# 国内外抗硫化返原剂的研究现状

郭巧静[1]，朱　嘉[2]

[1. 山西省化工研究所（有限公司），山西 晋中　030600；2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司，北京　100143]

**摘要：**介绍目前国内外市场上几种主要的抗硫化返原剂，包括1，3-双（柠糠酰亚胺甲基）苯（抗硫化返原剂PK900）、锌皂类多功能硫化活化剂Struktol AKT73、二水合六亚甲基-1，6-二硫代硫酸二钠盐（后硫化稳定剂HTS）、1，6-双（N，N′-二苯并噻唑氨基甲酰二硫）-己烷（多功能交联剂KA9188）、N，N′-间亚苯基双马来酰亚胺（硫化剂HVA-2）和双-（γ-三乙氧基硅烷基丙基）-四硫化物（Si69），并分析了其硫化机理和研究现状。

**关键词：**硫化返原；抗硫化返原剂；硫化机理

**中图分类号：**TQ330.38$^{+}$5　　**文章编号：**2095-5448（2021）09-0421-04

**文献标志码：**A　　**DOI：**10.12137/j.issn.2095-5448.2021.09.0421

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

采用硫黄硫化体系的天然橡胶（NR）胶料在硫化过程中受热过高或者硫化时间过长，容易造成其硫交联键断裂，导致胶料物理性能降低，发生硫化返原现象。为解决该问题，出现了有效硫化体系、半有效硫化体系以及平衡硫化体系[1]。有效硫化体系虽然可以抑制胶料硫化返原现象，但同时会导致胶料的耐疲劳性能和抗撕裂性能降低[2]。因此橡胶行业一直致力于研究在不影响胶料其他物理性能的前提下解决硫化返原问题的方法。目前国内外市场上的抗硫化返原剂主要有以下几种：1，3-双（柠糠酰亚胺甲基）苯（抗硫化返原剂PK900）、锌皂类多功能硫化活化剂Struktol AKT73、二水合六亚甲基-1，6-二硫代硫酸二钠盐（后硫化稳定剂HTS）、1，6-双（N，N′-二苯并噻唑氨基甲酰二硫）-己烷（多功能交联剂KA9188）[3]，还有杜邦公司的N，N′-间亚苯基双马来酰亚胺（硫化剂HVA-2）和双-（γ-三乙氧基硅烷基丙基）-四硫化物（Si69）[4]。这些抗硫化返原剂的使用大幅度改善了NR胶料的硫化返原现象。

**作者简介：**郭巧静（1992—），女，山西临汾人，山西省化工研究所（有限公司）助理工程师，硕士，主要从事橡胶助剂的研发工作。

**E-mail：**932935934@qq.com

## 1　抗硫化返原剂PK900

抗硫化返原剂PK900是一种补偿型的抗硫化返原助剂，在发生硫化返原现象时，其分子结构中的双烯键会发生交联，以弥补胶料硫化返原时多硫键断裂造成的胶料交联密度下降的损失，保持胶料原有的物理性能[5]。

抗硫化返原剂PK900最早由荷兰阿克苏诺贝尔公司开发，后来荷兰阿克苏诺贝尔公司的橡胶助剂部门与美国孟山都公司合并成立了富莱克斯公司，因此抗硫化返原剂PK900也被称为富莱克斯公司产品[6]。目前，该产品已在国内实现工业化，国产产品的牌号为WK901。

抗硫化返原剂PK900的分子结构以及与NR的硫化机理如图1所示。

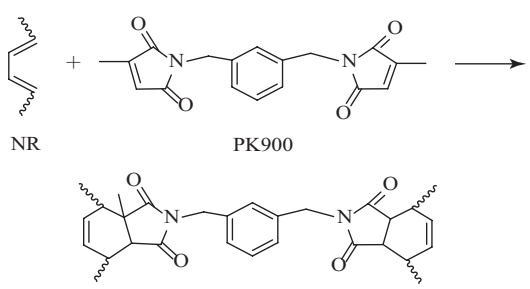


**图1　抗硫化返原剂PK900的硫化机理**

程莉等[7]研究了国产抗硫化返原剂WK901在航空轮胎胎面加强层胶中的应用，结果表明，国产抗硫化返原剂WK901具有优异的抗硫化返原性能，可用于轮胎实际生产。

李云峰等[8]对国产和进口抗硫化返原剂PK900的性能进行了分析和对比，结果表明，国产和进口抗硫化返原剂PK900的理化性能高度一致，均达到技术指标要求；两种产品在工程机械轮胎胎面胶中使用时，国产产品的抗硫化返原性能达到与国外产品相同的水平，在改善胶料硫化返原现象的同时不影响胶料的其他物理性能。

陈永周[9]进行了抗硫化返原剂PK900在水胎中的应用试验，结果表明，抗硫化返原剂PK900可以在不影响胶料焦烧时间和硫化速度等的前提下明显改善各种原因（如过硫化、高温硫化、使用过程中生热导致交联键断裂）所引起的硫化返原现象。

## 2 锌皂类多功能硫化活化剂Struktol AKT73

锌皂类多功能硫化活化剂Struktol AKT73为脂肪酸锌盐和芳香羧酸锌盐的混合物，由美国Struktol公司生产[10]，作为一种高效硫化活化剂用于二烯类橡胶，可完全或者部分代替基于脂肪酸（硬脂酸或硬脂酸锌盐等）的传统硫化活化剂。国内同类的有机锌皂类产品有山西省化工研究所（有限公司）的耐热硫化活性剂SL-273。

于泳等[11]研究了国产耐热硫化活性剂SL-273在NR胶料中的抗硫化返原性能，并且与国外多功能硫化活化剂Struktol AKT73进行对比，国产产品SL-273明显改善了胶料的硫化返原现象，且其抗硫化返原效果与国外产品Struktol AKT73相当。

## 3 后硫化稳定剂HTS

后硫化稳定剂HTS是美国孟山都公司的产品[12]，其分子结构如图2所示。

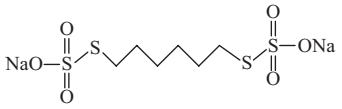

图2 后硫化稳定剂HTS的分子结构

后硫化稳定剂HTS可用作NR、异戊橡胶、丁腈橡胶及其共混胶的二次硫化稳定剂。在胶料硫化过程中，后硫化稳定剂HTS中的六亚甲基键可以嵌入S—S交联键中，形成杂交联键，提高胶料的热稳定性[13]。由于后硫化稳定剂HTS是一种无机盐，分散性比较好，可以降低NR胶料的硫化返原程度，保持胶料的抗撕裂性能和耐疲劳性能，还可以改善橡胶与金属的粘合性能，但是添加后硫化稳定剂HTS的硫化体系也存在一些缺点，如导致焦烧时间缩短，硫化速率降低[14]。

后硫化稳定剂HTS的抗硫化返原机理如图3所示。

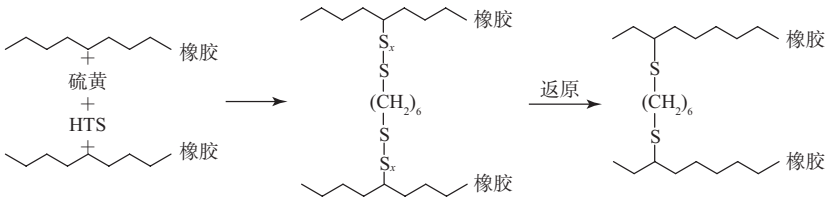


图3 后硫化稳定剂HTS的抗硫化返原机理

## 4 多功能交联剂KA9188

多功能交联剂KA9188是德国朗盛公司的产品[15]，其是一种绿色环保的高效复合交联剂，适宜在普通和半有效硫化体系中与硫黄和噻唑类或次磺酰胺类促进剂配合使用。多功能交联剂KA9188参与硫黄硫化时会形成热力学稳定且具有柔性的混合交联键。多功能交联剂KA9188的分子结构如图4所示。

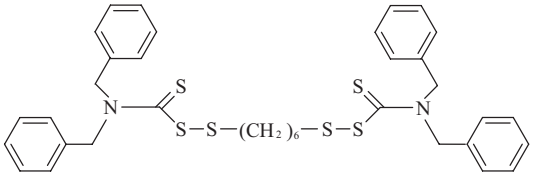

图4 多功能交联剂KA9188的分子结构

与国外多功能交联剂KA9188相对应的国产同类抗硫化返原剂牌号为WY988。山西省化工研究所（有限公司）多年来也一直致力于抗硫化返原

剂系列产品的开发，杨建高等[16]以二苄胺、二硫化碳、二氯己烷、硫代硫酸钠、氢氧化钠为主要原料，通过三步法制备出新型双官能团交联剂1，6-双（N，N′-二苄基硫代氨基甲酰二硫）己烷。

董凌波等[17]考察了国产抗硫化返原剂WY988在NR中的应用性能，并且将其与进口多功能交联剂KA9188的使用效果进行了对比，结果表明，国产抗硫化返原剂WY988可以起到明显的抗硫化返原作用，且其抗硫化返原效果与进口多功能交联剂KA9188相当。

曲成东[18]研究了多功能交联剂KA9188在NR/顺丁橡胶并用胶中的应用，结果表明，添加抗硫化返原剂WY988并同时减小促进剂和硫黄的用量，可以达到同样的硫化效果，表明抗硫化返原剂WY988具有促进剂的作用。

顾培霜等[19]比较了抗硫化返原剂PK900、多功能硫化活化剂Struktol AKT73、后硫化稳定剂HTS和多功能交联剂KA9188在NR中的应用，结果表明，抗硫化返原剂PK900与多功能交联剂KA9188具有比较明显的优势，但是使用抗硫化返原剂PK900、后硫化稳定剂HTS以及多功能硫化活化剂Structol AKT73不需要调整胶料配方，可以直接添加，而使用抗硫化返原剂KA9188时需要适当减小配方中促进剂的用量。

## 5　硫化剂HVA-2

硫化剂HVA-2是美国杜邦公司的产品，在国内已经工业化，国内对应产品被称为促进剂PDM[20]。硫化剂HVA-2是一种多功能橡胶助剂，除可用作硫化剂外，还可以用作过氧化物体系的助交联剂以及防焦剂和增粘剂。

刘祖广等[21]研究了硫化剂HVA-2在普通硫黄硫化体系NR胶料中的抗硫化返原效果，结果表明，采用硫化剂HVA-2后，硫化体系中交联键增多，胶料的抗硫化返原性能明显提高，且随着硫化剂HVA-2用量的增大，胶料硫化曲线呈上升趋势，因此硫化剂HVA-2可以在长时间硫化体系中保持胶料的物理性能。

江翼等[22]研究了硫化剂HVA-2对胶料与镀锌钢丝粘合性能的影响，结果表明，硫化剂HVA-2的加入能够显著提高胶料与镀锌钢丝的粘合性能，同时改善硫化胶的物理性能，并且胶料表现出良好的抗硫化返原性能和耐疲劳性能。

## 6　Si69

Si69是一种含硫的硅烷偶联剂，分子结构如图5所示。

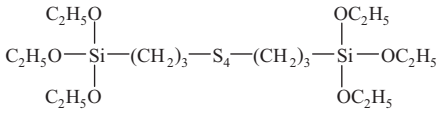

图5　Si69的分子结构

Si69的抗硫化返原作用机理为：在橡胶硫化过程中，Si69可分解出硫，并将这些硫插到多硫交联键中，使得改性的交联键接合起来，即Si69与硫黄和促进剂一起形成“平衡硫化体系”，从而改善胶料的硫化返原现象[23-24]。但是，Si69的抗硫化返原效果不如抗硫化返原剂PK900及后硫化稳定剂HTS等专用抗硫化返原剂[25]。

## 7　展望

随着科学技术的发展，开发无毒、高效、无污染、低成本的绿色产品成为今后橡胶助剂的主要发展方向，因此开展抗硫化返原剂绿色环保方面的研究势在必行。

## 参考文献：

[1] 孟宪德，王名东，纪奎江，等. 平衡硫化体系硫化天然橡胶的平衡硫化性和化学应力松弛行为[J]. 化工学报，1995，4(6)：762-765.
[2] 仝慧娟，杨晨，吴晓卫，等. 抗硫化返原剂在子午线轮胎胎圈护胶中的应用[J]. 轮胎工业，2011，31(3)：163-166.
[3] 李剑波，王文博，杜孟成，等. 新型抗硫化返原剂HTR在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业，2020，40(4)：227-230.
[4] 苏长艳，杜爱华. 抗返原剂在天然橡胶半有效硫化体系胶料中的作用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版)，2009，30(5)：433-436.
[5] 李翔，张继伟，吴柏志. 抗硫化返原剂PK900在全地形轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技，2020，18(1)：31-33.
[6] 姚钟尧. 新型抗硫化返原剂PK900[J]. 广东橡胶，2002(6)：1-3.
[7] 程莉，刘家新. 国产抗硫化返原剂WK901的性能研究[J]. 轮胎工业，2004，24(12)：746-747.
[8] 李云峰，赵红霞，李卉，等. 抗硫化返原剂PK900在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业，2016，36(11)：672-675.
[9] 陈永周. 抗硫化返原剂PK900的应用试验[C]. 第2届全国橡胶助

剂生产及应用技术交流会论文集. 北京:全国橡胶工业信息总站,2003:189-192.
[10] 范汝良,张勇,张隐西,等. NR传统硫化体系的抗硫化返原特性[J]. 轮胎工业,2001,21(5):280-286.
[11] 于泳,郭炳,樊云峰,等. 耐热硫化活性剂SL-273应用研究[J]. 轮胎工业,2002,22(2):100-101.
[12] 叶剑雄. 抗硫化返原剂AT-FZ在轮胎胎面胶中的应用[C]. 第八届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2008年橡胶助剂专业委员会会员大会论文集. 北京:中国橡胶工业协会,2008:179-182.
[13] 温煜明,张涛. 几种抗硫化返原剂的作用机理研究[C]. 2004年国际橡胶会议论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2004:70-79.
[14] 程永悦. 后硫化稳定剂DURALINK HTS[C]. 第2届全国橡胶助剂生产及应用技术交流会论文集. 北京:全国橡胶工业信息总站,2003:222-231.
[15] 彭俊彪,谢斌,汪灵,等. 抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(5):287-291.
[16] 杨建高,郭巧静. 1,6-双(N,N′-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的制备及结构表征[J]. 橡胶工业,2020,67(9):687-690.
[17] 董凌波,吕丹丹. 交联剂WY988在天然橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶科技,2016,14(2):26-28.
[18] 曲成东. 多功能交联剂WY988在输送带覆盖胶中的应用[J]. 橡胶科技,2017,15(12):36-40.
[19] 顾培霜,SIEGFRIED R,吴忠成,等. 抗硫化返原剂在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶科技,2019,17(7):410-413.
[20] 许建雄,陆红芬. 多功能硫化促进剂HVA-2在氯丁橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2001,22(1):28-30.
[21] 刘祖广,陈朝晖,王迪珍. N,N′-间苯撑双马来酰亚胺在天然橡胶普通硫黄硫化体系中的应用[J]. 合成材料老化与应用,2003,30(1):12-15.
[22] 江翼,傅伟文,刘芳,等. N,N′-间苯撑双马来酰亚胺在橡胶与镀锌钢丝绳粘合中的应用研究[J]. 合成材料老化与应用,2007,34(6):10-12.
[23] 陈慧,陈德林. 硅烷偶联剂Si69F在轿车胎面胶中的应用[J]. 科技资讯,2011,27(9):35-37.
[24] 周宏斌. NR硫化返原动力学及主要抗硫化返原助剂[J]. 轮胎工业,2000,20(4):195-198.
[25] 申玉生,杨辉林,冯国强. 提高胶料抗硫化返原性的途径[J]. 轮胎工业,2000,20(5):259-261.

**收稿日期**:2021-03-19

## Research Status of Anti-reversion Agent at Home and Abroad

*GUO Qiaojing*[1], *ZHU Jia*[2]

[1. Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry (Co., Ltd), Jinzhong 030600, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China]

**Abstract**: In this paper, several main anti-reversion agents in the domestic and foreign markets were introduced, including 1,3-citeaconimidomethyl benzene (trade name as anti-reversion agent PK900), zinc soap multifunctional vulcanization activator struktol AKT73, sodium hexamethylene-1, 6-bisthiosulfate dihydrate (trade name as post vulcanization stabilizer HTS), 1,6-bis(N,N′-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane (trade name as multifunctional crosslinking agent KA9188), N, N′-meta-phenylene-bismaleimide (trade name as vulcanizing agent HVA-2), and bis-[γ-(triethoxysily)-propyl]-tetrasulfide (Si69). In addition, the vulcanization mechanism and research status were discussed.

**Key words**: reversion; anti reversion agent; vulcanization mechanism

## 益阳橡机智能型橡胶机械数字化制造基地首批产品发货

日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机)的GE420/GE800T大规格串联式密炼机、416双锥双螺杆挤出机顺利通过国内客户的在线试车验收,成功发货。这是益阳橡机在全新的智能型橡胶机械数字化制造基地生产的首批产品。大规格串联式密炼机因效率高、噪声低、绿色环保、节能等优点得到了广大客户的高度认可。

为打造更多高精度密炼机、硫化机和双螺杆挤出机产品,益阳橡机以智能型橡胶机械数字化制造为目标,购置马扎克等进口数控加工设备、焊接机器人和高精度龙门式三坐标测量机检测装备等,确保为客户提供精良的橡胶机械产品。数字化制造基地预计每年可形成密炼机、平板硫化机、双螺杆挤出机等橡胶机械300台套以上的生产能力,将为轮胎橡胶工业提供智能化解决方案。

(陈建绥)