

提高胶料抗硫化返原性的新型芳基锌盐——Aktivator 73

S & S 公司著 谭向东编译 涂学忠校

摘要 考察了硫化活性与脂肪酸和锌皂的链长及结构之间的关系。在胎面胶中评价了根据提出的试验结果所优化的 Struktol Aktivator 73, 并且在白炭黑补强的胎面胶中对 Struktol Aktivator 73 的作用进行了研究。

通过大量的研究, 得到一种适用于硫黄硫化 IR 的新型高效活性剂, 它对硫化胶的抗返原作用优于普通锌皂(表 1)。

表 1 Aktivator 73 特性

项 目	特 征
成分	脂肪族和芳香族羧酸锌盐混合物
基本特性	
外观	浅灰色锭剂
滴点, °C	100
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.2
锌, %	18
贮存期	正常贮存条件下不低于 2 年
包装, $\text{kg} \cdot \text{袋}^{-1}$	25(聚乙烯袋)
用量, 份	2—5

1 活化作用

从原则上讲, 芳基锌盐这种新型活化剂是芳香型及线型羧酸的最佳配合体。采用表 2 所示的简化配方就可以充分说明氧化锌和硬脂酸在硫黄硫化的 NR 中的活化作用。

表 2 氧化锌-脂肪酸的活化作用

组 分	A	B	C	D
1# 烟片胶	100.0	100.0	100.0	100.0
防老剂 TMQ	0.8	0.8	0.8	0.8
炭黑 N330	40.0	40.0	40.0	40.0
氧化锌	0	3.0	3.0	3.0
脂肪酸	0	0	1.5	3.0
促进剂 CZ	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5

一般来说, 次磺酰胺类促进剂在正常应用中具有良好的加工安全性, 因此, 不加氧化锌和硬脂酸的对比胶料, 在流变仪曲线中表现出焦烧时间之短是出人意料的(图 1)。

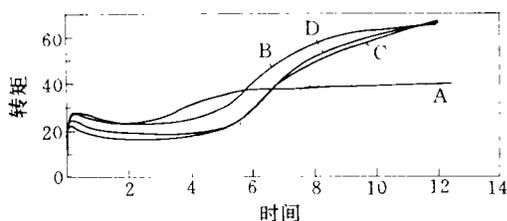


图 1 氧化锌-脂肪酸的活化作用

此外, 通过测定门尼粘度进一步证实胶料所获得的交联密度很低, 而粘度却很高。

与低交联密度相对应, 经长时间硫化制得的硫化胶比较软, 物理性能不合格(表 3)。

加入氧化锌后, 显著提高了交联密度, 令人惊异的是焦烧安全性也得到了一定改善。

表 3 氧化锌-硬脂酸的活化作用

项 目	A	B	C	D
ML(1+4)100°C	102	102	78	70
振荡圆盘流变仪数据(160°C)				
t_2, min	2.4	2.8	2.7	2.7
t_{90}, min	8.6	5.4	6.8	7.2
$\Delta M, \text{磅} \cdot \text{英寸}$	8.9	20.8	25.4	27.2
硫化时间(160°C), min	25	12	13	13
300%定伸应力, MPa	4.4	9.5	11.9	14.2
拉伸强度, MPa	16.8	24.6	27.4	27.3
扯断伸长率, %	610	520	490	450
邵尔 A 型硬度, 度	46	55	59	62

而胶料粘度实际上并未改变。

氧化锌所产生的硫化活性也可以通过硫化胶性能的明显改善来体现。此外,再加入完善硫化活化的脂肪酸,不仅可以进一步改善交联密度和硫化胶性能,而且由门尼粘度的明显降低可以看出,随着用量的增大,加工性能也明显改善。

2 硫化返原性

硫化返原性是指在硫化时间延长或硫化温度过高而引起过硫的影响下,硫化交联键在没有氧存在情况下发生降解,随后又产生交联键重排时物理机械性能发生不希望有的下降。硫化返原主要发生在断面较厚而且采用高速硫化的制品生产中,如注压硫化制品和连续硫化挤出制品。

脂肪酸锌皂的加入有利于将硫化返原控制在一定程度,控制程度取决于其分子结构。

3 锌皂中的脂肪酸对硫化返原行为的影响

各种锌皂及锌盐的流变仪性能检测表明:在线型未支化锌皂中,由分子链中有8—10个碳原子的脂肪酸制造的锌皂抗硫化返原性最佳(图2)。

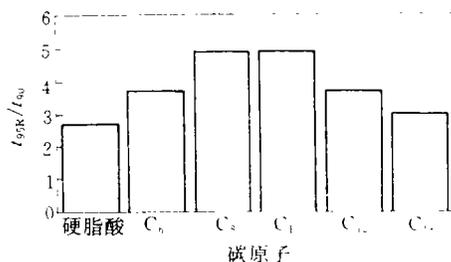


图2 线型脂肪酸锌皂的抗硫化返原性

采用5份锌皂来突出其在普通硫黄硫化体系的NR胶料中的单独抗返原作用。抗硫化返原性用 t_{95R}/t_{90} 来表达。在160℃下用振荡圆盘流变仪来测定硫化返原性。与支化型脂肪酸为基础的锌皂进行比较得出:支化型一元脂肪酸的抗硫化返原性基本与线形C₈—C₁₀脂肪酸一样优异(图3)。

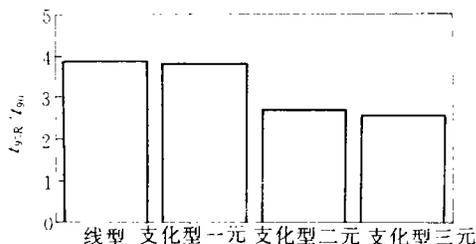


图3 C₈—C₁₀脂肪酸锌皂的抗硫化返原性

一些芳香族羧酸锌盐具有更为优异的抗早期硫化返原性,但它也有熔点太高以致于不能在胶料中充分分散的缺点。

经过大量研究和开发,得出一种兼具线型羧酸锌皂及芳香族羧酸锌盐性能的高效活性剂,称为Struktol Aktivator 73(表1),本文中将该产品称为Aktivator 73。

这种新型的芳基锌盐的熔点表明它宜在混炼初期加入。橡胶用商品锌皂熔点范围的比较如表4所示。

表4 不同橡胶用锌皂的熔点范围

羧酸	产品名称	熔点范围, C
不饱和	树脂酸锌	80—100
不饱和、饱和	动物脂酸锌	95—105
饱和	月桂酸锌	120—130
	硬脂酸锌	120—130
支化型	乙基己醇酸锌	液体
环化型	环烷酸锌	液体
芳基型	树脂酸锌	130—200
	Aktivator 73	90—100

4 对物理性能的影响

为了进一步证实室内评价的结果,马来西亚橡胶生产者研究协会(MRPRA)橡胶咨询分会用NR胶料作了以下研究并指出:脂肪酸用量高时对胶料性能有益。这项研究包括对常规用量及增大用量硬脂酸与等化学当量的芳基锌盐进行比较(表5)。

橡胶咨询分会所获得的完整详细结果发表在我们的66期信息上。这项研究报告中的几个实例可以说明对物理性能的影响,如流变仪硫化返原性表明,芳基锌盐具有优异的

表5 MRPRA 研究配方

组分	对比	试1	试2
SMR10	100.0	100.0	100.0
炭黑 N220	45.0	45.0	45.0
芳烃油	5.0	5.0	5.0
防老剂 IPPD	2.0	2.0	2.0
氧化锌	5.0	0	4.4
硬脂酸	2.0	4.5	0
Aktivator 73	0	0	2.5
硫黄	2.5	2.5	2.5
促进剂 MBS	0.5	0.5	0.5

结果(图4)。

以前曾报道过定伸应力可能增高,相应地硬度也可能会增高(图5)。

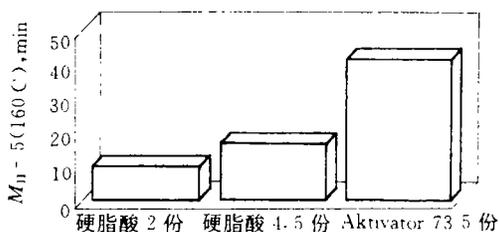


图4 MRPRA 研究——流变仪硫化返原性

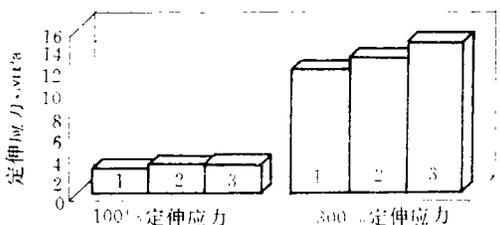


图5 MRPRA 研究——定伸应力

1—硬脂酸 2 份;2—硬脂酸 4.5 份;3—Aktivator 73 5 份。

图6和8注同

图6—8描述了Aktivator 73在温度较高时对压缩永久变形有益,同时描述了老化至5倍过硫后定伸应力的变化。

5 优质NR胎面胶

动态性能、生热性及硫化返原性是影响厚断面优质胎面胶料使用性能的因素。Aktivator 73的使用能够明显提高这些影响轮胎使用寿命的关键性能。

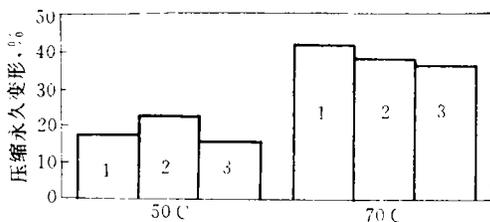


图6 MRPRA 研究——压缩永久变形

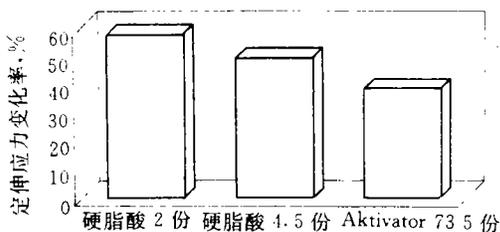


图7 MRPRA 研究——70°C x 7d 老化后的定伸应力变化

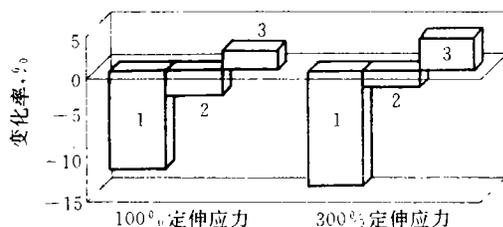


图8 MRPRA 研究——150°C下过硫化至5t₉₅的定伸应力变化

由于担心吗啉类促进剂可能含有亚硝酸胺,为此对促进剂MBS和NS进行了比较,以确定更为安全的硫化体系(表6)。

在这个配方中除硬脂酸外,使用了Aktivator 73,并且对较低用量的促进剂NS也进行了评价。

采用这种新型活性剂,流变仪硫化返原性明显改善(图9)。通过比较160°C下9—45min的300%定伸应力和拉伸强度值的下降百分数来描述抗硫化返原性(图10和11)。

用费尔斯通屈挠试验机进行动态性能试验可知,加Aktivator 73的胶料不但生热低(图12),而且还可以延长产生破坏的时间

表6 NR胎面胶配方

组分	MBS	NS	低用量NS
SMR20	100.00	100.00	100.00
炭黑N220	50.00	50.00	50.00
芳烃油	5.00	5.00	5.00
防老剂TMQ	0.75	0.75	0.75
防老剂IPPD	0.75	0.75	0.75
氧化锌	3.50	3.50	3.50
硬脂酸	2.00	2.00	2.00
Aktivator 73	0	0	3.00
促进剂MBS	1.00	0	0
促进剂NS	0	1.00	0.85
硫黄	1.50	1.50	1.50

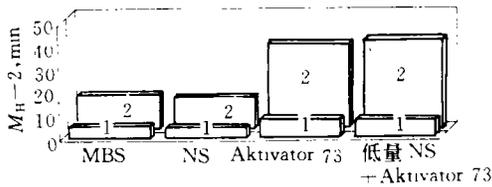


图9 NR胎面胶流变仪硫化返原性(3°弧)
1—177°C; 2—160°C

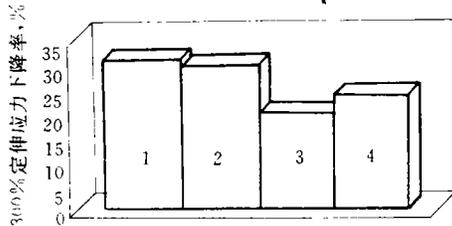


图10 NR胎面胶抗硫化返原性:160°C下
9—45min的300%定伸应力下降

1—MBS; 2—NS; 3—Aktivator 73; 4—Aktivator 73+
低量NS。图11—13注同

(图13)。

6 白炭黑补强的SSBR/BR胎面胶

添加 Aktivator 73 的显著优点是明显改善了胶料的流变性。尽管硅烷本身可以大大降低门尼粘度,并且由高压毛细管式流变仪数据也可以看出流变性有明显改善,但是用 Aktivator 73 部分替代硅烷可以进一步改善

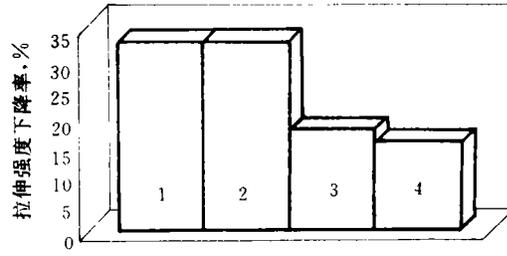


图11 NR胎面胶抗硫化返原性:160°C下
9—45min的拉伸强度下降

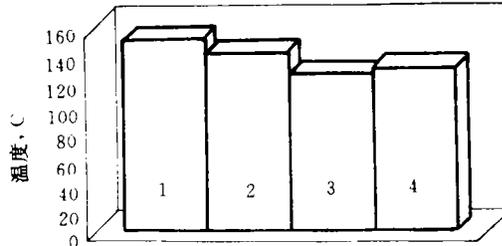


图12 NR胎面胶生热性

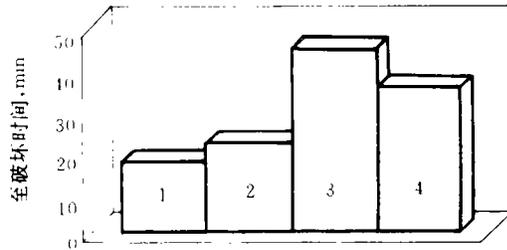


图13 NR胎面胶——费尔斯通屈挠试验机试验
流动性能(表7)。在一系列试验中,除300%
定伸应力略有降低外,拉伸强度性能并未因
部分硅烷被替代而受到明显的影响。

填充白炭黑的胶料中,硅烷被 Aktivator 73 部分替代后,最大扭矩、邵尔 A 型硬度和定伸应力较低,但通过调整硫化体系就可以容易地解决这一问题,而对压缩永久变形及生热性的影响是有限的(表8)。

7 结论

由于 Aktivator 73 对硫黄硫化体系的活性及加工性能的影响是有益的,因此,对橡胶化学家及配方设计者来说,它可以提供多种有利条件。

表7 白炭黑补强的SSBR/BR胎面胶配方及性能

配方与性能	炭黑对比	BX ₁	BX ₂	白炭黑对比	SX ₁	SX ₂
活性剂 Carbowax 3350	1.00	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸	1.00	1.0	0	1.0	1.0	0
Aktivator 73	0	0	3.0	0	0	3.0
硅烷(50%吸附炭黑上)	0	6.0	3.0	0	12.0	6.0
炭黑 N330	3.00	0	1.5	6.0	0	3.0
炭黑 N234	27.00	27.0	27.0	0	0	0
白炭黑(Hi Sil233)	30.00	30.0	30.0	60.0	60.0	60.0
ML(1+4)100 C	71	54	48	119	58	53
门尼焦烧 ML(135 C).min	45.1	36.9	32.2	72.6	40.2	37.2
t ₅ .min	30.8	23.4	18.6	34.6	32.8	36.5
振荡圆盘流变仪(171 C, 3°弧)						
M _L	12.4	9.5	7.6	19.5	11.3	9.2
M _H	60.0	68.5	68.2	56.5	77.5	68.5
t ₂ .min	3.4	3.0	3.0	4.4	3.3	3.9
t ₅₀ .min	5.8	5.3	5.3	7.3	6.8	8.5
t ₉₀ .min	7.8	10.9	8.3	19.5	16.6	13.6
毛细管式流变仪(L D=1:1.100 C 预热 180s)						
恒定力.MPa	2.08	2.08	2.08	2.57	2.57	2.57
粘度.Pa·s	4016	1735	1636	4839	1333	1247
剪切速率.s ⁻¹	519	1189	1274	535	1938	2079
流动性.10 ⁻³ mL·s ⁻¹	509	1167	1251	525	1903	2041

注:基本配方:SSBR(Duradene 740) 80.00;BR(Budene 1207) 20.00;氧化锌 3.00;防老剂 TMQ 0.75;防老剂 Santoflex 13F 1.50;增粘剂 Sunthene 4240 20.00;硫黄 1.50;促进剂 CZ 1.5;促进剂 D 0.30。

表8 白炭黑补强的SSBR/BR胎面胶硫化胶性能

项 目	炭黑对比	BX ₁	BX ₂	白炭黑对比	SX ₁	SX ₂
177 C × 15min 硫化						
邵尔 A 型硬度.度	64	65	65	70	70	68
拉伸强度.MPa	17.1	19.6	19.9	15.4	18.5	17.4
扯断伸长率.%	680	520	550	790	480	540
300%定伸应力.MPa	5.3	9.9	9.0	4.0	10.4	8.3
撕裂强度(C型).N·mm ⁻¹						
23 C	42.5	43.4	43.6	51.7	45.5	46.1
100 C	34.1	32.0	31.7	58.5	32.4	37.1
垂直回弹值(171 C × 30min 硫化).%						
23 C	37	41	39	38	41	39
50 C	45	51	49	46	53	50
70 C	48	52	52	47	56	53
压缩永久变形(171 C × 30min 硫化).%						
23 C × 70h	13.5	7.7	7.5	21.4	6.8	7.2
70 C × 70h	28.1	21.1	20.8	43.4	21.5	21.6
费尔斯通屈挠试验机(160 C × 60min 硫化.负荷 110dN.屈挠幅度 8.3mm)						
试验时间:45min						
邵尔 A 型硬度.度	64	63	63	70	70	67
温升.C	154	126	131	195	122	129
最长试验时间:60min						
邵尔 A 型硬度.度	62	63	63	70	70	67
至破坏时间.min	14.2	>60	>60	9.6	>60	>60

录音机抗静电胶带的研制

戴 慧 孙明权

(铁岭橡胶工业研究设计院 112002)

为解决录音机改型机芯(铁塑复合或全塑结构)的静电干扰问题,日本研制了抗静电胶带(与飞轮配合的传动带),效果很好,已在各种改型机芯中广泛应用。我们对录音机抗静电胶带也进行了初步研制,并取得一定成功,现将经验总结出来,介绍给大家,以供参考。

1 静电产生的原因及消除方法

改型机芯产生静电的原因是:①传动带与飞轮紧密接触时,在界面产生电子转移现象,分离后,多余的电子或空穴留在传动带或飞轮上,使它们表面带电;②传动带与飞轮紧密接触又迅速分离,使摩擦的接触点增加,分离速度提高,从而使电子的转移数量增多。因此,要消除静电,需要从两方面入手:一是使传动带具有一定的导电性(将电荷传递给电机轮排走),二是减少静电荷的产生。

2 抗静电胶带的研制

2.1 技术要求

根据改型机芯的特点,对抗静电胶带制订了如下技术要求:①表面电阻 $\leq 10^7 \Omega$;②耐臭氧性能较好(电机工作时因静电而产生臭氧);③物理机械性能优良,主要指标为:拉伸

强度 $\geq 14\text{MPa}$,扯断伸长率 $\geq 180\%$,扯断永久变形 $\leq 4\%$,100%定伸应力 $(3.7 \pm 1)\text{MPa}$,邵尔 A 型硬度 (65 ± 5) 度;④常温下连续运转寿命 $\geq 1500\text{h}$,同时工作中不出现静电干扰现象。

2.2 配方设计

由于 EPDM 具有优良的耐臭氧性能和耐磨性、良好的弹性和耐疲劳性及较低的扯断永久变形,我们选择其作生胶材料。

经大量的配方试验,选定既具有导电性能又具有补强性能的导电炉黑和高耐磨炉黑并用体系作导电和补强填料。

抗静电胶带的胶料配方确定为:EPDM4045 100;硫化剂(硫黄+过氧化物 DCP) 6;氧化锌(膏剂) 7;硬脂酸 1;环烷油 0—20;导电炉黑+高耐磨炉黑 40—70。硫化胶的物理机械性能为(硫化条件 $160\text{C} \times 20\text{min}$):拉伸强度 17.0MPa ;扯断伸长率 236% ;扯断永久变形 1.0% ;100%定伸应力 3.9MPa ;邵尔 A 型硬度 65度;表面电阻 $1.4 \times 10^4 \Omega$ 。实践证明,在一定范围内调整环烷油和导电炉黑+高耐磨炉黑的用量比(其它配合剂不变),可满足不同规格产品的物理机械性能(强伸性能)要求,且产品的表面电阻值在 $10^2—10^7 \Omega$ 范围内。

- 过硫及使用温度下的抗硫化返原性
- 改善动态性能
- 提高硫化温度
- 物理增塑
- 润滑作用及改善炭黑的分散
- 溶于橡胶——并不降低成型粘合性

在普通硫黄硫化体系中加入 Aktivator 73 可以获得显著的活性,因此需对现有的硫化体系重新调整,以补偿所提高的定伸应力及硬度。

译自英国“Tire Technology International 1994”,P113—118