材料生产等领域也得到广泛应用。

为推动我国汽车工业的迅速发展, 特别是满足高速轿车对安全节能子午线轮胎的性能需要, 结束溶聚 SBR 长期依赖进口的局面, 1995 年, 燕化集团公司投入 3 295 万元, 对燕化合成橡胶厂原 BR 生产线进行了改造, 并建成了万吨级生产装置。目前已累计试生产了 3 个牌号共计 6 000 t 的产品。经试生产, 结果表明, 产品性能均达到国外同类产品的水平, 可替代进口。

目前, 我国溶聚 SBR 的年需求量约为 10 万 t。为进一步满足市场需求, 燕化集团公司已决定将原年产 1.5 万 t 的生产装置扩建为 3 万 t, 大庆石化总厂也已决定建设年产 5 万 t 的生产装置, 上海石化和茂名石化总厂

都已引进了国外的生产技术。

(摘自《中国化工报》, 1998-01-09)

鲁华牌 C₅ 石油树脂通过鉴定

齐鲁乙烯鲁华化工厂自行研制开发生产的 C₅ 石油树脂近日通过山东省有关部门组织的鉴定。

该产品是以乙烯生产副产物中的 C₅ 馏分为原料, 经阳离子聚合, 采用连续精制工艺制得的浅黄色、透明、不规则片状固体。现年生产能力 2 000 t。该生产装置消除了采用间歇式生产方式时产品质量无法控制且不稳定的缺陷。该产品生产技术成熟、质量稳定、加工性能优良, 产品物理性能指标达到国内同类产品领先水平, 接近国外同类产品水平, 可用以替代进口产品。该产品可广泛用于轮胎制造、橡胶加工、胶粘剂、印刷油墨等领域。经用户使用认为可满足使用要求。

(齐鲁乙烯鲁华化工厂 侯秋行供稿)

可完全剥离的压敏胶

可完全剥离的压敏胶由不含有机硅的压敏胶与有机硅接枝共聚物以及一种交联单体组成。交联单体中的官能团可与不含有机硅的压敏胶反应, 而高相对分子质量的有机硅单体也是一种必要的组分。高相对分子质量的有机硅单体的参考用量为 5~20 份。不含有机硅的胶粘剂是由丙烯酸或甲基丙烯酸酯为主体的压敏性胶粘剂。其特点是可剥性优异, 基材抗腐蚀。专利号: JP 02 582 875; 专利出版日期: 1997-02-19。

(本刊讯)