

NR 硫化返原的研究

I. 普通硫黄硫化体系

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 NR 的返原反应。通过测定硫化曲线、物理性能和溶胀指数考察了常见的几种工业化抗返原剂(DHTS, HVA-2 和 Si69)对 NR 硫化返原反应的抑制效果。实验结果表明,以 HVA-2 的抗返原效果最好, DHTS 次之, Si69 最差,同时 HVA-2 和 DHTS 还能改善 NR 的热氧老化性能。对硫化曲线进行解析发现硫黄硫化反应服从一级反应规律。

关键词 NR, 硫化返原, 抗返原剂

所谓 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恶化的过程。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降低,从硫化曲线上看,在达到最大转矩后,随硫化时间延长,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链结构的变化^[1, 2]。

解决硫化返原的方法很多,如采用 BR 或 SBR 与 NR 并用的办法,能减小硫化胶的返原程度;采用可形成硫黄结合程度较低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少硫黄的用量从而减小 NR 硫化胶的返原程度^[2]。以上方法虽然能够减小硫化返原的程度,但也能使硫化胶的动态疲劳性能恶化。

本研究以 NR 普通硫黄硫化体系为研究对象,采用加入抗返原剂的方法来减小 NR 的返原程度。

作者简介 张祥福,男,31岁。副教授。高分子材料专业硕士毕业,主要从事塑料改性、橡塑共混物及橡胶/橡胶共混物动态硫化的研究工作,并承担多项教学和科研工作。已发表论文 20 余篇。

1 实验

1.1 原材料

NR, SCR-5, 海南产品; N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2), 美国杜邦公司产品; 双(γ -三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物(Si69), 南京曙光化工厂产品; 六亚甲基-1, 6-双硫代硫酸钠盐二水合物(DHTS), Duralink HTS, 美国孟山都公司产品; 其它为橡胶工业常用助剂。

1.2 配方及试样制备

基本配方: NR 100; 炭黑(HAF) 40; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 防老剂 RD 1; 硫黄 2.5; 促进剂 CZ 0.6。

按常规方法在开炼机上混炼 NR 及其配合剂,在平板硫化机上按所需的温度和时间硫化试样。

1.3 性能测试

1.3.1 硫化曲线测定

在 GK-II 型硫化仪上于 180 °C 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 指硫化曲线上最高转矩下降 0.1 N·m 所需的时间,用来表征胶料的抗返原性。

1.3.2 物理性能测试

硫化胶具有在溶剂中溶胀的特性,溶胀

程度随交联密度增大而减小,在充分交联时,将出现最低值。为简便起见,本研究采用平衡溶胀率的倒数表征交联密度。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,将试样取出称质量,然后计算溶胀率 Q 。 $Q = (G_2 - G_1) / G_1$, G_1 和 G_2 分别为试样溶胀前后的质量。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对比

3 种典型硫化体系在 180 ℃下的硫化曲线见图 1。由图 1 可见,普通硫黄硫化体系和半有效硫黄硫化体系在达到最大转矩以后转矩随时间延长下降很快,说明具有明显的硫化返原现象,而有效硫黄硫化体系则基本无返原现象。从物理性能看,经 180 ℃× 45 min 过硫化以后,普通硫黄硫化体系和半有效硫黄硫化体系的拉伸强度和 300%定伸应力下降约 40%,溶胀率的倒数下降 20%,而有效硫黄硫化体系的性能下降均在 5%以内。由于有效硫黄硫化体系的胶料动态疲劳性能较差^[1],因此本研究主要解决普通硫黄硫化体系的返原问题。

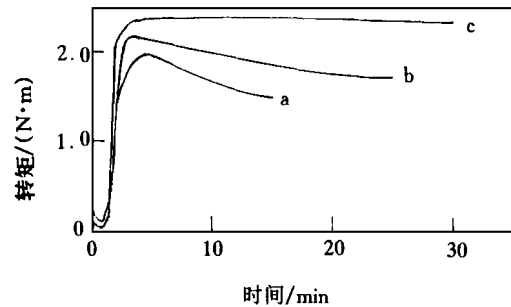


图 1 3 种典型硫化体系的 NR 硫化曲线
a—普通硫黄硫化体系;硫黄 2.5,促进剂 CZ 0.6;b—半有效硫黄硫化体系;硫黄 1.2,促进剂 CZ 1.8;c—有效硫黄硫化体系;硫黄 0.3,促进剂 TMTD 2.0
促进剂 CZ 1.0

2.2 抗返原剂的作用

以基本配方作为对比样配方进行试验,抗返原剂对 NR 硫化特性及物理性能的影响

见图 2 和表 1。由图 2 可以看出,抗返原效果以 HVA-2 最好,达到最大转矩以后转矩下降很小,基本不返原。从表 1 可以看出,3 种助剂的 R_t 有明显差异,与对比样相比,HVA-2 提高了 270%,DHTS 提高约 40%,而 Si69 仅提高约 10%,这说明在此体系中以 HVA-2 抗返原效果最佳,DHTS 次之, Si69 基本无效果。另外,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以外,其它性能变化不大。抗返原剂使得 NR 的 t_{90} 和 Q^{-1} 略有增大,说明其对 NR 的硫化略有影响。抗返原剂对 NR 过硫化时性能的影响

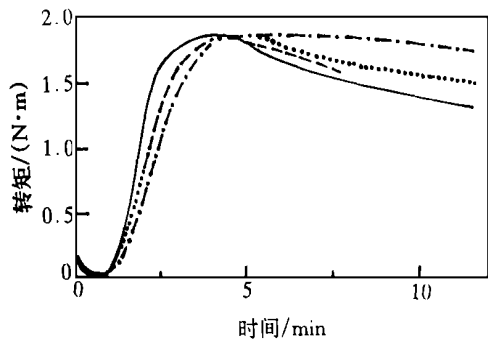


图 2 含抗返原剂的 NR 硫化曲线
采用基本配方,DHTS、HVA-2 和 Si69 用量均为 1.5 份
—对比样;···Si69;---DHTS;-·- HVA-2

表 1 抗返原剂对 NR 性能的影响				
项 目	对比样	DHTS	HVA-2	Si69
硫化特性(180 ℃)				
焦烧时间 t_{10} /min	1.25	1.45	1.40	1.62
正硫化时间 t_{90} /min	2.62	3.20	3.02	3.12
抗返原指数 R_t /min	1.50	2.12	5.50	1.62
物理性能(180 ℃× 4 min)				
拉伸强度/MPa	20.5	21.4	18.6	18.3
扯断伸长率/%	500	480	440	470
300%定伸应力/MPa	7.73	9.69	9.58	8.02
邵尔 A 型硬度/度	56	58	58	57
Q^{-1}	0.484	0.507	0.516	0.506

注:采用基本配方,DHTS、HVA-2 和 Si69 用量均为 1.5 份。

响如图 3 所示(硫化条件为 180 ℃× 45 min)。由图 3 可以看出,经长时间硫化后,HVA-2 的拉伸强度、300%定伸应力和 Q^{-1} 的保持率最高(与正硫化时性能对比),DHTS 次之,Si69 最差,与抗返原指数的判断结果保持一致。鉴于 Si69 抗返原效果较差,下面主要研究 DHTS 和 HVA-2 用量对 NR 抗返原性能的影响。

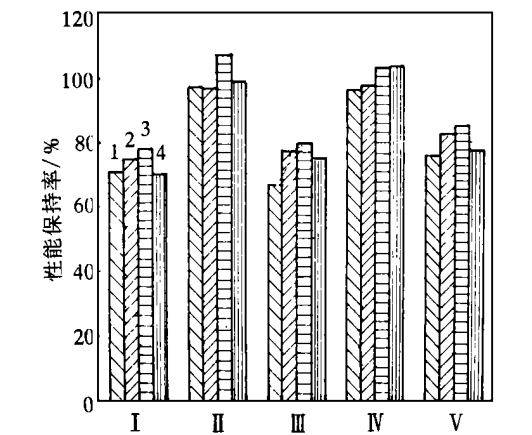


图 3 抗返原剂对 NR 返原性能的影响
1—对比样;2—DHTS;3—HVA-2;4—Si69
I—拉伸强度;II—扯断伸长率;III—300%定伸应力;
IV—邵尔 A 型硬度;V— Q^{-1}

2.3 DHTS 用量的影响

DHTS 用量对 NR 过硫化性能(硫化条件:180 ℃× 45 min)的影响见图 4。由图 4 可以看出,加入 1 份 DHTS 对提高抗返原性效果不明显,增大其用量对提高抗返原性有明显效果,表现在过硫化时拉伸强度、300%定伸应力和 Q^{-1} 的保持率均有明显增大,而且加入 3 份 DHTS 抗返原效果最好。

DHTS 用量对硫化胶耐热性能的影响见表 2。由表 2 可以看出,DHTS 的加入可使其耐热性能明显提高。

2.4 HVA-2 用量的影响

由前面讨论可知,HVA-2 的抗返原效果最好。HVA-2 用量对 NR 过硫化性能(硫化条件:180 ℃× 45 min)的影响见图 5。由图 5

可以看出,与 DHTS 影响不同,1 份 HVA-2 的抗返原效果比较明显,并且以 2 份 HVA-2 抗返原效果最好。另外含 HVA-2 的 NR 耐热

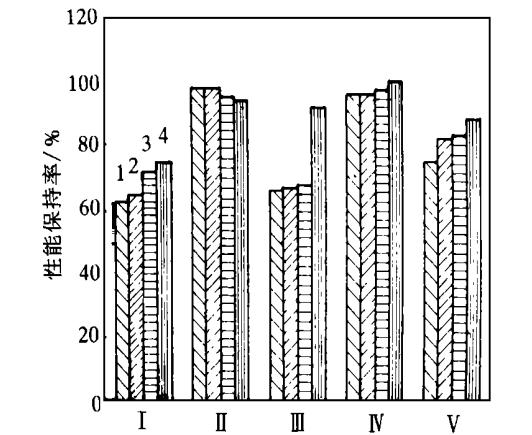


图 4 DHTS 用量对 NR 过硫化性能的影响
1—0 份;2—1.0 份;3—2.0 份;4—3.0 份
I, II, III, IV, V 同图 3 注

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
DHTS 用量/份	0	1.0	2.0	3.0
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	0	+2	+1
拉伸强度保持率/%	42.6	50.1	47.7	48.8
扯断伸长率保持率/%	42.4	50.1	48.8	52.7
100%定伸应力保持率/%	181.7	162.3	123.6	133.8

注:硫化胶经 100 ℃× 72 h 热老化。

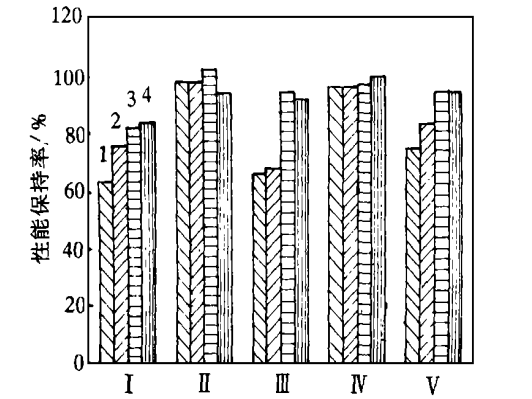


图 5 HVA-2 用量对 NR 过硫化性能的影响
注同图 4

性能也比相同 DHTS 用量的 NR 高(见表 3),说明 HVA-2 的抗返原效果更好。

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
DHTS 用量/份	0	1.0	2.0	3.0
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	0	0	+1
拉伸强度保持率/%	42.6	54.0	63.2	54.5
扯断伸长率保持率/%	42.4	58.1	61.5	59.4
100%定伸应力保持率/%	181.7	151.3	154.2	133.5

注:同表 2。

2.5 抗返原剂对 NR 硫化反应级数的影响

通过对硫化反应的研究,目前认为硫化仪转矩的增大按橡胶结构的变化可分为两个阶段:依据 Furukawa 等的观点,第一阶段主要是硫化助剂基团的引入和分子链的增长过程,因此转矩的增大只是由于橡胶相对分子质量增大而导致橡胶粘弹性的改变所致,此阶段虽然存在硫化剂的微弱交联作用,但并不能对转矩有明显的影响;当硫化助剂的交联逐渐起主导作用时,硫化历程进入第二阶段,此时影响反应速度的因素及硫化反应机理都与初期不同。

根据转矩变化与橡胶硫化进程的关系,当轻度交联时可建立动力学微分方程式:

$$r = - d(P_{\infty} - P)/dt = K(P_{\infty} - P)^n$$

- 式中 P —— 转矩;
 r —— 反应速率;
 n —— 反应级数;
 K —— 反应速率常数;
 t —— 反应时间。

对硫化曲线图中的数据进行微分处理得

到 $\lg r$ 与 $\lg(P_{\infty} - P)$ 的关系曲线(见图 6)。从图 6 可以看出,含不同助剂时转矩与反应速率的双对数图形均为直线,根据直线斜率可以求出反应级数(见表 4)。由表 4 可以看出,DHTS 和 HVA-2 对 NR 普通硫黄硫化体系硫化反应级数影响不大,而 Si69 影响较大,其原因有待进一步分析。故认为普通硫黄硫化的 NR 硫化反应服从一级反应规律。

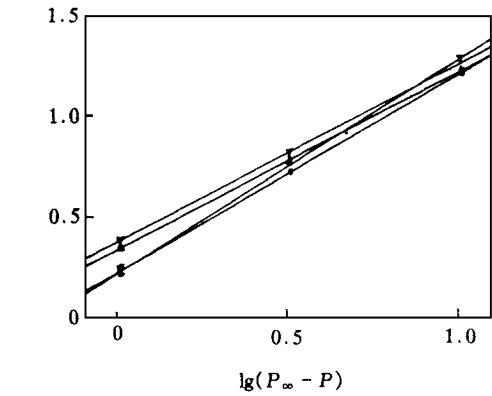


图 6 $\lg r$ 与 $\lg(P_{\infty} - P)$ 的关系曲线

表 4 抗返原剂对 NR 硫化反应
第二阶段反应级数的影响

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
反应级数	1.139	1.036	0.977	0.874

2.6 关于抗返原剂的作用机理

NR 硫化返原的重要原因是多硫交联键的不可逆分解和重排,形成单硫键与硫黄以分子链改性碎片形式的无效结合(包括环状硫化物和含硫的侧基),这种变化使得和返原有关的物理和动态性能恶化^[1]。

DHTS 和 HVA-2 从结构上看都是两端连有活性基团,中间引入一个长的碳链或苯

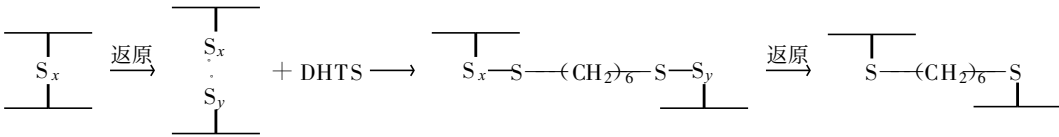
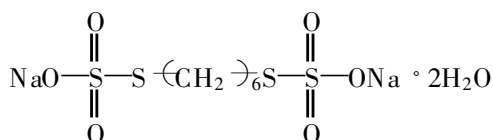


图 7 抗返原剂的作用机理

环,因此它们的作用机理是相似的。这里以 DHTS 为代表,说明抗返原剂在普通硫黄硫化体系中的作用机理(见图 7)。DHTS 结构式为:



在硫化时多硫交联键断裂,插入 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-$ 基团,形成杂合交联键,提高 DHTS 用量有利于这种杂合交联键的生成。硫化返原时,杂合交联键转换成两侧各有一个硫原子的六亚甲基基团,这样使得聚合链之间比一个硫原子连接时具有更好的弹性。此外,在这种体系中,连接碳链的硫原子数目减少和硫黄利用率的提高,降低了硫化返原的程度。

3 结论

(1)在 NR 普通硫黄硫化体系中加入抗返原剂 DHTS, HVA-2 和 Si69 可以提高硫化胶的抗返原性, HVA-2 的作用最好, DHTS 次之, Si69 较差。

(2)抗返原剂在提高 NR 抗返原性的同时,老化性能也得到明显改善。

(3)NR 普通硫黄硫化体系硫化反应服从一级反应规律。

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 Chatanaj P P, Chandra A K, Mukhopadhyay R Effect of post vulcanization stabilizers on NR-based compounds Kautschuk Gummi Kunststoff, 1991, 44(6): 555 ~ 558

收稿日期 1997-09-14

Study on NR Reversion Part 1. Conventional Sulfur Curing System

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, Zhu Yutang and Deng Miao

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract A study was made on the NR reversion. The inhibition effect of some commercial anti-recovery agents, such as DHTS, HVA-2 and Si69, on the NR reversion was investigated by determining curing curve, physical properties and swelling index of the anti-recovery agent-containing compounds. The test results showed that HVA-2 was the most effective anti-recovery agent, DHTS was the second, and Si69 was the most poorest; HVA-2 and DHTS improved the thermo-oxidative stability. It was found by analysing the curing curve that the sulfur curing reaction obeyed the first order reaction law.

Keywords NR, reversion, anti-recovery agent

日本开发汽车气囊安全带

日本本田汽车公司日前宣布在世界上首次开发出驾驶员用气囊安全带,并计划尽早投入实际使用。据介绍,气囊安全带可大大减轻汽车发生撞击后驾驶员的受伤害程度。如果将气囊安全带和气囊安全包组合使用,

效果则更理想。新开发出的气囊安全带采用一种新型膨胀材料,当发生撞击时膨胀材料会自动膨胀并收紧安全带,安全带膨胀后会吸收和缓冲撞击产生的力,减轻和缓解使用者从头部到胸部的负荷。

(摘自《中国汽车报》,1997-11-06)