

多种促进剂并用硫黄硫化三元乙丙橡胶机理研究

王 凡, 李 杰, 丁 宁, 赵志祥, 燕为青

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 对促进剂EZ/PPD/CZ/TETD并用体系在三元乙丙橡胶硫化过程中的作用机理进行分析。结果表明, 促进剂并用体系在硫化过程中裂解出的胺起到促进剂和橡胶分子链间的活化作用, 使得硫化反应易于进行; 硫化逆反应发生在硫化后期, 没有对硫化诱导期和热硫化期产生延迟作用, 这也是硫化速率加快的原因之一。

关键词: 促进剂并用; 硫黄; 三元乙丙橡胶; 快速硫化; 机理

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

生胶在硫化剂作用下发生交联反应, 产生具有实用价值的硫化胶。在硫化过程中, 不仅发生因硫化剂的作用形成三维空间网络的交联反应以及因其他配合剂的参与而发生的副反应, 同时还有因热或氧引起网链的断裂和重新交联, 即在硫化过程中还伴随着老化过程, 因此硫化是一个异常复杂的化学过程, 加之由于分析上的障碍, 迄今为止关于橡胶硫化反应机理尚未完全建立起来^[1-3]。目前橡胶结构和机理的研究分析主要包括以下方法: (1) 高分辨固体核磁共振法, 主要用于分析橡胶分子链中单元链节的组成、结构以及链的立体结构和序列结构等; (2) 质谱分析法, 用于分析橡胶基材及其结构的变化、橡胶中配合剂及其作用机理以及橡胶的表面分析等; (3) 傅里叶变换红外光谱法, 用于分析橡胶硫化过程中结构的变化^[4]。质谱分析法是在高真空状态下, 用高能量的电子轰击样品的蒸汽分子, 打掉分子中的价电子, 形成带正电荷的离子, 得到离子强度随质荷比变化的质谱图^[5]。根据质谱图中特征离子碎片出现的位置和强度, 可以对橡胶中的配合剂进行分析。在提高三元乙丙橡胶 (EPDM) 硫化速率的研究中发现, 促进剂EZ/PPD/CZ/TETD并用体系有很好的效果, 所得胶料的焦烧时间长、硫化起步快且硫化后期平坦性非常好, 为了分析原因, 本工作

对促进剂并用体系在硫化过程中的作用机理进行分析。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号4045, 第三单体为亚乙基降冰片烯, 吉林化学工业公司产品; 秋兰姆类促进剂TETD, 二硫代氨基甲酸盐类促进剂PPD、促进剂EZ、促进剂M和次磺酰胺类促进剂CZ, 浙江超微化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK160型两辊开炼机和XLB-D500×500型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械设备厂产品; MDR-2000E型橡胶硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备厂产品; LCT型液相飞行时间质谱仪, 美国Waters公司产品。

1.3 加工工艺

1.3.1 混炼

EPDM容易与小料混合, 但自粘性差, 不易包辊。开炼时, 先用小辊距将生胶薄通5~6次, 使其连续包辊后, 再逐步放宽辊距, 然后加入其他小料混炼。为使小料均匀分散, EPDM的开炼温度应高于一般合成橡胶, 以60~75℃为宜, 采用水冷却。生胶包辊后, 先加入氧化锌, 硬脂酸因易造成脱辊, 待加入硫化剂和促进剂后再加入。

1.3.2 试样制备

将混炼胶薄通5~10次后, 放置16~24 h, 用开炼机出片, 生成厚度为1.2 mm左右的胶片, 沿出片

作者简介: 王凡 (1974—), 女, 湖北襄阳人, 湖北航天化学技术研究所高级工程师, 硕士, 主要从事特种高分子材料的研究和产品研制工作。

E-mail: wkfdfcc@163.com

方向裁成105 mm×105 mm的试片,用平板硫化机硫化,硫化温度为 $(165\pm 5)^\circ\text{C}$,压力为10 MPa,硫化时间分别为 t_{10} , t_{50} , t_{90} , t_{100} , $t_{100}+10\text{ min}$ 和 $t_{100}+30\text{ min}$,对应样品1—6。

1.4 测试分析

(1) 硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试。测试条件:温度 $(165\pm 5)^\circ\text{C}$,振荡频率 0.5~2 Hz,时间 30 min。

(2) 质谱分析。对不同硫化时间的硫化胶三氯甲烷提取物进行分析。试验基本配方为:EPDM 100,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,硫黄 1,促进剂EZ 2.7,促进剂PPD 1.8,促进剂CZ 1.5,促进剂TETD 1.25,

剪碎硫化胶,并用三氯甲烷溶剂浸泡72 h,以使各硫化时间的样品中未反应完的促进剂充分溶解,过滤,测试溶剂中的残存物质。

测试条件:离子源 ESI(电喷雾离子化),溶剂 二氯甲烷和丙酮混合物,毛细电压 3 000 V,空电压 10,20和40 V,雾化温度 120°C ,源温 100°C ,雾化气 高纯氮气,雾化气流量 $250\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,进样方式 蠕动泵直接进样,进样速度 $10\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,真空度 7.7e^{-7} 。

2 结果与讨论

2.1 促进剂并用体系质谱分析

在橡胶硫化过程的众多反应中,以橡胶分子与硫化剂之间的反应为主,它是生成大分子网络的基本反应。在试验过程中,忽略与其他配合剂之间的作用,只保留了硫化体系。

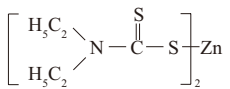
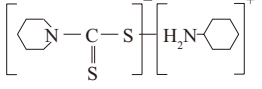
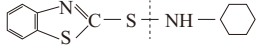
分别对4种促进剂进行质谱分析,各促进剂的结构和主要特征离子碎片见表1。

不同硫化时间的试样中残余物质的质谱如图1—6所示。胶料硫化体系中只使用了硫黄、促进剂和活性剂,故可以认为残余物质为未反应完全的促进剂、活性剂及其反应产物。

由图1—6可知,在硫化前期交联反应以及促进剂、活性剂反应很剧烈,样品1,2和3出现很多特征离子碎片,且较为杂乱,而正硫化点以后,样品4,5和6随着交联网络结构的形成,反应逐渐减少。

从不同时间硫化胶提取物的质谱图可知,促进剂EZ,PPD和TETD在硫化诱导期内就已经开

表1 4种促进剂的结构及特征离子碎片

促进剂	结 构	特征离子碎片质荷比
EZ		276.804
PPD		160.039, 272.012
CZ		166.032, 178.114, 230.026
TETD		276.863

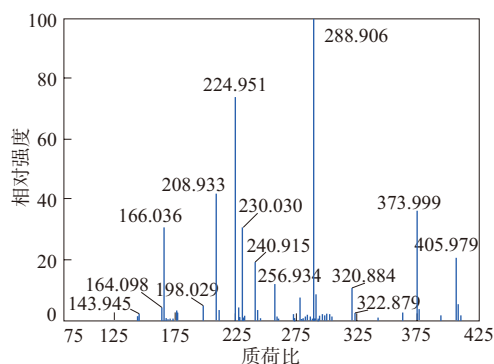


图1 样品1残余物质的质谱

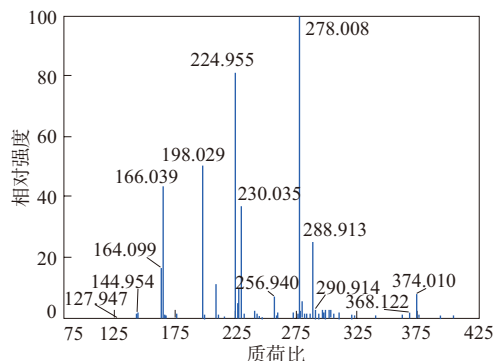


图2 样品2残余物质的质谱

始分解,与硫环开始反应,进而使橡胶大分子发生交联,而促进剂CZ此时只是发生分解,并未参与反应。从图1可见,促进剂EZ,PPD和TETD的特征离子碎片均消失,但可以清晰地看到促进剂CZ的特征离子碎片,且促进剂CZ质量分数较大。从图1还可见一系列特征离子碎片224,256,288和320,它们之间均相差32,即相差一个硫原子,计算表明为促进剂PPD与锌离子反应生成多硫化物的特征离子碎片。

在锌离子存在时,促进剂PPD能与之进行反应

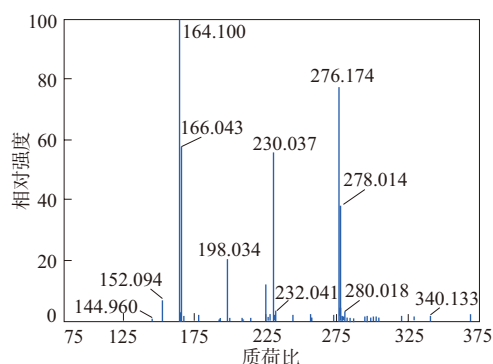


图3 样品3残余物质的质谱

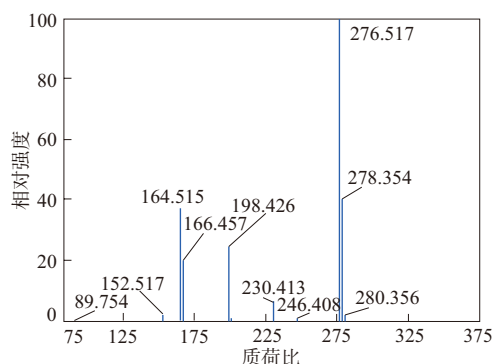


图4 样品4残余物质的质谱

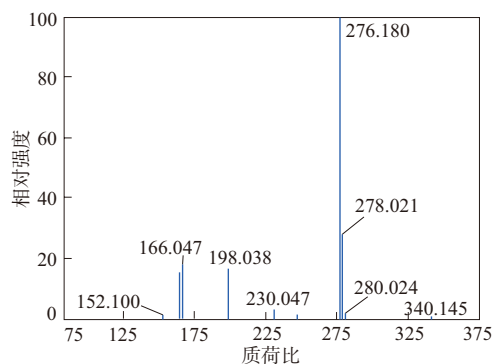


图5 样品5残余物质的质谱

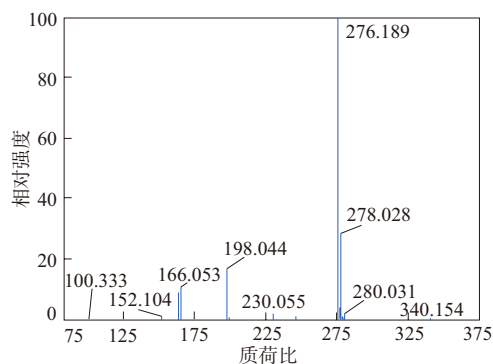


图6 样品6残余物质的质谱

生成二硫代氨基甲酸锌盐,而胺则以负价结合到二硫代氨基甲酸锌的锌原子上,硫环以离子型反应机理断裂,并加成到二硫代氨基甲酸锌盐上,进而脱硫形成活化硫原子与橡胶大分子发生交联反应。由于脱去的硫原子数不同,因而形成了一系列相差32的特征离子碎片,随着交联反应的进行,特征离子碎片逐渐减少,直至消失^[6]。

同样,促进剂EZ也可以被裂解出的胺活化,生成活性硫原子,使促进剂CZ裂解^[6]。

在热硫化期(样品2和3),主要是发生橡胶大分子的交联反应,可以看到样品1中出现的特征离子碎片在逐渐减少,直至消失,此时的质谱图中可以明显地看到促进剂CZ特征离子碎片;当硫化进行至硫化平坦期时(样品3和4),促进剂CZ特征离子碎片大幅减少,样品4中已基本看不到促进剂CZ的特征离子碎片,说明此时促进剂CZ已完全反应。

然而,与促进剂CZ的消失相反,至正硫化点后(样品3—6),逐渐出现类似促进剂EZ和TETD的特征离子碎片,而且数量逐渐增多,说明出现促进剂还原的现象。在二硫代氨基甲酸盐及二硫代秋兰姆参与的硫化反应中,多会出现促进剂还原的现象^[6-7]。

在硫化反应时,促进剂TETD先分解生成二硫代氨基甲酸基,这也是促进剂TETD与EZ有相近特征离子碎片以及出现促进剂还原现象的原因。无论是促进剂TETD还是促进剂EZ,最后再生时都形成二乙基二硫代氨基甲酸锌,因此在质谱测定时出现一种特征离子碎片。

2.2 机理分析

从质谱分析结果可知,在硫化反应诱导期,主要是促进剂之间的相互活化作用,促进剂PPD和CZ在反应初期均会分解出胺,放出的胺以负价结合到二硫代氨基甲酸锌盐的锌原子上,增强了锌原子的亲核作用,使 S_8 环的电子云变形加剧而更易于裂解,促进剂的活化作用加强,使得生成活性硫的反应更容易进行;同时,分解出的胺还可以对高分子链产生极化作用,可以使橡胶链中双键的电子云发生变形,橡胶链相应的部分即转变为活化状态,此时橡胶链中的 α -次甲基碳原子脱氢,留下负电荷,使具有电子空穴取代基的活性硫分子很

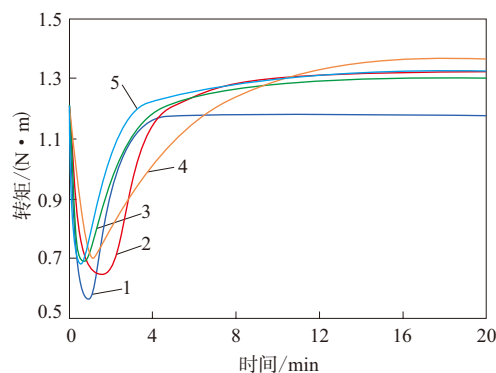
容易加成上去^[1,6]。

促进剂的再生消耗了活性橡胶链,根据Coran的硫化延迟理论,该反应由于消耗了交联先驱体(即活性橡胶链)使得硫化反应诱导期延长,从而造成硫化延迟,因此促进剂的再生相当于是交联反应的逆反应,对交联反应有一定的抑制作用^[7]。从图1—6可知,该体系在硫化诱导期和热硫化期时并没有促进剂再生的逆反应发生,因此硫化反应得以很快进行;促进剂再生的反应发生在正硫化点以后(即硫化平坦期),此时硫化胶中主要是交联和老化的竞争反应。在本体系中,促进剂用量较大,硫黄利用比较充分,硫化过程中主要生成单硫键和双硫键,它们具有较大的键能,因而不易断裂而造成硫化返原现象,因此正硫化点后,促进剂的再生抑制了交联反应,使得硫化反应后期交联反应和老化反应相平衡,保证了胶料有较长的硫化平坦期。

2.3 试验验证

在以上理论分析的基础上,进行了多组促进剂并用试验,考察其对正硫化时间及硫化反应速率的影响,试验配方与结果见表2,硫化曲线如图7所示。

由表2和图7可见,C₁配方为最佳试验配方,在少含或不含可裂解出胺的促进剂并用体系中(C₂—C₄配方,其中C₃和C₄用促进剂M代替促进剂CZ,以保证促进剂总量不变),体系正硫化时间延长,硫化反应速率减小,这进一步证明胺在促进剂并用体系中的活化作用;促进剂TETD裂解后与促进剂EZ有同样的基团,在C₅配方中用等量的促



配方编号:1—C₁;2—C₂;3—C₃;4—C₄;5—C₅。

图7 不同配方的硫化曲线

进剂EZ代替促进剂TETD,结果表明,体系的 t_{10} 缩短,硫化平坦期也缩短,硫化曲线在14 min后呈缓慢上升的趋势。可见促进剂TETD的加入可减小促进剂EZ的用量,改善体系的焦烧安全性,且由于在硫化后期对交联反应的抑制作用而使体系有很好的硫化平坦性。

3 结论

(1) 促进剂EZ/PPD/CZ/TETD并用体系在硫化时裂解出的胺可以与锌盐反应生成锌络合物,它可以看作是促进剂的活化形式,能够增强硫黄的转化而使硫化过程加快。

(2) 胺可以极化橡胶分子链,使橡胶链中的 α -次甲基碳原子脱氢,留下负电荷,使具有电子空穴取代基的活性硫分子很容易加成上去。

(3) 促进剂再生的逆反应发生在正硫化点以后,对于正硫化点以前的交联反应没有延迟的影响,这也是硫化速率加快的原因之一。

(4) 促进剂TETD的加入可减小二硫代氨基甲酸酯类促进剂的用量,改善体系的焦烧安全性,且由于其在硫化后期对交联反应的抑制作用而使体系有很好的硫化平坦性。

表2 不同促进剂并用硫化体系及其硫化特性

项 目	配方编号				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
促进剂EZ用量/份	0.9	2.7	0.9	2.7	2.15
促进剂PPD用量/份	1.8	0	1.8	0	1.8
促进剂CZ用量/份	1.5	1.5	0	0	1.5
促进剂TETD用量/份	1.25	1.25	1.25	1.25	0
促进剂M用量/份	0	0	1.5	1.5	0
促进剂总量/份	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
t_{10}/min	1.34	2.26	1.18	2.58	0.74
t_{90}/min	3.06	4.98	5.26	7.80	5.58
V_c/min^{-1}	58.1	36.8	24.5	19.2	20.7

注:配方其余组分及用量为EPDM 100,氧化锌 5,活性剂Ys 1.5,硫黄 1。

参考文献:

- [1] Krejsa M R, Koenig J L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (3): 376-410.
- [2] Quirk R P. Sulfur Vulcanization of Rubber[J]. Progress of Rubber Plastics Technology, 1988, 49 (10): 31-39.
- [3] 张建,王国林,秦文龙,等. 橡胶材料参数对轮胎硫化特性的影响

- [J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 9-13.
- [4] 吴振耀, 杨卫. 橡胶的几种现代分析方法[J]. 橡胶工业, 1994, 41(4): 217-229.
- [5] 杨睿, 周啸, 罗传秋, 等. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000: 124-168.
- [6] W Hoffman. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 王梦蛟等, 译. 北京: 石油化学工业出版社, 1975.
- [7] Geysler M, McGill W I. Thiuram-accelerated Sulfur Vulcanization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(3): 425-454.
- 收稿日期: 2018-02-06

Mechanism Research of Multiple Accelerators Blended on Sulfur Curing Systems of EPDM

WANG Fan, LI Jie, DING Ning, ZHAO Zhixiang, YAN Weiqing

(Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The action mechanism of blended accelerator EZ/PPD/CZ/TETD in sulfur curing system for EPDM was analyzed. The results showed that the amine cracking from the blended accelerator systems during the curing process could activate the accelerator and rubber molecule chain, and make the vulcanization reaction easier; the reverse reaction of the curing system took place in the later stage of vulcanization, and had no retardant effect on the induction and curing stages, which was one of the reasons for promoting the curing speed.

Key words: blended accelerators; sulfur; EPDM; fast curing; mechanism