

# 硅烷硫化物中硫原子数对 NR 胶料硫化参数及返原率的影响

景 昀\* 胡建国\*

(双喜轮胎工业股份有限公司, 太原 030006)

缪桂韶

(华南理工大学高分子系, 广州 510641)

**摘要** 研究了 Si69 同系列的硅烷硫化物中硫原子数对 NR 胶料硫化参数及返原率的影响。试验结果表明, 随着硅烷硫化物中硫原子数的增多, 最大转矩  $M_H$ 、正硫化时间  $t_{90}$ 、达到  $M_H$  时的初始时间  $t_{100}$ 、起始返原时间  $t_r$  及硫化平坦期 ( $t_r - t_{100}$ ) 相应增大; 改善抗返原的效果增大, 返原率相对减小, 其中 Si69 的改善效果最好。

**关键词** 硅烷偶联剂, 硫化参数, 硫化返原, 返原率, 平衡硫化体系

橡胶制品在高温、长时间的硫化过程及使用过程中, 交联键会断裂, 硫化胶的物理性能和使用性能下降, 即“返原”<sup>[1]</sup>。这种现象在含多硫交联键的胶料中尤为明显。将硅烷四硫化物 Si69 引入平衡硫化体系中, 可有效地抑制“返原”现象<sup>[2]</sup>, 改善胶料的物理性能与使用性能<sup>[3]</sup>, 在橡胶工业中得到了广泛应用。本试验研究了 Si69 同系列的硅烷硫化物中硫原子数对 NR 胶料硫化参数及返原率的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

偶联剂硅烷硫化物, 双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)硫化物, 通式为:  $(C_2H_5O)_3-Si-(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3-Si-(C_2H_5O)_3$ , 其中,  $x=1, 2, 3, 4$ , (对应化合物分别表示为  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$ ,  $S_4$  为 Si69), 广州有色金属研究设计院助剂室产品。

### 1.2 基本配方

NR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 防老剂 4010 1。

#### (1) 填充体系

a. 炭黑: 高耐磨炉黑 30; 通用炉黑 20。

b. 炭黑/白炭黑: 高耐磨炉黑 15; 通用炉黑 20; 白炭黑 15。

#### (2) 硫化体系

a. 参比硫化体系: 硫黄 1.7; 促进剂 CZ 1.75。

b. 平衡硫化体系: 硫黄 1.7; 促进剂 CZ 1.75;  $S_1 \sim S_4$  3.6。

c. 有效硫化体系: 硫黄 0.5; 促进剂 CZ 1.7; 促进剂 TMTD 1.5。

### 1.3 试样制备与测试

用  $\Phi 160$  mm 开炼机按常规混炼, 辊温为  $60 \sim 65$  °C。NR 预先薄通 15 次。

用硫化仪测量胶料  $143$  °C 时的转矩-时间曲线, 得到最大转矩  $M_H$ 、最小转矩  $M_L$ 、焦烧时间  $t_s$ 、正硫化时间  $t_{90}$ 、达到  $M_H$  时的初始时间  $t_{100}$  和转矩从  $M_H$  开始下降的返原时间  $t_r$ 。由此计算出硫化平坦期 ( $t_r - t_{100}$ ), 硫

\* 华南理工大学橡塑工程专业 1996 年度进修生。

作者简介 景昀, 男, 1970 年出生。助理工程师。

1994 年毕业于华北工学院橡塑工程专业。

化 1~6 h 的返原率  $R_t$  为:

$$R_t = [(M_H - M_t)/(M_H - M_L)] \times 100\%$$

式中,  $M_t$  为  $t=1, 2, 3, 4, 5, 6$  h 时的转矩。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对硫化参数的影响

表 1 示出了从硫化曲线中求出的硫化参数。由表 1 可见, 无论是用炭黑还是用炭黑/白炭黑填充 NR, 平衡硫化体系的  $M_L$  与参比硫化体系不相上下, 而  $M_H$  则有所增大; 硅烷硫化物中含硫原子数越多,  $M_H$  的增大越明显, 硅烷硫化物分子的劈裂并参与橡胶大分子间、橡胶大分子同填料间的结合<sup>[2]</sup> 也

更加显著。此外, 平衡硫化体系的  $t_s$  与参比硫化体系差别不大, 而  $t_{90}$ ,  $t_{100}$  和  $t_r$  则随硅烷硫化物中硫原子数增多而相应增大, 硫化速度有所减缓, 硫化平坦期相应延长。但是, 平衡硫化体系的硫化平坦期远不及有效硫化体系的长。

### 2.2 对返原率的影响

起始返原时间  $t_r$  及不同硫化时间(大于  $t_r$ )下的返原率可以明确表征硫化体系的抗返原能力。表 2 示出了根据硫化曲线计算的返原率。

由表 2 可见, 白炭黑使常规硫化体系的“返原”现象更加严重, 炭黑/白炭黑参比硫化

表 1 各种胶料的硫化参数

配方编号	$M_H/(N \cdot m)$	$M_L/(N \cdot m)$	$t_g/\text{min}$	$t_{80}/\text{min}$	$t_{90}/\text{min}$	$t_{100}/\text{min}$	$t_r/\text{min}$	$(t_r - t_{100})/\text{min}$
1	6.46	0.60	5	11	13	22	31	9
2	6.50	0.60	3.5	10	14	19	32	13
3	6.90	0.62	5	17	22	32	68	36
4	6.88	0.60	4.5	15	18	29	70	41
5	7.18	0.53	5.5	17	22	38	75	37
6	6.60	0.55	3	5	7	25	125	100
7	5.90	0.70	5	12.5	15.5	25	30	5
8	6.15	0.60	5	12	15	23	39	16
9	6.30	0.55	5	13	16	28	47	19
10	6.80	0.55	5	14.5	17	26	51	25
11	6.45	0.55	6	15	19	30	60	30

注: 1—炭黑参比硫化体系; 2—炭黑含  $S_1$  的平衡硫化体系; 3—炭黑含  $S_2$  的平衡硫化体系; 4—炭黑含  $S_3$  的平衡硫化体系; 5—炭黑含  $S_4$  的平衡硫化体系; 6—炭黑有效硫化体系; 7—炭黑/白炭黑参比硫化体系; 8—炭黑/白炭黑含  $S_1$  的平衡硫化体系; 9—炭黑/白炭黑含  $S_2$  的平衡硫化体系; 10—炭黑/白炭黑含  $S_3$  的平衡硫化体系; 11—炭黑/白炭黑含  $S_4$  的平衡硫化体系。

表 2 不同硫化时间下的返原率

配方编号	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
1	5.14	8.90	12.50	16.10	18.66	21.23
2	4.27	9.83	13.90	16.44	18.47	20.17
3	0	3.18	7.17	11.62	14.97	17.83
4	0	3.18	5.41	9.39	12.10	15.45
5	0	2.09	4.49	7.63	11.68	14.07
6	0	0	0.66	0.78	0.99	1.15
7	11.54	21.54	26.35	29.23	31.35	33.85
8	4.50	9.81	15.30	16.40	19.46	21.98
9	2.96	8.70	12.17	13.04	16.35	19.10
10	3.20	6.40	10.40	12.80	15.20	16.80
11	0	5.08	8.00	9.83	11.35	14.06

注: 同表 1。

体系的返原率为炭黑参比硫化体系的 1.5~2 倍。从改善抗返原的效果来看, 硅烷硫化物(S<sub>1</sub>~S<sub>4</sub>)改善炭黑/白炭黑体系比改善炭黑体系更有效, 以致 S<sub>1</sub> 只对炭黑/白炭黑体系有效, 而对炭黑体系无效。随着硅烷硫化物中硫原子数的增多, 改善抗返原的效果增大, 返原率相对减小。相比之下, S<sub>4</sub> 改善抗返原的效果比 S<sub>1</sub> 提高 0.5~4 倍, 返原过程的早期(如硫化时间不足 3 h)则更为明显。这与硅烷硫化物中硫原子数增多而使 M<sub>H</sub> 增大相近, 表明随着硫原子数的增多, 硅烷硫化物分子更能劈裂并参与橡胶大分子间的交联及橡胶大分子同填料间的结合, 从而更能抑制硫化或使用过程中多硫键的断裂, 改善硫化体系的“抗返原”能力。

### 3 结论

(1)随着硅烷硫化物中硫原子数的增多,

改善抗返原的效果增大。与此同时, M<sub>H</sub>, t<sub>90</sub>, t<sub>100</sub>, t<sub>r</sub> 及 (t<sub>r</sub> - t<sub>100</sub>) 也相应增大。Si69 的改善效果最好。

(2)白炭黑加剧参比硫化体系的“返原”现象。硅烷硫化物改进炭黑/白炭黑体系抗返原的效果比改进炭黑体系抗返原的效果更显著。

(3)平衡硫化体系改善抗返原的效果远不及有效硫化体系。

### 参考文献

- 1 佚名. 后硫化稳定剂对 NR 胶料的影响. 祝敏海摘译. 橡胶译丛, 1995, (1): 6~10
- 2 Wolff S. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(3): 325~346
- 3 孟宪德, 王名东, 纪奎江, 等. 平衡硫化体系硫化天然橡胶的性能研究. 橡胶工业, 1995, 42(9): 521~524

收稿日期 1997-07-25

### NR 生产国寻求增加 NR 需求量途径

印度《印度橡胶杂志》1997 年 30 卷 6 期 49 页报道:

天然橡胶生产国协会(ANRPC)敦促其成员国寻找增加消耗量和终止价格两年持续下降的途径。该协会说, 他们不主张生产配额制, 而是主张采取积极的步骤提高 NR 消耗量。减少供应量是不切实际的, 而且从长远看也不符合 NR 生产国的利益。

ANRPC 说, 最近 NR 价格下降主要是由于产胶国货币贬值造成的。生胶生产成本在上升, 从实际价格下降来看, 生产部门面临着严重制约。产胶国小园主的生计也受到很大影响, 这将影响这些国家未来的产胶能力。

1997 年世界 NR 总产量约为 649 万 t, 1998 年估计为 672 万 t, NR 消耗量也将从 640 万 t 增加到 661 万 t。而 1996 年 NR 的产耗量分别为 634 万和 613 万 t。1998 年年末 NR 的库存量将从 1997 年的 195 万 t 增

加到 205 万 t, 而 1996 年为 186 万 t。NR 产量的增长超过了需求的增长, 导致了价格的下降。

(涂学忠摘译)

### 耐高温防静电电压敏胶

这种耐高温、防静电的压敏胶是由基材和胶粘剂微料组成。基材表面至少有一个防粘面, 胶粘剂微粒的平均粒径小至 1 μm, 胶粒表面包覆一层离子型导电材料, 该导电材料由高分子电解质之类的聚合物与至少一种碱金属或碱土金属盐组成。胶粘剂和基材通过底涂层粘接而成一体, 底涂层中至少含有一种酚配合树脂和一种橡胶类化合物。该压敏胶可用于高温印刷电路板的屏蔽, 其特点是能防止电子元件的静电累积效应, 不污染电路板表面。专利号: EP 758 366; 专利出版日期: 1997-02-19。

(本刊讯)