

阻聚剂ZJ-701在过氧化物硫化体系胶料中的防焦烧作用研究

杨林, 陈勇前, 王有治, 罗晓锋, 黄强

(成都硅宝科技股份有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 研究阻聚剂ZJ-701在过氧化物硫化体系胶料中的防焦烧作用。结果表明: 在甲基乙烯基硅橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶中加入阻聚剂ZJ-701, 可以有效延长胶料的焦烧时间, 但同时会降低交联效率; 阻聚剂ZJ-701的防焦烧效果与橡胶分子链间的交联反应活性有关, 反应活性越低, 硫化初期的防焦烧效果越好。

关键词: 阻聚剂; 防焦烧作用; 过氧化物硫化体系; 甲基乙烯基硅橡胶; 丁苯橡胶; 三元乙丙橡胶

中图分类号: TQ330.38⁺5/⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)11-0843-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0843



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在橡胶常用硫化体系中, 过氧化物硫化体系具有适用胶种范围广、硫化过程无返原、胶料的压缩永久变形小和耐热老化性能好等优点^[1-2]。但是, 过氧化物硫化体系也存在焦烧安全性差的问题, 特别是用于结构复杂的厚橡胶制品胶料时, 过早焦烧会导致胶料充模不充分、制品内部硫化不均匀等问题^[3], 因此在过氧化物硫化体系胶料中加入防焦剂尤为重要。防焦剂的主要作用是消耗胶料硫化初期橡胶分子链产生的自由基, 避免橡胶大分子链的过快交联。目前过氧化物硫化体系使用的防焦剂, 如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、四硫化双戊撑秋兰姆(DPTT)等含硫化物和2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)及其衍生物都被证明具有防焦烧效果, 但均会造成交联效率下降, 通常需要配用助交联剂来补偿交联密度的损失^[4-5]。由于TEMPO具有选择性捕捉大分子碳链自由基的倾向, 这类化合物被认为可以更有效地调节过氧化物硫化体系胶料的焦烧程度^[6]。

本工作采用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(阻聚剂ZJ-701)作防焦剂, 研究其不同胶种的过氧化物硫化体系胶料中的防焦烧作用。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0307002); 省院省校科技合作研发项目(2017JZ0018)

作者简介: 杨林(1988—), 男, 四川内江人, 成都硅宝科技股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶的开发应用研究。

E-mail: 474322295@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ), 牌号110-9, 宁波道若有机硅有限公司产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号2550, 韩国LG化学公司产品; 三元乙丙橡胶(EPDM), 牌号4045M, 中国石化三井弹性体有限公司产品; 白炭黑VN3, 德国赢创德固赛公司产品; 阻聚剂ZJ-701, 杭州卓劲化工有限公司产品。

1.2 基本配方

配方V: MVQ 100, 白炭黑VN3 30, 羟基硅油 2, 硫化剂双25 1, 阻聚剂ZJ-701 变量。阻聚剂ZJ-701用量为0, 0.5和1份的配方编号分别为V-1, V-2和V-3。

配方S: SBR 100, 白炭黑VN3 30, 羟基硅油 2, 硫化剂双25 1, 阻聚剂ZJ-701 变量。阻聚剂ZJ-701用量为0, 0.5和1份的配方编号分别为S-1, S-2和S-3。

配方E: EPDM 100, 白炭黑VN3 30, 羟基硅油 2, 硫化剂双25 1; 阻聚剂ZJ-701 变量。阻聚剂ZJ-701用量为0, 0.5和1份的配方编号分别为E-1, E-2和E-3。

1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼: 生胶包辊后加入白炭黑VN3和羟基硅油, 充分混匀后将辊温升至70~80℃, 期间加入阻聚剂ZJ-701, 混匀后将辊温

降至常温,加入硫化剂双25,混匀后出料。

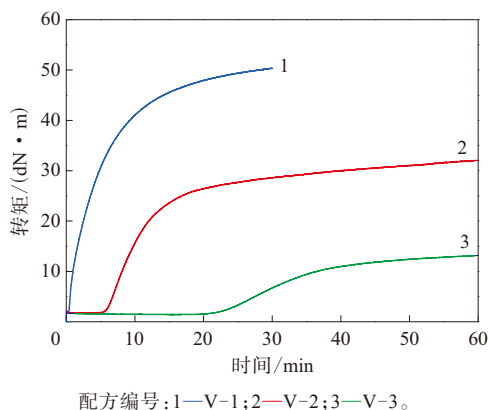
1.4 性能测试

采用UR-2010SD型硫化仪分别测试各试样在150、160和170℃下的硫化特性。

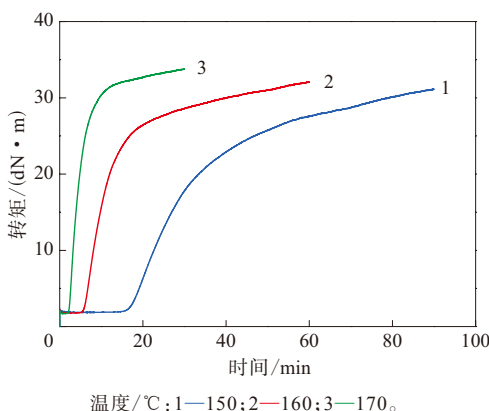
2 结果与讨论

2.1 阻聚剂ZJ-701对MVQ胶料硫化特性的影响

阻聚剂ZJ-701对MVQ胶料硫化特性的影响如图1和表1所示。



(a) 不同阻聚剂ZJ-701用量的MVQ胶料的硫化曲线(160℃)



(b) 不同温度下V-2配方胶料的硫化曲线

图1 阻聚剂ZJ-701对MVQ胶料硫化曲线的影响

从图1(a)和表1可以看出:在硫化温度为160℃时,不加阻聚剂ZJ-701的胶料焦烧时间较短,加工安全性较差;随着阻聚剂ZJ-701用量的增大,胶料的焦烧时间明显延长;当阻聚剂ZJ-701用量增至1份时,胶料的 t_{10} 可达20 min以上。这些说明阻聚剂ZJ-701作为自由基捕捉剂可以高效捕捉硫化剂双25分解后引发生成的MVQ分子链自由基,避免MVQ胶料过早交联。

表1 不同温度下阻聚剂ZJ-701用量对MVQ胶料硫化特性参数的影响

项 目	配方编号		
	V-1	V-2	V-3
150℃			
t_{10}/min	1.32	18.95	72.52
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	48.85	31.14	8.65
160℃			
t_{10}/min	0.67	6.70	23.83
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	50.36	32.09	13.17
170℃			
t_{10}/min	0.43	2.63	8.40
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	53.63	33.78	14.59

从图1(a)和表1还可以看出,随着阻聚剂ZJ-701用量的增大,胶料在硫化初期出现转矩下降,且胶料的 $F_{\max}$ 明显下降。分析认为:硫化初期转矩下降是由于阻聚剂ZJ-701分解生成的氮氧自由基在微量水和金属原子的作用下发生还原反应,生成强碱性的羟胺,引发部分MVQ分子主链的断链降解^[6]; $F_{\max}$ 下降是由于阻聚剂ZJ-701消耗了部分MVQ分子链自由基而形成的氮氧接枝物具有极高的温度稳定性,在整个硫化过程中不再发生变化^[7],因此参与交联反应的MVQ分子链自由基减少,导致转矩下降。

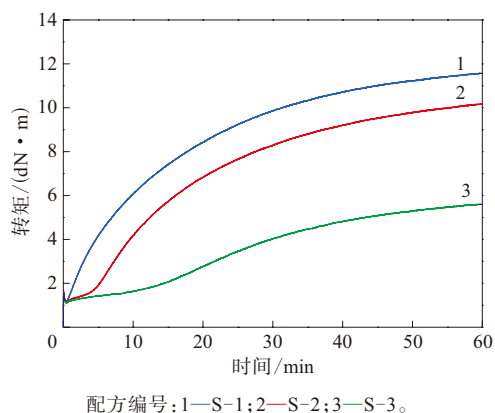
从图1(b)和表1可以看出,不论是不加阻聚剂的配方还是添加阻聚剂ZJ-701的配方,胶料的转矩基本上由硫化剂用量决定,温度只对硫化速度和焦烧时间有影响,以上结果也印证了阻聚剂ZJ-701加入MVQ胶料后生成的氮氧接枝物具有良好的温度稳定性。

综上所述,阻聚剂ZJ-701可以有效调节MVQ胶料的焦烧时间,其效果与其用量呈正相关,阻聚剂ZJ-701用量太大会影响交联效率,同时存在MVQ分子主链断链的风险,需酌情使用。

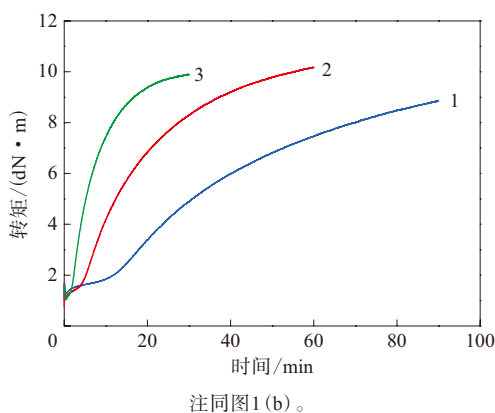
2.2 阻聚剂ZJ-701对SBR胶料硫化特性的影响

阻聚剂ZJ-701对SBR胶料硫化特性的影响如图2和表2所示。

从图2(a)可以看出:不加阻聚剂ZJ-701的胶料受热后很快起硫,几乎不存在低转矩平台区;随着阻聚剂ZJ-701用量的增大,虽然不能彻底抑制胶料较快起硫,但起硫速度显著减缓,并逐渐形成一个转矩缓慢上升的低转矩平台区,以上反映出阻聚剂ZJ-701的加入很好地抑制了胶料的前期焦烧。



(a) 不同阻聚剂ZJ-701用量的SBR胶料的硫化曲线 (160 °C)



(b) 不同温度下S-2配方胶料的硫化曲线

图2 阻聚剂ZJ-701对SBR胶料硫化曲线的影响

表2 不同温度下阻聚剂ZJ-701用量对SBR胶料硫化特性参数的影响

项 目	配方编号		
	S-1	S-2	S-3
150 °C			
t_{10}/min	3.85	12.08	8.77
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.49	8.86	5.63
160 °C			
t_{10}/min	1.83	5.30	8.62
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.57	10.18	5.61
170 °C			
t_{10}/min	0.92	2.25	4.23
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.72	9.90	5.94

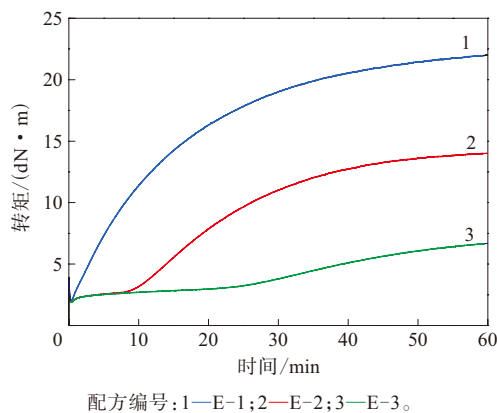
从图2 (b) 可以看出: 不同温度下S-2配方胶料的 F_{max} 接近, 说明温度同样只对胶料的焦烧时间和硫化速度产生影响; 随着温度的升高, 胶料在硫化初期始终存在转矩陡升的情况, 只是随着阻聚剂ZJ-701用量的增大, 胶料硫化的低转矩平台区逐渐变窄, 由此推断在SBR胶料中, 阻聚剂ZJ-701并

不能完全捕捉硫化剂双25分解后引发生成的初始SBR分子链自由基, 部分初始分子链自由基是在进一步与侧链乙烯基或主链双键加成生成相对分子质量更高的大分子链自由基后才被阻聚剂ZJ-701捕捉。

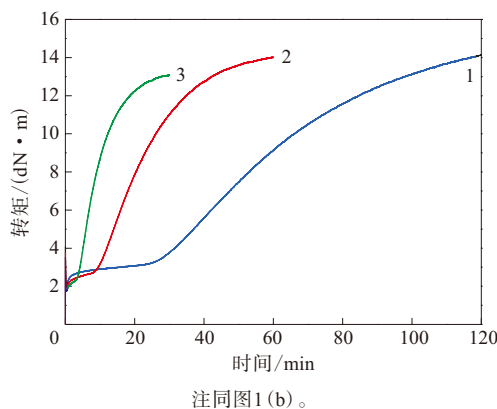
从表2可以看出, 尽管阻聚剂ZJ-701的加入会降低交联效率, 但影响程度明显小于VMQ胶料, 这可能与两种橡胶的结构和不饱和度有关。

2.3 阻聚剂ZJ-701对EPDM胶料硫化特性的影响

阻聚剂ZJ-701对EPDM胶料硫化特性的影响如图3和表3所示。



(a) 不同阻聚剂ZJ-701用量的EPDM胶料的硫化曲线 (160 °C)



(b) 不同温度下E-2配方胶料的硫化曲线

图3 阻聚剂ZJ-701对EPDM胶料硫化曲线的影响

从图3 (a) 可以看出: 不加阻聚剂ZJ-701的EPDM胶料与SBR胶料一样受热后迅速起硫, 转矩增大; 加入阻聚剂ZJ-701后, 胶料的起硫速度放缓, 在硫化初期同样形成一个低转矩平台区, 说明在EPDM的过氧化物硫化胶料中阻聚剂ZJ-701同样可起到防焦烧作用。结合表3的 F_{max} 来看, 在

表3 不同温度下阻聚剂ZJ-701用量对EPDM胶料硫化特性参数的影响

项 目	配方编号		
	E-1	E-2	E-3
150 ℃			
t_{10}/min	4.20	26.08	31.62
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.66	14.14	6.33
160 ℃			
t_{10}/min	2.02	9.85	12.28
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	22.02	14.02	6.69
170 ℃			
t_{10}/min	1.00	4.05	6.98
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.41	13.08	6.10

EPDM胶料中加入阻聚剂ZJ-701后,转矩明显减小,说明阻聚机理同样为氮氧自由基捕捉橡胶大分子链自由基而形成稳定氮氧接枝物^[3]。

从图3(b)可以看出,不论温度高低,胶料硫化初期均存在一个转矩陡升的现象,这些表明在EPDM胶料中阻聚剂ZJ-701也不能完全捕捉硫化剂双25分解后引发生成的初始EPDM分子链自由基,部分初始分子链自由基在进一步加成形成大分子链自由基后才被有效捕捉。

当阻聚剂ZJ-701用量为0.5份时,不同胶料的硫化曲线如图4所示。

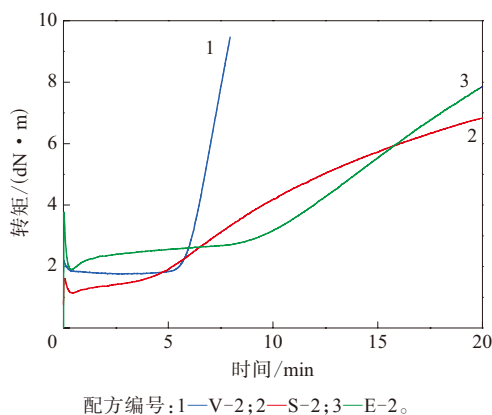


图4 添加0.5份阻聚剂ZJ-701的不同胶料的硫化曲线(160 ℃)

从图4可以看出,阻聚剂ZJ-701对过氧化物硫化胶料的防焦烧作用可以表现为两种形式:一种是在硫化前期胶料无转矩增大,如MVQ胶料;另一种是在硫化起始时有较弱的转矩陡升、硫化初期转矩缓慢增大,如SBR和EPDM胶料。这些反映出阻聚剂ZJ-701在不同过氧化物硫化胶料中的捕捉

自由基能力的差异,这可能与不同橡胶分子链间的交联活性有关^[8]。对于交联活性不高的胶种,硫化剂分解引发产生的初始分子链自由基能被阻聚剂ZJ-701有效捕捉,因而能在硫化前期有效抑制转矩增大。对于交联活性较高的胶种,一旦硫化剂分解引发初始分子链自由基产生,其能够迅速与邻近橡胶分子链进行加成反应,生成更高相对分子质量的自由基,使胶料初始阶段的转矩陡升,随着相对分子质量的增大,这种大分子链自由基的反应能力下降,阻聚剂ZJ-701才能对其进行有效捕捉,阻止转矩进一步陡升。

总之,阻聚剂ZJ-701能否有效捕捉橡胶分子链自由基与橡胶分子链间的反应活性有关。

3 结论

(1) 阻聚剂ZJ-701通过捕捉硫化初期橡胶大分子链自由基的方式对MVQ, SBR和EPDM均能起到较好的防焦烧作用,但其捕捉橡胶大分子链自由基生成的氮氧接枝物具有极高的温度稳定性,硫化过程中不再释放捕捉的自由基,因此会导致交联程度下降。

(2) 对于本身交联活性较高的胶种,阻聚剂ZJ-701并不能有效抑制硫化初期的转矩增大趋势,随着橡胶大分子链自由基反应能力的下降,阻聚剂ZJ-701才能有效发挥防焦烧作用。

参考文献:

- [1] 陈翔,车永兴,韩俊杰. 过氧化物/阻聚剂硫化体系对EPDM性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(5): 7-15.
- [2] 巩丽,王海涛,董成磊,等. 不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 22-25.
- [3] Benny George, Rosamma Alex. Stable Free Radical Assisted Scorch Control in Peroxide Vulcanization of EPDM[J]. Rubber Science, 2014, 27(1): 135-145.
- [4] Alvarez Grima M M, Talma A G, Datta R N, et al. New Concept of Co-agents for Scorch Delay and Property Improvement in Peroxide Vulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2006, 79(4): 694-711.
- [5] 连晓磊,肖凤亮,陈翔. 过氧化物/TAIC/阻聚剂交联体系在硅橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(1): 1-6.
- [6] Skander Mani, Philippe Cassagnau, Mosto Bousmina, et al. Cross-linking Control of PDMS Rubber at High Temperatures Using TEMPO Nitroxide[J]. Macromolecules, 2009, 42(21): 8460-8467.

[7] Christian Wetter, Katja Jantos, Katharina Woithe, et al. Intermolecular Radical Addition and Addition/Cyclization Reactions of Alkoxyamines onto Nonactivated Alkenes[J]. Organic Letters, 2003,

5 (16):2899-2902.

[8] 徐景秀. 有机过氧化物交联剂[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35 (8): 1-7.

收稿日期: 2019-06-11

Study on Anti-scorching Effect of Polymerization Inhibitor ZJ-701 in Peroxide Cured Compounds

YANG Lin, CHEN Yongqian, WANG Youzhi, LUO Xiaofeng, HUANG Qiang

(Chengdu Guibao Science and Technology Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

Abstract: The anti-scorching effect of polymerization inhibitor ZJ-701 in the peroxide cured compounds was studied. The results showed that, by adding ZJ-701 in methyl vinyl silicone rubber (MVQ), butadiene styrene rubber (SBR) and ethylene propylene terpolymer (EPDM), the scorching time of three compounds was effectively extended, but at the same time the crosslinking efficiency was reduced. The anti-scorching effect of ZJ-701 was related to the cross-linking reaction activity between rubber molecular chains. The lower the reaction activity, the better the anti-scorching effect at the initial vulcanization stage.

Key words: polymerization inhibitor; anti-scorching effect; peroxide curing system; MVQ; SBR; EPDM

优科豪马推出超高性能轮胎Advan Apex 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年7月30日报道如下。

优科豪马轮胎公司在2019年再推出一款新型超高性能轮胎——Advan Apex轮胎(见图1)。



图1 Advan Apex轮胎

Advan Apex轮胎是一款专为北美市场而开发的Y级轮胎, 共有44种规格, 适用于432~508 mm (17~20英寸) 的轮辋。Advan Apex轮胎实行40 234 km (25 000英里) 胎面里程担保, 已于2019年8月1日上市。

“Advan Apex轮胎是优科豪马传奇历史的最新篇章,” 优科豪马产品营销经理Duane Sampson

说, “它专为驾驶爱好者而设计, 可以让他们真正享受到驾驶的乐趣。”

Advan Apex轮胎是2019年继Advan fleva V701轮胎后推出的另一款超高性能轮胎。优科豪马表示, Advan Apex轮胎干湿抓着性能改善, 为各种跑车、高性能高端车和肌肉车提供良好的体验。

Advan Apex轮胎具有如下4个优点。

(1) 抓着力最大化。宽大且无侧向沟槽的外侧条形花纹块采用的白炭黑复合胶料, 可以与道路形成近乎无缝接触, 从而实现最大转弯性能。此外, 3个胎面内侧沟槽可以提高轮胎的湿地抓着性能, 胎面外侧窄沟槽可消除高侧向负载产生的热量, 从而实现最佳干地抓着性能。

(2) 精确的操控性能。不间断的中心花纹条可提高轮胎高速稳定性。

(3) 延长的胎面寿命。白炭黑复合胶料和圆形花纹条可优化轮胎与道路的接触压力, 从而减少不均匀磨损。

(4) 安静的驾乘。优化的胎面沟槽角度可最大限度地降低轮胎噪声, 从而实现更舒适、安静的驾乘。

(许亚双摘译 赵敏校)