

不同种类的秋兰姆促进剂对轮胎耐久性能的影响

Chasar D W
(BF Goodrich Co.)

摘要: Cure-rite IBM 和 Cure-rite IBT 分别为二异丁胺基的一硫化秋兰姆和二硫化秋兰姆,是新型的商用促进剂,二者均为亚硝胺质量分数相当低的产品。它们与其它商用秋兰姆类促进剂一样,可作为苯并噻唑次磺酰胺促进剂(NS 和 CBS)的共促进剂,用于 SBR/BR 和 NR 胶料的硫化。本文阐述了在硫化过程中秋兰姆类促进剂对胶料焦烧安全性和硫化速率以及抗硫化返原性的影响。促进剂 IBM 除了能提高胶料的硫化速率外,还能提高苯并噻唑类促进剂的焦烧安全性;促进剂 IBT 被认为是昂贵的苯基秋兰姆类促进剂的替代品。两种新型促进剂可以改善 NR 胶料的抗硫化返原性和抗裂口性能。本文还讨论了各种秋兰姆类促进剂在硫化过程中形成的硫化交联键类型的区别。

中图分类号:TQ330.38⁺5 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2001)02-0105-06

在过去的几年间,固特里奇公司研制了两种用于轮胎工业的新型秋兰姆类促进剂——Cure-rite IBM(N,N,N',N' -一硫化四异丁胺基秋兰姆)和 Cure-rite IBT(N,N,N',N' -二硫化四异丁胺基秋兰姆),现均已上市销售。它们的化学结构式见图 1。

最初设计这两种物质的目的是为了减少胶料在硫化过程中产生的亚硝胺(NA),这是与多数通用秋兰姆类促进剂 TMTD(N,N,N',N' -

二硫化四甲基秋兰姆)和 TMTM(N,N,N',N' -一硫化四甲基秋兰姆)相比而言的。表 1 示出了各种商用秋兰姆类促进剂产生 NA 的近似量。

由表 1 可见,促进剂 TMTD 与 TMTM 产生 NA 的量约为 100×10^{-9} 时,促进剂 IBM 和 IBT 产生 NA 的量约在 $(1 \sim 2) \times 10^{-9}$ 的水平上,降低了 99%。TBzTD 被认为是不产生 NA 的促进剂,然而,要成为不含 NA 的秋兰姆类促进剂,其价格就昂贵了。因此,TMTD 是最便宜的秋兰姆类促进剂,而 TBzTD 却是最贵的,

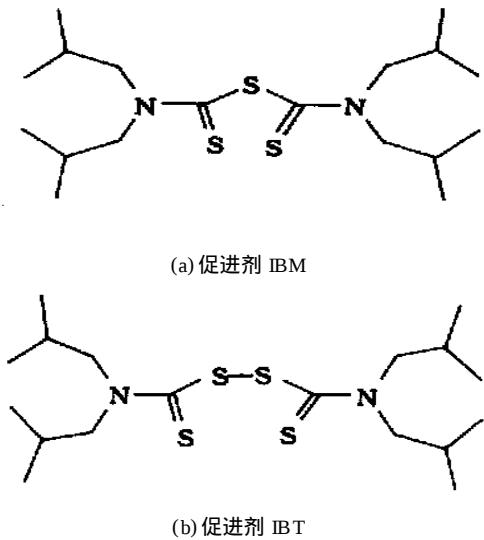


图 1 促进剂 IBM 和 IBT 的化学结构式

表 1 秋兰姆类促进剂的各种参数对照表

秋兰姆类 促进剂	价格 ²⁾ / 美元	NA 质量分 数 $\times 10^9$	相对分子 质量	相对用 量 ⁴⁾ /份
TMTD	2.05	100	240	1.0
TETD ¹⁾	2.88	20 ~ 40	296	1.2
IBTD ¹⁾	5.15	10	408	1.7
IBT	4.25	1 ~ 2	408	1.7
TBzTD ¹⁾	12.44	0	544	2.3
TMTM	3.25	80 ~ 100	208	0.9
IBM	8.00 ³⁾	1 ~ 2	376	1.6

注:1) TETD 为 N,N,N',N' -二硫化四乙基秋兰姆,IBTD 为 N,N,N',N' -二硫化四丁基秋兰姆,TBzTD 为 N,N,N',N' -二硫化四苄基秋兰姆;2) 摘自《化工市场报道》;3) 估计值;4) 以促进剂 TMTD 的用量为 1 份。

促进剂 IBM 和 IBT 在经济性上兼顾了这两个极端。当一种秋兰姆为另一种秋兰姆所替代时,为了保持硫化促进作用相同,必须以摩尔量相当,而不是以质量相当。在同一个配方中,用较高相对分子质量的秋兰姆如 TBzTD 替代 TMTD 时需要加入较大的质量份。因此,对于配方来说,增大的成本不仅来源于价格/价值的提高,还来源于配方中添加量的增大。促进剂 IBM 与 IBT 在 TMTD (或 TMTM) 和 TBzTD 两个产品价格的差异中找到了一种平衡。

1 实验

SBR/BR 母炼胶配方:充油丁苯橡胶(OE-SBR, 牌号 Ameripol 1712) 55; SBR (牌号 Ameripol 1500) 25; BR (牌号 Taktene 1203, 溶聚顺式-1,4-丁二烯橡胶质量分数为 0.95) 35;氧化锌 3;硬脂酸 2;炭黑 N234 70;芳炔油 (牌号 Sundex 8125) 20;防老剂 (牌号 Agerite Resin D) 2;抗臭氧剂 (牌号 Antozite 67F) 2。

除非另作说明,本试验中 SBR/BR 胶料的硫化速率和门尼焦烧时间分别在 160 和 138 下测定。

NR 母炼胶配方:NR (SIR) 100;炭黑 N234 45;芳炔油 (牌号 Sundex 790) 6.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;防老剂 (牌号 Agerite Resin D) 1.0。

除非另作说明,本试验中 NR 胶料的硫化速率和门尼焦烧时间分别在 150 和 130 下测定。

配合剂与胶料在本伯里密炼机上混炼,在开炼机上得到混炼胶。用 ASTM 的试验方法 D1600, D1625 和 D2100 测定硫化曲线及硫化胶性能。Cure-rite IBM 和 Cure-rite IBT 均由固特里奇公司提供。

2 结果与讨论

图 2 示出了各种商用秋兰姆类促进剂单独用于 SBR/BR 胶料中的相对硫化速率(320)和门尼焦烧时间(320)。在被测试的秋兰姆类促进剂中, TMTD 表现出最快的硫化速率和

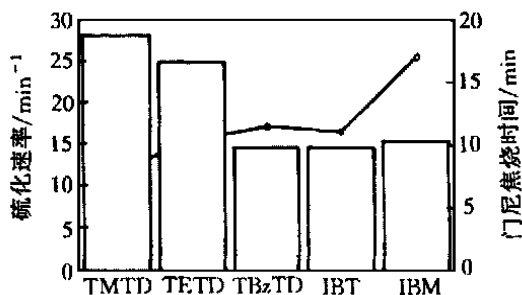


图2 秋兰姆类促进剂用于 SBR/BR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间

柱形表示硫化速率;曲线表示门尼焦烧时间。

秋兰姆类促进剂等物质的量加入

最短的焦烧安全期, TETD 的硫化速率略有损失,但焦烧安全性得到改善。IBM, IBT 和 TBzTD 具有近似相同的硫化速率,但比前二者的硫化速率小。IBT 和 TBzTD 的焦烧安全期大致相同,且比 TMTD 长。在所有秋兰姆类促进剂中, IBM 比较特殊,它具有最长的焦烧安全期。显然, IBT 可以替代 TBzTD,而 IBM 在必要时可以延长焦烧安全期。

在轮胎工业中,秋兰姆类促进剂并不作为主促进剂使用。当使用它们时主要用于改善硫化特性,如硫化速率或焦烧时间,以及硫化胶性能,如硫化交联键的类型,在此主促进剂可能是苯并噻唑类促进剂,如 NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)或 CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺),苯并噻唑类促进剂的用量随秋兰姆类促进剂的加入而减小。表 2 示出了在 SBR/BR 和 NR 胶料中各种秋兰姆类促进剂分别与苯并噻唑类促进剂 NS 和 CBS 并用时的硫化速率和门尼焦烧时间。正如前面讨论的那样,不同相对分子质量的秋兰姆类促进剂的用量需做适当调整。表 2 还示出了不用秋兰姆类促进剂时苯并噻唑类促进剂单独作用的各项数据。

各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 SBR/BR 胶料中的硫化速率及门尼焦烧时间如图 3 所示。从图 3 可以看出,所有秋兰姆类促进剂都能明显提高胶料的硫化速率,但与它们单独使用时的变化规律未必相同。也就是说,促进剂 TMTD 提高胶料硫化速率的幅度不是最大的,实际上其作用是最小的。一

表 2 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 或 CBS 并用于 SBR/ BR 和 NR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间

项 目	空白	TMTD	TMTM	TETD	TBTD	IBT	IBM	TBzTD
SBR/BR 胶料								
秋兰姆类促进剂用量/ 份	0	0.15	0.13	0.18	0.26	0.26	0.24	0.34
促进剂 NS 用量/ 份	1.30	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硫化速率/ min ⁻¹	15.2	18.0	18.5	25.4	21.2	21.6	18.8	22.6
门尼焦烧时间/ min	14.0	12.3	14.2	14.6	14.6	14.5	15.5	14.3
促进剂 CBS 用量/ 份	1.40	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
硫化速率/ min ⁻¹	16.9	21.7	21.5	24.8	23.4	32.8	19.9	25.6
门尼焦烧时间/ min	13.0	11.5	13.1	12.3	13.2	12.5	14.2	13.1
NR 胶料								
秋兰姆类促进剂用量/ 份	0	0.13	0.11	0.16	0.22	0.22	0.20	0.29
促进剂 NS 用量/ 份	1.00	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
硫化速率/ min ⁻¹	12.0	28.4	28.1	34.8	29.2	35.5	29.3	35.6
门尼焦烧时间/ min	17.2	13.8	16.2	15.2	16.7	16.5	18.7	16.1
促进剂 CBS 用量/ 份	1.11	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
硫化速率/ min ⁻¹	23.4	33.8	34.1	39.7	33.2	40.5	37.0	42.7
门尼焦烧时间/ min	15.6	12.8	15.0	14.1	15.8	15.4	16.3	14.7

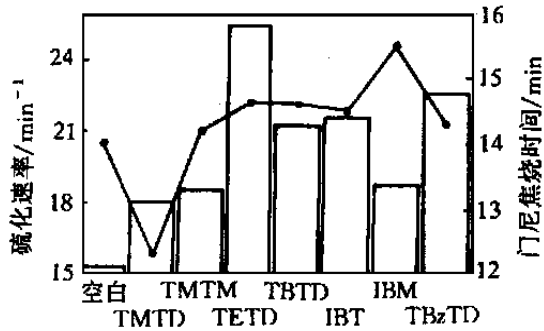


图 3 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 SBR/ BR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间
注同图 2

硫化物 TMTM 和 IBM 提高硫化速率的效果与二硫化物 TMTD 相当,而 TETD 的提高效果最大,IBT 和 IBM 的作用效果相近,水平居中。

如同推测的那样,在促进剂 NS 的配方中加入 TMTD,胶料的焦烧安全性显著降低;而加入促进剂 TMTM 和较高相对分子质量的促进剂可以恢复 NS 原有的焦烧安全性。然而,加入促进剂 IBM 的胶料焦烧安全性明显超过其它促进剂。另外,促进剂 IBT 和 TBzTD 的焦烧时间非常相近。

各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 CBS 并用于 SBR/BR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间如图 4 所示。由图 4 可见,所有秋

兰姆类促进剂都能提高胶料的硫化速率,其中促进剂 IBT 提高的幅度最大,IBM 提高的幅度最小。如同与促进剂 NS 并用时一样,促进剂 TMTD 与 CBS 并用时胶料的焦烧安全性也有所降低,而其它秋兰姆类促进剂与 CBS 并用时几乎保持了 CBS 单独使用时的焦烧安全性。IBM 例外,它在提高胶料的焦烧时间方面超过了单独使用 CBS。

各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 和 CBS 分别并用于 NR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间如图 5 和 6 所示。可以看出,NR 对促进剂非常敏感,所有秋兰姆类促进剂都能比苯并噻唑类促进剂 NS 或 CBS 显著提高 NR 胶料的硫化速率。事实上,秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 和 CBS 并用时提高硫化速率的曲线几乎相同。如同用于 SBR/BR 胶料一样,促进剂 TMTD 明显降低了 NR 胶料的焦烧安全性,而其它秋兰姆类促进剂对胶料的焦烧安全性几乎没有什么不利影响。不过正如前面所述,促进剂 IBM 改善胶料的焦烧安全性已超过了次磺酰胺类。

NR 硫化胶很容易出现硫化返原现象。硫化返原是指硫化胶在高温条件下硫化或使用,或在正常温度下长时间硫化(如过硫),使已形成的交联密度降低。在厚橡胶制品的硫化过程中容易出现这种现象,这是因为制品与模具接

触的部分只有长时间处于高温下才能达到充分的硫化。橡胶硫化过程中添加抗返原剂已成为

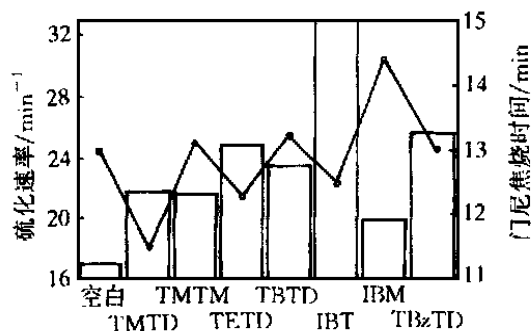


图4 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 CBS 并用于 SBR/BR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间
注同图2

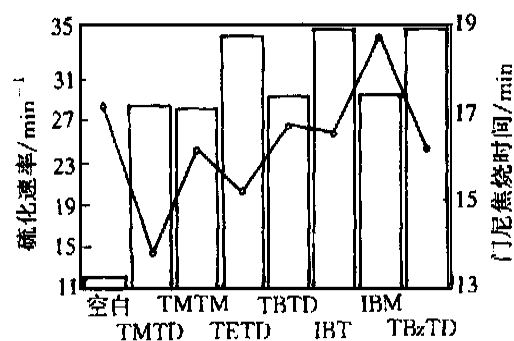


图5 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 NR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间
注同图2

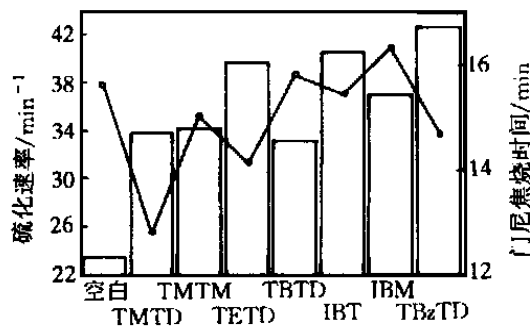


图6 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 CBS 并用于 NR 胶料中的硫化速率和门尼焦烧时间
注同图2

目前研究的多产出领域。

硫化返原不仅可以从硫化仪的硫化曲线上最大转矩的下降中看出,而且可以从过硫化与正硫化相比拉伸强度的下降中看出。NR 胶料中硫化返原部分占硫化胶的比例如图7所示。图7中的数据来源于促进剂 NS 或 CBS 分别与各种秋兰姆类促进剂并用、硫化 60 min 后的硫化曲线。促进剂 TMTD, TMTM 和 TETD 与主促进剂并用时硫化返原程度相对比没加入秋兰姆类促进剂加大,采用促进剂 IBT, IBM 和 TBzTD 的硫化返原部分所占比例较小。

通过秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用时的硫化返原特性试验,得出硫化返原性对硫化胶物理性能的影响,如图8和9所示。试验了秋兰姆类促进剂在两种不同用量(见表2及2倍于表2所示的水平)和3种温度(150, 170 和 180)下的硫化情况。将过硫 1

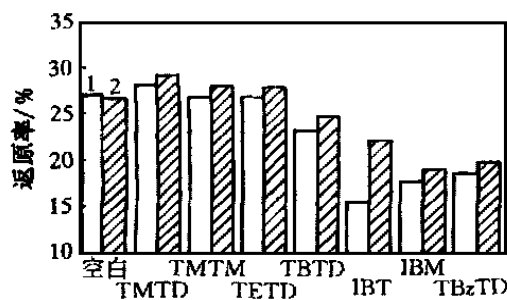


图7 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 或 CBS 并用于 NR 胶料中的硫化返原率(170)

1—促进剂 NS;2—促进剂 CBS。

秋兰姆类促进剂等物质的量加入

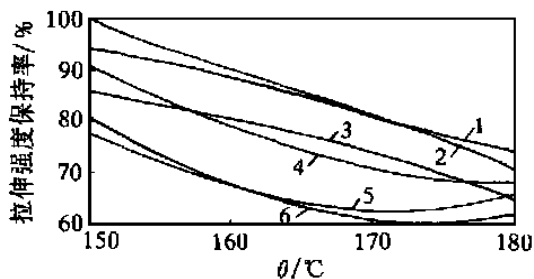


图8 过硫 1 h 拉伸强度保持率与温度的关系
各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 NR 胶料中。

1—IBM;2—IBT;3—TMTD;4—TBzTD;

5—TMTM;6—空白

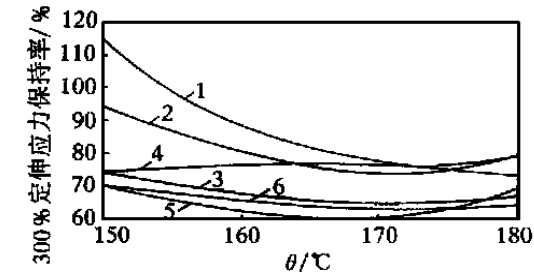


图 9 过硫 1 h 300 %定伸应力保持率
与温度的关系
注同图 8

h 与正硫化 t_{95} 后的特性进行比较,反映了各温度下硫化胶物理性能的保持率。从图 8 可以看出,所有秋兰姆类促进剂在较高硫化温度下,拉伸强度保持率的下降大致相同,而加入促进剂 IBM 和 IBT 的硫化胶拉伸强度保持率优于其它促进剂。尽管较高温度下促进剂 TBzTD 的定伸应力损失可与促进剂 IBM 和 IBT 相比,但图 9 的数据却再次表明了促进剂 IBT 和 IBM 的优异特性。图 10 表明,过硫后即使秋兰姆类促进剂的用量增大 2 倍,也不能使硫化胶的定伸应力损失有显著的改善。

较好的抗硫化返原性应当反映在延长了硫化胶的爆破时间上。各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 SBR/BR 和 NR 胶

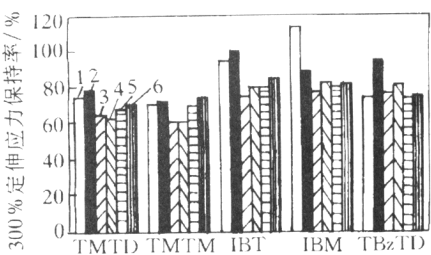


图 10 过硫 1 h 后各种秋兰姆类促进剂/苯并噻唑类促进剂 NS 用量扩大 2 倍用于 NR 胶料中的 300 %定伸应力保持率
1—150 ℃;2—150 ℃(2 倍用量);3—170 ℃;
4—170 ℃(2 倍用量);5—180 ℃;
6—180 ℃(2 倍用量)

料中的爆破时间、峰值温度以及撕裂强度见表 3。爆破时间与峰值温度的关系如图 11 所示。无论是在 SBR/BR 胶料中,还是在 NR 胶料中,促进剂 IBT,IBM 和 TBzTD 都能延长爆破时间。在 NR 胶料中,对于同样的 3 种秋兰姆类促进剂来说,至少爆破时的峰值温度是相当低的。

硫化胶的硫化返原性以及受硫化返原影响的性能主要取决于交联密度和交联类型。交联键的特征用 MRPRA 颁布的方法来测定,即单独使用秋兰姆类促进剂或与苯并噻唑类促进剂

表 3 各种秋兰姆类促进剂/苯并噻唑类促进剂 NS 并用硫化胶的爆破-撕裂试验结果

项 目	空白	TMTD	TMTM	TETD	IBT	IBM	TBzTD
SBR/BR 胶料							
固特里奇屈挠试验机 ¹⁾							
爆破时间/ min	6.0	5.1	5.1	4.9	6.3	6.5	6.6
峰值温度/	167.0	166.0	165.0	162.0	165.0	168.0	167.0
静态压缩率/ %	41.6	41.7	41.0	41.0	40.3	39.6	40.6
孟山都拉力计 ²⁾							
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	36.1	36.4	36.6	36.4	36.2	36.6	36.4
邵尔 A 型硬度/ 度	70	70	70	71	68	71	71
NR 胶料							
固特里奇屈挠试验机 ¹⁾							
爆破时间/ min	7.6	7.6	7.6	10.5	10.9	8.5	10.3
峰值温度/	162	160	160	160	159	159	159
静态压缩率/ %	44.1	40.6	42.2	40.0	38.9	39.0	39.3
孟山都拉力计 ²⁾							
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	103.8	104.0	109.0	106.6	104.3	107.8	101.2
邵尔 A 型硬度/ 度	65	69	70	69	70	68	69

注:1)温度为 100 ℃,负荷为 489 N;2)速度为 0.51 m·min⁻¹,负荷为 175 kN·m⁻¹。

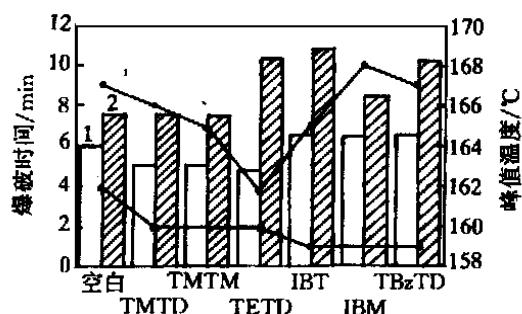


图 11 各种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 SBR/BR 和 NR 胶料中的爆破时间与峰值温度

柱形表示爆破时间, 1—SBR/BR 胶料, 2—NR 胶料; 曲线表示峰值温度, ○—SBR/BR 胶料, ●—NR 胶料。采用固特里奇屈挠试验机, 温度为 100℃, 负荷为 489 N

NS 并用 (见表 4) 来硫化未填充的纯 NR。数据如图 12~14 所示。从图中可以看出, 硫化胶的交联密度从促进剂 TMTD 到 TBzTD 为下降, 到 IBM 和 IBT 时降至最低。在每种秋兰姆类促进剂的作用下, 硫化胶中单硫键所占的比例以 IBM 和 IBT 最高, TBzTD 次之, 其它 3 种最低; 而硫化胶中双硫键所占的比例以 IBM 和 IBT 最低。由此得出结论, 硫化胶中交联键的性质不同, 使得促进剂 IBM 和 IBT 不同于其它秋兰姆类促进剂, 具有较好的抗硫化返原性。

类似的研究是关于用苯并噻唑类促进剂 NS/秋兰姆类促进剂硫化的硫化胶, 是研究硫化返原性时能够更好地表示硫化交联键类型的实例, 如图 13 和 14 所示。从图中可以看出, 任何一种秋兰姆类促进剂与苯并噻唑类促进剂 NS 并用时, 硫化胶的交联密度都比单独使用促进剂 NS 时有所增大。除使用促进剂 TBzTD, TETD 和 IBT 硫化的硫化胶交联密度近似相

表 4 交联键分析中使用的配方 份

秋兰姆类促进剂	促进剂 NS 用量/份	
	0	0.80
TMTM	0.50	0.13
TMTD	0.45	0.11
TETD	0.60	0.16
TBzTD	1.15	0.29
IBM	0.80	0.20
IBT	0.85	0.22

注: 基本配方为: NR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 防老剂 D 1; 硫黄 2。硫化条件为: 150℃ × t₉₅。

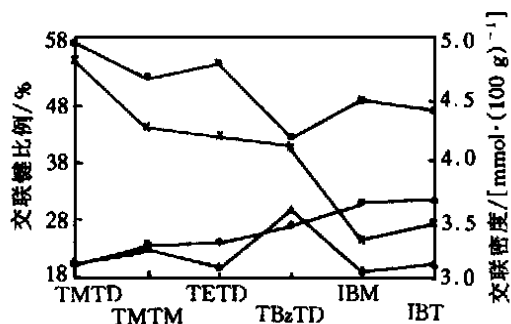


图 12 各种秋兰姆类促进剂用于 NR 胶料中的硫化交联键比例和交联密度

○—单硫键; ▲—双硫键; ■—多硫键; ×—总交联密度。各种秋兰姆类促进剂等物质的量加入

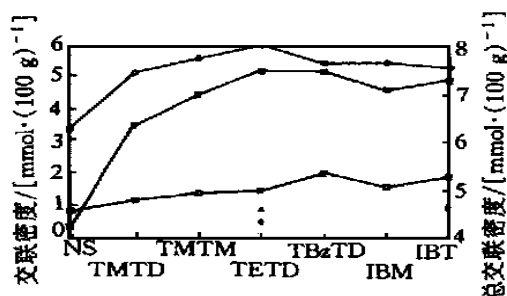


图 13 各种秋兰姆类促进剂 (等摩尔量) 与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 NR 胶料中形成的主要化学交联键

■—总交联键; ○—多硫键; □—单硫键 + 双硫键; ▲—单硫键; —双硫键

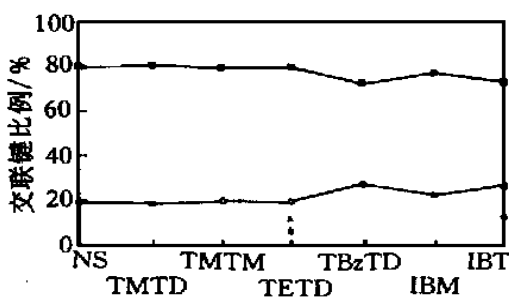


图 14 各种秋兰姆类促进剂 (等摩尔量) 与苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 NR 胶料中的硫化交联键比例

■—多硫键; ○—单硫键 + 双硫键; ▲—单硫键; —双硫键

等外, 用促进剂 IBM 和 TMTM 硫化的硫化胶交联密度也相等。对促进剂 TBzTD, IBT 和 IBM 来说, 硫化胶中高密度的单硫键与双硫键的混合是它们与其它促进剂作用效果最主要的

(下转第 121 页)

(上接第 110 页)

不同。图 13 证明了用促进剂 TBzTD, IBT 和 IBM 硫化的硫化胶中有相当高比例的较短的硫化交联键。较短的硫化交联键具有较小的硫化返原倾向,而且可以用来解释这 3 种秋兰姆类促进剂为什么有相当好的抗硫化返原性。对于大多数试样来说,不能测出单独的单硫键和双硫键的密度,这是因为溶胀/退溶胀过程中的物理降解作用。对促进剂 IBT 硫化的硫化胶来说,这两种交联键的密度近似相等。

3 结论

当与主促进剂如苯并噻唑类促进剂并用时,Cure-rite IBT 可以适当替代 TMTD,用于延长胶料硫化时的焦烧安全期,提高硫化速率,改善抗硫化返原性。除了具有相似的硫化性能

外,IBT 可以替代 TBzTD,以期降低成本。

当与苯并噻唑类促进剂并用时,Cure-rite IBM 延长胶料焦烧安全期、提高硫化速率的作用超过苯并噻唑类促进剂本身。因此,可同时起到防焦剂和促进剂的作用。另外,它可以改善硫化胶的抗硫化返原性,这些特性与包括 TMTM 在内的其它秋兰姆类促进剂不同,因而在商用硫化剂中表现独特。

秋兰姆类促进剂和秋兰姆类促进剂/苯并噻唑类促进剂 NS 并用于 NR 胶料中,其硫化胶中交联键类型的差异足以解释硫化胶抗硫化返原性能的不同。

(王宇翔摘译 李花婷校)

译自美国“Rubber Division 155th Spring
Technical Meeting”,Paper No. 63