

橡胶加工助剂 Duralink HTS 和 Perkalink 900

Datta R N 等著 王名东摘译 涂学忠校

提高硫黄硫化胶料在无氧条件下的耐热老化性能,即通常所说的抗硫化返原性能,一直是提高轮胎等橡胶制品同步硫化质量和产品使用寿命的关键问题。

如图 1 所示,在热能(如温度升高)的作用下交联网络的不稳定性直接与有促进剂参与的硫黄硫化反应形成的硫黄交联键固有的弱点有关,而这一弱点会随着热量的增加而愈发显著。

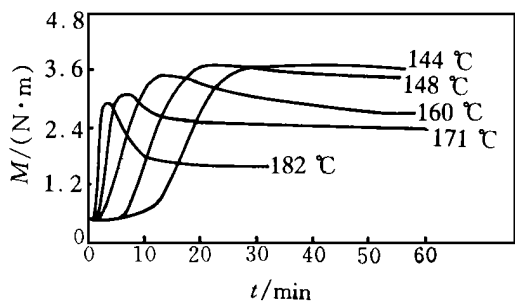


图 1 温度对 NR 胶料硫化程度的影响

图 1 中的硫化曲线还清楚地显示出,随着温度的升高,胶料的最大交联密度(最大扭矩)逐步下降;而且在温度升高的情况下,聚合物的降解速度会加快(扭矩达到最大后急剧下降)。

将采用普通硫化方法的 NR 胶料分别长期暴露于 140 和 180 °C 的温度下,其结果可从图 2(略)的数据中得出:除了交联密度下降之外,在返原过程中交联键的性质也发生了显著变化。

因此可以得出这样的结论:无论是在制造还是在使用过程中,如果将有促进剂参与的硫黄硫化胶料放置在较高的温度环境下,交联结构会发生热降解,使交联密度和交联

键性质都发生急剧的变化。可以预见,硫化胶结构的这些变化必将导致胶料物理性能和产品使用性能的下降。硫化返原对胶料物理性能和其它性能影响的实例如下:

硫化仪的硫化返原(181 °C)

转矩下降 ($t_{90}+60\text{ min}$)/(N·m)	10.0
定伸应力的下降	
定伸应力/MPa	
144 °C $\times t_{90}$	16.3
181 °C $\times t_{90}$	12.7
144 °C $\times 10t_{90}$	12.2
181 °C $\times 10t_{90}$	10.4

耐疲劳性能的下降

破坏时的次数	
144 °C $\times t_{90}$	197 000
144 °C $\times 10t_{90}$	127 000

温升/°C

181 °C $\times t_{90}$	22.0
181 °C $\times 10t_{90}$	66.0

实例所用配方为: SMR CV 100.0; 炭黑 N330 50.0; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 芳烃油 5.0; 硫黄 2.6; 促进剂 NS 0.6。

近年来,有两种新型助剂被介绍用于橡胶工业,利用它们可以减轻和(或)消除硫化返原带来的不利影响。它们是 Duralink HTS(二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐)和 Perkalink 900[1,3-(柠康亚胺甲基)苯],橡胶制品生产厂采用这两种产品可以把硫化返原造成的不利影响降低到最小程度,而且不会影响制品的使用性能。这种效果与使用有效硫化体系和半有效硫化体系的结果相类似。当然,每种作用的反应机理都是不同的,而且随着用量的不同,其对性能的改善也是

不一样的。

1 机理

1.1 Duralink HTS

采用硫黄/促进剂硫化体系的二烯烃橡胶, 在硫黄、促进剂、可溶性锌盐和聚合物主链之间会产生一系列复杂的反应(见图 3)。

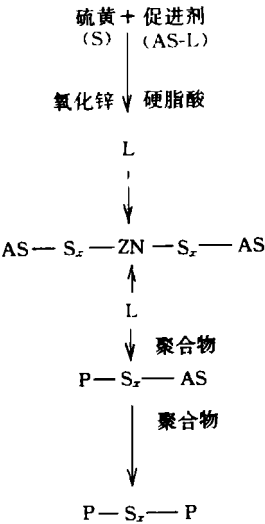


图 3 硫黄/促进剂硫化的机理

聚合物链通过硫键(—S_x—)的形成而产生交联, 交联键中所含的硫原子数目取决于初始配合中硫黄与促进剂的用量比。

Duralink HTS 独特的化学结构使其能够参与这一反应, 在聚合物主链上的硫键之间嵌入柔性的六亚甲基基团, 形成混合的交联结构(见图 4)。

通过控制与聚合物主链相连各点上硫链的长度, 可以有效地改善交联结构的热稳定性。引入 $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$ 这样较长的柔性、热稳定的烷基基团, 能够提高胶料在动态条件下的耐屈挠性能。因此, 把 Duralink HTS 加入现有硫化体系中就可以直接改善胶料的抗硫化返原性能, 而且还有助于提高胶料的物理性能, 当然, 只有采用最佳的硫黄/促进剂/Duralink HTS 配比, 才能获得最优的性能。表

1 示出的是通过添加 Duralink HTS 使胶料性能得以提高的实例。

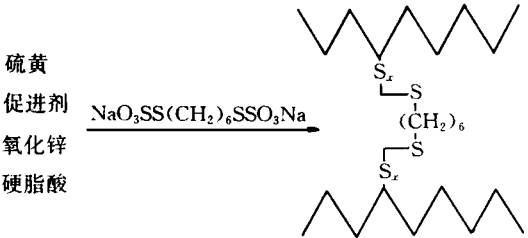


图 4 二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐的混合交联机理

表 1 Duralink HTS 改善胶料抗硫化返原性能的实例

项 目	传统配方	添加 Duralink HTS 的对比配方	Duralink HTS 的优化体系
硫黄用量/份	2.5	2.5	1.89
促进剂 MBS 用量/份	0.6	0.6	1.12
Duralink HTS 用量/份	0	2.0	3.10
门尼焦烧 t ₅ (121 °C)/min	31.0	28.0	27.5
硫化仪数据 (140 °C) t ₉₀ /min	21.0	24.5	31.0
硫化返原 转矩下降 [181 °C × (t ₉₀ + 30 min)]	44.5	30.0	15.0
耐疲劳性能的下降 (100% 伸长) 破坏时的次数	190 000	250 000	205 000

注: 胶料配方: SMRCV 100.0; 炭黑 N330 50.0; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 芳烃油 5.0; 防老剂 6PPD 2.0。

为了提高胶料的抗硫化返原性能和其它物理性能, 在现有配合体系中, 可以添加 1~3 份的 Duralink HTS。当然, 通过调整整个硫化体系也可以使性能得到最大幅度提高。用于改善各种性能类型的推荐配方见表 2。

1.2 Perkalink 900

在硫化返原的过程中, 除了发生如前所述的交联密度下降和交联键类型转变之外,

表 2 Duralink HTS 的推荐配方 份

组 分	改善性能类型			
	过硫	高温硫化	低生热	通用
硫黄	2.2	1.0	1.3	1.1
促进剂	1.6	2.3	1.1	1.0
硬脂酸	2.7	0.7	2.4	1.6
Duralink HTS	1.8	1.6	3.0	2.8

胶料的热降解同样会引起聚合物主链结构的变化,包括链断裂以及二烯/三烯单元的形成(见图 5)。

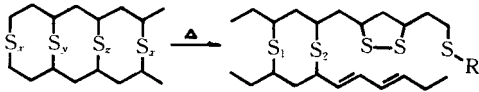


图 5 热老化过程中硫化胶结构的变化

惠利时公司的实验室试验结果表明,Perkalink 900 独特的化学结构使其能够通过经典的 Diels-Alder 反应机理与这些二烯/三烯单元反应(见图 6),产生新的具有热稳定性的柔性碳-碳交联键以替代或“补偿”在硫化返原过程中被破坏的硫黄交联键。这种补偿反应在热降解时发生作用,产生新的、柔性的、热稳定的且在以后的变化中较少受影响的交联键以保持交联密度和物理性能的稳定。

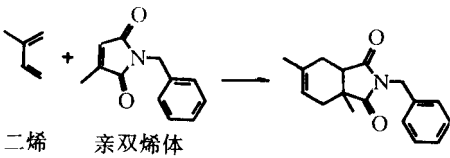


图 6 Perkalink 900 的反应机理

Perkalink 900 的特色之一就是在加入一个配方中时,它是仅有的几种不影响胶料硫化特性和物理性能的橡胶助剂之一,这是因为它并不直接参与硫化反应,只是在出现热降解时才开始发生作用。在硫化返原的过程中,由于 Perkalink 900 的参与而形成的具有热稳定性的交联键,对于维持胶料物理性能

和改善硫化胶特性,如降低生热、提高抗爆破性能等都会产生明显的效果(见表 3)。

表 3 Perkalink 900 改善胶料抗硫化返原性能的效果

项 目	对比配方	对比配方+ Perkalink 900
硫黄用量/份	2.3	2.3
促进剂 CZ 用量/份	0.6	0.6
Perkalink 900 用量/份	0	1.0
硫化仪数据(150℃)		
ts2/min	4.5	4.0
t90/min	11.9	11.5
300%定伸应力的下降		
300%定伸应力/M Pa		
140℃×t90	15.6	14.9
140℃×120 min	13.7	16.1
150℃×t90	15.5	15.4
150℃×60 min	12.7	15.2
温升(30 min+100℃)/℃		
150℃×t90	29.0	24.0
150℃×60 min	32.0	24.0
爆破时间/min		
150℃×t90	12	25
150℃×60 min	12	200

注:配方:SM R CV 100.0;炭黑 N330 50.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;芳烃油 3.0。

Perkalink 900 的最佳用量取决于对抗硫化返原性能期望达到的程度(如取决于促进剂/硫黄配比)。表 4 示出了包括聚合物类型在内的各种不同体系的 Perkalink 900 推荐基本用量。

表 4 Perkalink 900 的推荐用量

聚合物类型	硫化体系	Perkalink 900 用量/份
全 NR、全 IR 或 NR、 IR 的并用量大于 50 份	EV ¹⁾ ~SEV ²⁾	0.25~0.40
	SEV~CV ³⁾	0.50~0.75
	高硫	0.50~0.75
SBR/BR 并用	SEV~CV	0.25~0.40
其它不饱和聚合物如 NBR	SEV~CV	0.25~0.50

注:1)有效硫化体系;2)半有效硫化体系;3)普通硫化体系。

2 特性

如前所述,为提供所需性能,Duralink HTS 和 Perkalink 900 的用量取决于现有配

方中的硫化体系和聚合物类型。表 5 列出了使用 Duralink HTS 或 Perkalink 900 与普通硫化体系和半有效硫化体系时各项性能的对 比。

由表 5 不难看出, Duralink HTS 和 Perkalink 900 提供给胶料的抗硫化返原效果远远优于一般的半有效硫化体系, 而且对提

高胶料的其它性能也有很好的效果。

当希望胶料不仅具有优异的抗硫化返原性能, 还必须提高产品的抗撕裂性能或耐疲劳性能时, Duralink HTS 是理想的选择。而要求胶料在具有出色的抗硫化返原性能的同时, 还能降低制品的生热、提高其抗爆破性能时, Perkalink 900 则是最佳的选择。

表 5 Duralink HTS 和 Perkalink 900 的性能表现

项 目	传统 配方	半有效硫 化体系	Duralink HTS	Perkalink 900
加工性能				
焦烧安全性	100	≤	—	=
<i>t</i> ₉₀	100	≤	=/—	=
抗返原性能				
延长硫化周期	100	+	++	+++
高温硫化	100	+	++	+++
物理性能				
定伸应力	100	=	=/—	=
拉伸强度	100	≤	=/+	=
扯断伸长率	100	=	=/+	=
力学特性				
生热性	100	+	=/+	++
抗爆破性	100	+	+	+++
耐疲劳性	100	—	+	=
抗撕裂性	100	—	+	=

3 结语

与现有的胶料配合技术相比, Duralink HTS 和 Perkalink 900 均可提高硫黄硫化体系胶料的耐热老化性能。Duralink HTS 参与硫化反应, 产生热稳定的、柔性的混合交联键, 既可以提高胶料的热稳定性能, 又可以改善抗撕裂和耐疲劳性能。

Perkalink 900 在硫化返原的过程中发生反应, 以具有热稳定性的长效碳-碳交联键替代降解的硫黄交联键, 可以在保持其它性能的基础上, 明显地提高生热和抗爆破等动态性能。

译自 英国“Tire Technology International
1996”, P78~81