

新型促进剂 STU 对天然橡胶性能的影响

杨树颜, 刘 岚*, 罗远芳, 贾德民, 刘亚蓝, 林晓萍

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究新型促进剂 STU 对天然橡胶(NR)硫化特性和物理性能的影响。结果表明:在较低硫化温度下,添加促进剂 STU 可以缩短 NR 胶料的 t_{90} ;当促进剂 STU/促进剂 CZ 摩尔比为 1:1 时,可达到最佳的硫化促进效果;添加促进剂 STU 可以提高 NR 硫化胶的拉伸性能。

关键词:促进剂;天然橡胶;硫脲;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.38+5;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)04-0216-05

自从 1839 年固特异发现硫黄可以硫化橡胶以来,科学家们一直在寻找一种能够降低硫化温度、提高硫化效率和焦烧安全性、缩短硫化时间、低毒性的促进剂。二硫代氨基甲酸盐作为一种硫化促进剂,因其具有快速的硫化效率而受到人们的重视^[1-4]。但是由于其焦烧时间相对较短,导致操作安全性下降,不利于厚橡胶制品的硫化,因此其应用受到了一定的限制。单独使用一种硫化促进剂,如促进剂 CZ 和 DM,硫化速度相对较慢,在工业上不利于节能的要求。A. P. Susamma^[5] 和 A. S. Aprem^[6] 等通过研究硫脲(TU)衍生物与次磺酰胺类促进剂的配合使用,表明 TU 衍生物对次磺酰胺类促进剂具有良好的协同效果,能明显缩短硫化时间,提高硫化速率,应用前景广阔。但是,他们只研究了 TU 衍生物在通常使用的硫化温度[如天然橡胶(NR),143 ℃]下的硫化特性,并没有系统地研究其在更低温度下的硫化特性。其次,以 TU 衍生物为辅助促进剂,需要关注它是否对 NR 的拉伸结晶自补强性能有不利影响。NR 是一种拉伸结晶自补强橡胶,如果一种硫化促进剂的加入破坏了其拉伸结晶性能,则会大幅

降低其物理性能,从而限制其实际使用范围^[7-9]。

本工作合成一种 TU 衍生物 N-苯基-N'-(3-三乙氧基硅烷)-丙基硫脲(简称 STU),研究其在低温硫化过程中对促进剂 CZ 的协同效果以及对 NR 硫化胶拉伸结晶自补强性能的影响,以期能为其实际应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号 ISNR-3,烟胶片,工业级,马来西亚产品;氧化锌,分析纯,天津市耀华化学试剂有限责任公司产品;硬脂酸,分析纯,上海化学试剂厂产品;促进剂 CZ 和硫黄,工业级,广州橡胶工业研究所产品;STU,自制^[10]。

1.2 试验配方

等物质的量促进剂的 NR 胶料配方如表 1 所示,等物质的量促进剂 CZ 的 NR 胶料配方如表 2 所示。

表 1 等物质的量促进剂的 NR 胶料配方 份

促进剂品种	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
CZ	2.64	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
TU	0	0.38	0	0	0	0
STU	0	0	0.91	1.83	2.74	3.66

注:其余组分及用量为 NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5。

1.3 试样制备

室温下,NR在通冷却水、辊距为 1 mm 的

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50608034 和 50873036);华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2009ZM0306);广东省大学生创新性实验计划项目(S1010561042)

作者简介:杨树颜(1984—),男,广东茂名,人,博士,现在东莞理工学院工作,主要从事固体聚合物电解质的制备及其性能的应用研究。

* 通信联系人

表2 等物质的量促进剂 CZ 的 NR 胶料配方 份

促进剂品种	配方编号				
	7#	8#	9#	10#	11#
CZ	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64
TU	0.38	0	0	0	0
STU	0	0.91	1.83	2.74	3.66

注:同表1。

$\Phi 160\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 开炼机上薄通3次,然后在10 min内依次加入氧化锌、硬脂酸、TU或STU、促进剂 CZ 和硫黄等,放置8 h,采用 U-CAN UR2030 型无转子硫化仪(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)测定胶料的 t_{90} ,测试温度为 $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

混炼胶在平板硫化机(东莞科盛实业有限公司产品)上硫化,硫化条件为 $133\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

邵尔 A 型硬度采用 XY-1 型橡胶硬度计(上海化工机械四厂产品)按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能采用 UT-2060 型电脑化拉伸试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

2 结果与讨论

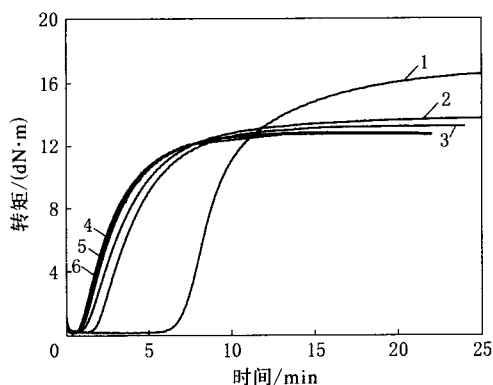
2.1 硫化特性

2.1.1 等物质的量促进剂的 NR 胶料

等物质的量促进剂的 NR 胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图1和表3所示。

从图1可以看出,6种胶料在正硫化阶段的硫化曲线斜率较大,表明所有配方均具有快速硫化的特点,其中只添加促进剂 CZ 的1#配方胶料的诱导期较长。

从表3可以看出:与加入2.64份(0.01 mol)促进剂 CZ 的1#配方胶料相比,添加0.38份(0.005 mol)TU的2#配方胶料的 t_{10} 明显缩短,表明2#配方胶料的操作安全性有所下降;但2#配方胶料的 t_{90} 缩短了一半,说明 TU 作为副促进剂表现出协同硫化的功效。添加0.91份(0.002 5 mol)STU的3#配方胶料的 t_{10} 为2.20 min,可以认为是操作安全的。值得注意的是,3#



配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#;6—6#。

图1 等物质的量促进剂的 NR 胶料的硫化曲线

表3 等物质的量促进剂的 NR 胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
t_{s1}/min	6.90	1.52	2.08	1.23	1.12	1.05
t_{s2}/min	7.32	1.82	2.40	1.52	1.38	1.32
t_{10}/min	7.22	1.63	2.20	1.33	1.20	1.13
t_{90}/min	16.73	8.48	8.02	6.37	6.42	6.13
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.15	0.26	0.18	0.17	0.15	0.14
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.10	13.78	13.28	12.89	12.86	12.79
$\Delta M^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.95	13.52	13.10	12.72	12.71	12.65

注:1) $M_H - M_L$ 。

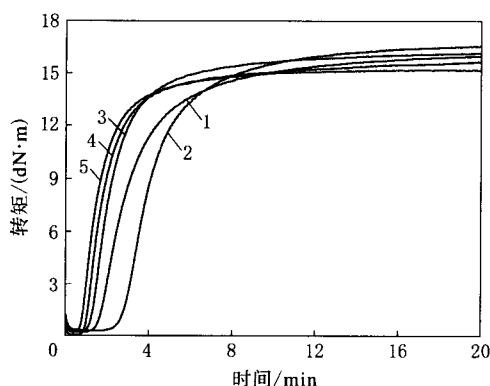
配方 STU 物质的量为2#配方 TU 物质的量的一半, t_{90} 却比2#配方胶料更短,表明 STU 的促进效果比 TU 更好。当 STU 物质的量与 TU 相当时(4#配方),胶料的 t_{90} 比2#配方胶料更短;而当 STU 与促进剂 CZ 的摩尔比超过1:1时(5#和6#配方),胶料的 t_{90} 基本上与4#配方胶料持平。一些学者认为^[5-6,9],硫脲类促进剂的促进作用主要是依靠分子中自带的 C=S 键中硫原子的亲核作用活化主促进剂,使主促进剂的 C—N, C—S, N—S 和 S—S 键容易断开,促进 S_8 原子开环反应,提高硫化速率。而带有苯环的硫脲类副促进剂,由于苯环的富电子效应,使得 C=S 上的硫原子的亲核性更强,更有利于在较低温度下切断 C—N, C—S, N—S 和 S—S 键,从而使硫化反应更容易进行。这可以从表3的数据中得到证实。

从表3还可以看出,1#配方胶料的 ΔM 最大,2#~6#配方胶料的 ΔM 依次减小。 ΔM 在一定程度上能够衡量硫化胶的交联密度大小, ΔM 越大,则表明交联密度越大。这从另一方面反映

了STU的加入并没有提供额外的硫黄硫化交联,而是通过活化促进剂CZ中的C—N键加快胶料的硫化速率。

2.1.2 等物质的量促进剂CZ的NR胶料

为了证实STU对促进剂CZ的促进活性是按等摩尔比进行的,设计了表2所示的配方。固定促进剂CZ的用量为0.01 mol(2.64份),通过改变STU用量,研究其对NR胶料硫化特性的影响,结果如图2和表4所示。



配方编号:1—7#;2—8#;3—9#;4—10#;5—11#。

图2 等物质的量促进剂CZ的NR胶料的硫化曲线

表4 等物质的量促进剂CZ的NR胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号				
	7#	8#	9#	10#	11#
t_{s1}/min	1.68	2.75	8.30	1.05	0.83
t_{s2}/min	1.87	2.98	1.42	1.13	0.92
t_{10}/min	1.60	2.92	1.37	1.10	0.88
t_{90}/min	7.72	8.30	5.22	4.92	4.00
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.21	0.29	0.24	0.06	0.20
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.04	16.61	16.17	15.67	15.20
$\Delta M^{13}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.83	16.32	15.93	15.61	15.00

注:同表3。

从图2和表4可以看出:8#配方胶料的焦烧安全性最好;随着STU用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,说明STU具有促进胶料快速硫化的功效。对比7#与8#配方发现,8#配方胶料的 t_{10} 延长,可以认为是焦烧安全的,而 t_{90} 差别不大。需要注意的是,7#配方TU用量为0.005 mol,而8#配方STU用量为0.002 5 mol,二者的摩尔比为2:1,但胶料的 t_{90} 却基本一致,这表明STU的苯环具有富电子效应,活化了C—N键的硫化促进功能,与前面的结论相一致。当STU和TU用

量均为0.005 mol时(9#和7#配方),9#配方胶料的 t_{90} 比7#配方胶料更短,进一步证实了STU促进活性的功效比TU更强。而当STU的物质的量与促进剂CZ一致时(0.01 mol,11#配方),11#配方胶料的 t_{90} 只有1#配方胶料的1/4,STU表现出非常强的硫化协同效果。同时,9#~11#配方胶料的 t_{90} 差别明显大于4#~6#配方胶料,说明STU与促进剂CZ的最佳摩尔比为1:1。

从表4还可以看出,随着STU用量的增大,胶料的 ΔM 逐渐减小,表明硫化胶的交联密度有所下降,但降幅不大,这可能是由于STU在促进快速硫化的同时,催化了多硫键的降解,导致胶料的 ΔM 减小。

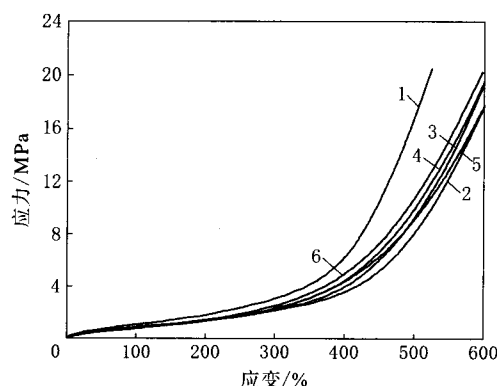
2.2 物理性能

2.2.1 等物质的量促进剂的NR硫化胶

当促进剂总量为0.01 mol时,促进剂STU对NR硫化胶物理性能的影响如表5和图3所示。

表5 等物质的量促进剂的NR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔A型硬度/度	43	41	39	39	39	39
300%定伸应力/MPa	3.08	2.15	2.15	2.31	2.33	2.50
拉伸强度/MPa	20.49	21.59	20.83	21.21	20.57	20.24
拉断伸长率/%	524	632	611	615	627	597
拉断永久变形/%	8	12	12	12	16	16



注同图1。

图3 等物质的量促进剂的NR硫化胶的应力-应变曲线

从表5和图3可以看出,单独加入促进剂CZ的1#配方硫化胶的硬度最大,而加入STU的3#~6#配方硫化胶的硬度没有变化。硬度与橡胶的交联程度有关,交联程度越大,则硬度也越

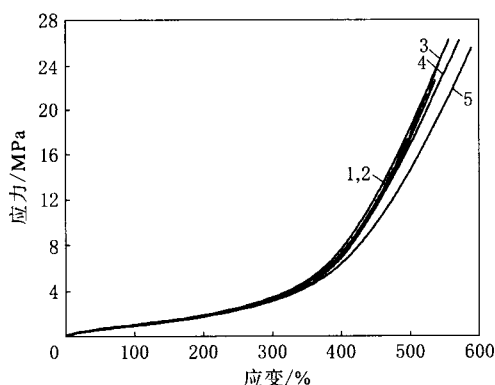
大,这与前述的硫化特性分析结果相吻合。1[#] 配方硫化胶的 300%定伸应力最大,这也与 1[#] 配方胶料的 ΔM 最大相吻合;6 种硫化胶的拉伸强度均在 21 MPa 左右,表明 TU 或 STU 的加入并没有影响 NR 的自补强效果;加入 TU 或 STU 的硫化胶的拉断伸长率更大,这可能是由于硫化胶的交联密度较低(ΔM 较小)所致;拉断永久变形随 TU 或 STU 的加入而增大。

2.2.2 等物质的量促进剂 CZ 的 NR 硫化胶

等物质的量促进剂 CZ 的 NR 硫化胶的物理性能和应力-应变曲线分别如表 6 和图 4 所示。

表 6 等物质的量促进剂 CZ 的 NR 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
邵尔 A 型硬度/度	44	43	43	43	43
300%定伸应力/MPa	3.31	3.44	3.49	3.36	3.17
拉伸强度/MPa	22.65	24.11	26.29	26.24	25.58
拉断伸长率/%	537	542	557	572	589
拉断永久变形/%	12	12	20	16	16



注同图 2。

图 4 等物质的量促进剂 CZ 的 NR 硫化胶的应力-应变曲线

从表 6 可以看出,随着 STU 用量的增大,硫化胶的 300%定伸应力先略有增大,当 STU 用量为 0.005 mol(1.83 份)时达到最大值,之后呈小幅下降。与等物质的量促进剂 CZ 的 1[#] 配方相比,7[#]~11[#] 配方硫化胶的 300%定伸应力增大,邵尔 A 型硬度变化不大;拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形增大,其中 9[#] 配方硫化胶的拉伸强度提高了 28.3%,表明 STU 的加入对制备高性能橡胶复合材料有利。

从图 4 可以看出,当应变大于 400%时,硫化

胶的应力-应变曲线斜率明显增大,而 11[#] 配方硫化胶的应力和曲线斜率略小于其他硫化胶,这可能是由于 STU 用量增大,STU 长链分子对 NR 有增塑作用,因此导致应力略有下降。STU 对硫化胶的交联密度、拉伸结晶自补强和交联网络分布的影响尚在进一步研究中。

3 结论

(1)STU 是一种新型环保助剂,它能够在较低硫化温度(133 ℃)下缩短 NR 胶料的 t_{90} ,降低加工过程中的能耗。当 STU 与主促进剂 CZ 的摩尔比为 1:1 时,即可达到最佳的硫化促进效果,这与 STU 在硫化过程中的亲核作用有关。

(2)加入 STU 有利于 NR 硫化胶的拉伸结晶补强作用,在较高的定伸应力下表现出更好的拉伸性能,这可能与 STU 长链分子的增塑作用有利于提高分子链的拉伸取向有关。

参考文献:

- [1] 杨树颜,刘岚,贾志欣,等. 平衡溶胀法研究谷氨酸二硫代氨基甲酸镧对 SBR/SiO₂ 复合材料界面作用的影响[J]. 高分子学报,2011,53(7):709-717.
- [2] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Structure and Mechanical Properties of Rare-earth Complex La-GDTC Modified Silica/SBR Composites[J]. Polymer,2011,52(12):2701-2710.
- [3] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Curing Properties of SBR/La-GDTC/SiO₂ Composites[J]. Journal of Rare Earths,2011,29(5):444-453.
- [4] 黄庙由,范毅,章伟光,等. 新型稀土促进剂在天然橡胶配合中的性能研究[J]. 世界橡胶工业,2005,32(7):3-6.
- [5] Susamma A P, Mini V T E, Kuriakose A P. Studies on Novel Binary Accelerator System in Sulfur Vulcanization of Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,79(1):1-8.
- [6] Aprem A S, Joseph K, Mathew T, et al. Studies on Accelerated Sulphur Vulcanization of Natural Rubber Using 1-Phenyl-2,4-dithiobiuret/Tertiary Butyl Benzothiazole Sulphenamide[J]. European Polymer Journal,2003,39(7):1451-1460.
- [7] Aprem A S, Joseph K, Laxminarayanan R, et al. Physical, Mechanical, and Viscoelastic Properties of Natural Rubber Vulcanizates Cured with New Binary Accelerator System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87 (14): 2193-2203.
- [8] Aprem A S, Joseph K, Thomas S. Studies on Double Net-

- works in Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 1068-1076.
- [9] Marykutty C V, Mathew G, Mathew E J, et al. Studies on Novel Binary Accelerator System in Sulfur Vulcanization of Natural Rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science,

2003, 90(12): 3173-3182.

- [10] Susamma A P, Kurian M, Kuriakose A P. A New Binary Accelerator System for Filled Natural Rubber Vulcanization [J]. Iranian Polymer Journal, 2002, 11(5): 311-323.

收稿日期: 2012-10-20

Effect of New Type Accelerator STU on Properties of NR Compound

YANG Shu-yan, LIU Lan, LUO Yuan-fang, JIA De-min, LIU Ya-lan, LIN Xiao-ping

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of new type accelerator STU on the curing behavior and physical properties of NR compound was investigated. The results showed that, at low curing temperature, the t_{90} of NR compound was shortened by adding accelerator STU. When the molar ratio of accelerator STU/accelerator CZ was 1:1, the vulcanization accelerating effect was the best. The tensile properties of NR vulcanizate were improved by adding accelerator STU.

Key words: accelerator; NR; thiourea; curing behavior; physical property

燕山石化异戊橡胶装置中交

中图分类号: TQ333.3 文献标志码: D

2013年1月29日,中国石化首套异戊橡胶生产装置在燕山石化建成中交。该装置的投产可发挥燕山石化在合成橡胶生产领域的优势,填补中国石化异戊橡胶生产的空白。

该装置是中国石化科技“十条龙”攻关项目之一,其设计能力为 $3\text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$,以燕山石化碳五分离装置产出的聚合级异戊二烯为原料,采用燕山石化与北京化工研究院燕山分院开发的具有自主知识产权的稀土催化聚合异戊橡胶技术和聚合反应工艺,所有设备均为国内制造。

异戊橡胶素有合成天然橡胶之称,是天然橡胶的最佳替代品。预计我国每年仅轮胎工业异戊橡胶市场容量就达40万t,市场前景广阔。

(摘自《中国化工报》,2013-02-04)

绿色轮胎将为供应商带来高增长机会

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

史密瑟斯·拉普纳公司(Smithers Rapra)在一份最新的市场报告中宣称,预计2017年全球绿色轮胎市场将达到706亿美元。

绿色轮胎是指配方中用白炭黑替代炭黑,所用材料(特别是弹性体)来自可再生(可持续)资源,从而有效降低滚动阻力,减少汽车油耗,达到

减少汽车废气排放的环保效应的轮胎。目前,绿色轮胎市场的最大细分部门是低滚动阻力轮胎,该报告将其定义为节能轮胎。这份独家报告名为《2007:绿色轮胎的未来》,它基于广泛的研究和专家分析,通过定性和定量的预测,研究了这一快速增长的市场,分析了关键的趋势和推动因素。该研究报告按地区对2017年的市场进行了预测,着重预测了绿色轮胎的生产与消费趋势。

据这份报告估计,当前全球每年生产的轮胎超过15亿条,总价值约达1600亿美元,预计2017年将上升至近2030亿美元。

当下对于各种环保问题,特别是温室气体排放和资源可用性的关注日增,是这一市场增长背后的主要推动因素。在2012—2017年的预测期内,绿色轮胎在轮胎市场增长总额中所占比例达35%。轮胎行业对可持续性的兴趣不断增长,既可以为供应商创造重要的机会,同时也会威胁到现有的某些产品。据称,该报告是世界上第1份试图对轮胎市场进行量化分析的研究。

史密瑟斯·拉普纳公司是全球著名的橡胶、塑料、聚合物和复合材料测试、咨询和信息服务商,其重点研究的领域包括轮胎、交通、消费和医疗等行业。

[摘自《信息早报》(化工专刊),2013-03-05]