

促进剂 DZ/CZ 并用体系硫化特性的研究

高 波

(化工部北京橡胶工业研究设计院, 100039)

摘 要

从并用比和用量两个角度考察促进剂 DZ/CZ 并用体系的硫化特性,以探讨替代促进剂 NOBS 的可能性。研究表明,促进剂 DZ, CZ 并用仅起互补作用。因为促进剂 CZ 在交联密度和效率上均强于促进剂 DZ,所以并用体系的特性转变前移至1:0.5左右的并用比处。促进剂 DZ/CZ 固定并用比在硫化特性曲线上与促进剂 NOBS 只有一个相交点,只有变并用比体系才能在整个用量范围内与促进剂 NOBS 相近。提出了促进剂 DZ/CZ 变并用比体系等量替代促进剂 NOBS 的换算式 $[DZ]/[CZ]=1/k[NOBS]$ 。

关键词:促进剂 DZ, 促进剂 CZ, 促进剂 NOBS, 并用体系, 硫化特性, 活化能

1 前言

采用合理的硫化体系,可以有效地提高轮胎动态疲劳性能。在过氧化物、高能波、硫黄等硫化法中,目前大多数轮胎生产厂仍选用硫黄硫化法,这种硫化法以次磺酰胺类促进剂与硫黄组成半有效硫化体系,具有焦烧时间长,硫化速度快优点,又具有优异的耐动态疲劳和耐热性能。轮胎胎面胶通常采用的次磺酰胺类促进剂 NOBS,具有胶种适用性广,焦烧期、硫化速度适中,抗硫化返原等综合性能好的优点,但存在着毒性较大^[1]和成本较高的缺点。

国外在硫化返原性这一领域展开了广泛的研究^[2],除了对高能波硫化、电子射线硫化、专用硫化剂等非硫黄硫化法的研究外,针对现有促进剂的缺点也做了深入的研究,包括开发新型促进剂,以及对现有硫化剂并用的配方进行研究,使其具有耐硫化返原、无毒及成本较低的特点。

本文选择促进剂 DZ/CZ 并用体系(以下简称促 DZ/CZ)为研究对象,其原因是在常用的次磺酰胺促进剂中,促进剂 DZ 具有焦烧时间长、硫化返原性小、胶料性能好的优点,促进剂 CZ 则具有硫化速度快的特点;另

外促进剂 DZ 的稳定性较高^[3,4]、成本较低。本文的目的是通过现有促进剂并用的配方技术,寻找与促进剂 NOBS 硫化特性相近的并用比,为替代毒性较大、成本较高的促进剂 NOBS 提供依据。

2 试验

促进剂 DZ、促进剂 CZ、促进剂 NOBS 均采用沈阳东北助剂总厂的产品,其中促进剂 DZ 是新技术产品,成本比促进剂 NOBS 低。促进剂 DZ/CZ 的并用比按黄金分割法选取,分别为1:0.382、1:0.618、1:1.236,并在不同的并用比下以促进剂总量为因素,做了单因子变量试验,从并用比和用量两个角度考察了促进剂 DZ/CZ 并用的硫化特性。在试验手段上,主要采用美国 Monsanto Rheometer 100S 型的流变仪,选择了143, 153, 163, 173℃四个试验温度,另外对胎冠胶正硫化点的拉伸性能做了试验,试验基本配方为:NR 40, BR 40, SBR1500 20、炭黑 53, 油 8, 硫黄 1.5, 促进剂 变量。

3 结果与讨论

3.1 促 DZ/CZ 并用对胶料活化能的影响

促进剂 DZ、促进剂 CZ 用量对胶料活化

能的影响见图1。从图中可以看出,促进剂 DZ 与促进剂 CZ 的用量在 0.5 份时,胶料活化能相当,但随促进剂用量增加,促进剂 DZ 胶料活化能趋于稳定的值,而促进剂 CZ 胶料活化能则下降幅度很大。

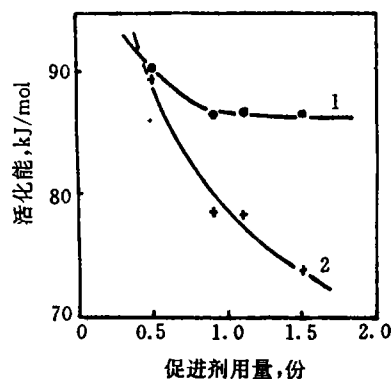


图1 促进剂 DZ、促进剂 CZ 与活化能的关系

1—促进剂 DZ; 2—促进剂 CZ

促进剂 DZ/CZ 并用对胶料活化能的影响见图2。从图中可以看到,活化能曲线的转变区在并用比为 1:0.5 左右。在固定并用比,以促进剂用量对活化能作图时,就能更清楚地反映出这一变化(见图3)。因此,可以说促进剂 DZ/CZ 并用体系在并用比小于 1:0.5 时,对活化能的影响与促进剂 CZ 相似,而并用比大于 1:0.5 时,则与促进剂 DZ 相似,转变区在 1:1 之前是因为在并用体系中促进剂 CZ 对活化能的影响幅度较大的缘故。

3.2 促进剂 DZ/CZ 并用的硫化特征

促进剂 DZ/CZ 对胶料活化能的影响规律,决定了该并用体系硫化特性的内在本质。如图4所示,促进剂 CZ 硫化速度较快,且随用量增加硫化速度变化率较大,而促进剂 DZ 的硫化速度相对要慢,随用量增加的变化率也小,即两者硫化速度的差值随用量增加而增大。这是由活化能的变化规律所决定的。同样,促进剂 DZ/CZ 并用体系的硫化速度则介于促进剂 DZ 和促进剂 CZ 之间(见图5)。

促进剂 DZ/CZ 对胶料焦烧性能的影响,

主要依赖于并用体系中促进剂 DZ、促进剂 CZ 的用量。促进剂用量增加,单用促进剂 DZ 胶料的焦烧时间下降不大,而单用促进剂 CZ 胶料的变化相对较大,促进剂 DZ/CZ 并用体系胶料的焦烧时间介于两者之间(见图6)。

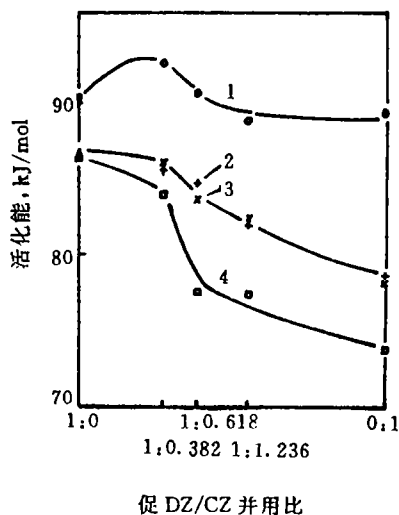


图2 促进剂 DZ/CZ 并用比与活化能的关系

促进剂总量: 1—0.5 份; 2—0.9 份;
3—1.1 份; 4—1.5 份

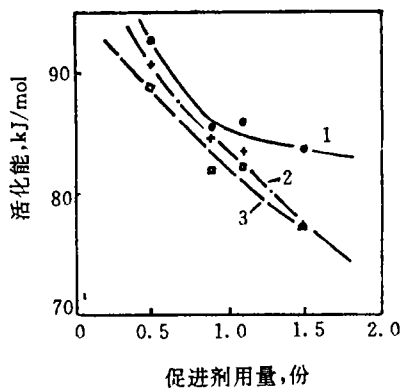


图3 促进剂 DZ/CZ 不同并用比对活化能的影响

促进剂 DZ/CZ 并用比: 1—1:0.382;
2—1:0.618; 3—1:1.236

同样,促进剂 DZ/CZ 并用的硫化返原性也在促进剂 DZ 和促进剂 CZ 之间,随促进剂 CZ 量减少、促进剂 DZ 量增加,硫化返原率下降(见表1)。

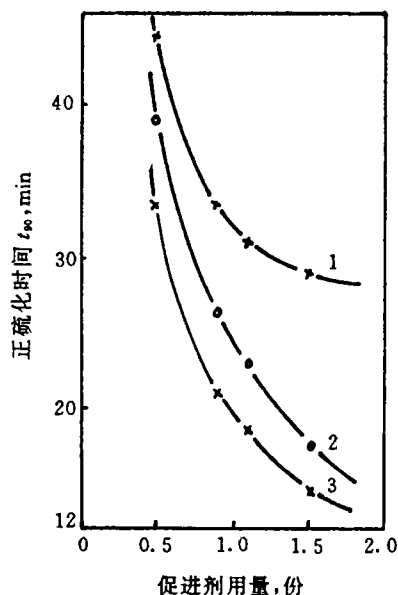


图4 促进剂 NOBS、促进剂 DZ、
促进剂 CZ 与 t_{90} 的关系
1—促进剂 DZ; 2—促进剂 NOBS;
3—促进剂 CZ

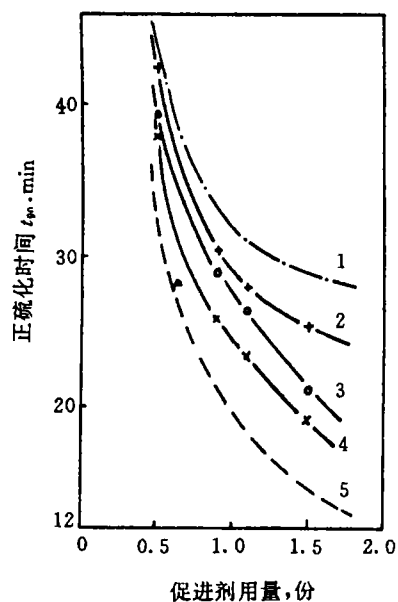


图5 促进剂 DZ/CZ 用量与 t_{90} 的关系
1—促进剂 DZ; 2—促进剂 DZ/CZ 为 1:0.382;
3—促进剂 DZ/CZ 为 1:0.618; 4—促进剂 DZ/CZ 为
1:1.236; 5—促进剂 CZ

综上所述, 促进剂 DZ、促进剂 CZ 相互
之间仅起补偿作用, 而没有协同效应或抑制

作用, 这是因为促进剂 DZ、促进剂 CZ 属同
类促进剂, 具有相同的硫化机理, 仅是速度常
数不同所造成的结果。

表1 促进剂 DZ/CZ 不同并用比的返硫率

促进剂 DZ 用量, 份	0	0.2	0.5	0.7	1.0	1.2
促进剂 CZ 用量, 份	1.2	1.0	0.7	0.5	0.2	0
返硫率, %						
173℃	23.4	20.7	18.1	16.9	14.0	12.8
163℃	10.6	7.9	6.8	5.6	4.3	4.2

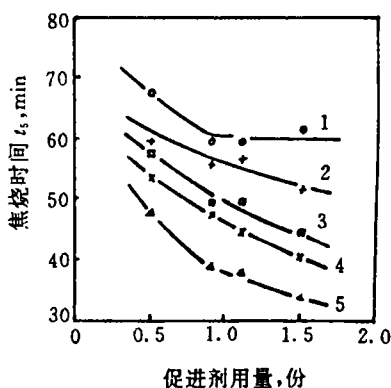


图6 促进剂 DZ/CZ 用量与焦烧时间的关系

促进剂 DZ/CZ 并用比: 1—1:0; 2—1:0.382
3—1:0.618; 4—1:1.236 5—0:1

3.3 促进剂 DZ/CZ 并用比不同对性能的影响

促进剂 DZ、促进剂 CZ 单用时, 由于对
硫化交联反应的速度和密度的影响不一样,
因而对胶料性能产生一定的影响, 如表2所
示, 促进剂 CZ 的交联速度比促进剂 DZ 快,
且交联效率较高(以最大扭矩 M_h 为评估参
数), 从试验配方中可以看出, 促进剂 DZ
0.9份的交联速度与促进剂 CZ 0.5份相当,
促进剂 DZ 1.1份的交联密度与促进剂 CZ
0.9份相当, 但在硫化速度上促进剂 DZ 和
促进剂 CZ 的差距比在交联效率上的差距要
大。在促进剂 DZ、CZ 硫化速度相当时, 因促
进剂 DZ 的交联密度大, 故强伸性能较优, 而

当交联密度相当时,尽管促进剂CZ的硫化速度较快,胶料性能仍相当,这就表明促进剂不同对性能的影响,其实质是对交联密度和交联类型贡献不同所致。因此,促进剂

表2 促进剂的用量与性能

性 能	促进剂 DZ,份				促进剂 CZ,份			
	0.5	0.9	1.1	1.5	0.5	0.9	1.1	1.5
Δt^* (143℃),min	31.0	21.2	20.0	17.5	23.0	11.8	10.2	7.1
$M_H, N \cdot m$	27.0	31.4	32.2	33.8	27.8	32.2	33.4	35.2
硫化程度(143℃)I ^{••}	1.17	1.34	1.25	1.33	1.21	1.44	1.34	1.71
邵尔 A 型硬度,度	61	63	63	64	63	64	64	66
拉伸强度,MPa	20.0	22.2	23.0	22.7	21.5	23.1	23.0	22.8
300%定伸应力,MPa	5.7	8.7	8.2	9.3	6.5	8.7	9.0	10.2
扯断伸长率,%	692	580	608	556	668	592	572	540
扯断永久变形,%	—	22	18	15	24	18	19	16

* $\Delta t = t_{90} - t_{91}$; * * $I = t/t_{90}$, t —硫化时间。

DZ/CZ 并用时,用量不同,胶料性能随并用比的变化而产生差异。

1.236很接近,当促进剂 NOBS 用量为1.5份左右时,与促进剂 DZ/CZ 并用比为1:1.5左

3.4 促进剂DZ/CZ并用与促进剂NOBS的特性对比

3.4.1 硫化活化能

促进剂 NOBS 的特点是对胶料硫化活化能的影响较大,用量从0.5份增加到1.5份,活化能从94.0kJ/mol 降至73.7kJ/mol,其变化幅度达20kJ/mol;而在同样的用量范围内促进剂 DZ 造成的活化能变化幅度只有3.8kJ/mol;促进剂 CZ 的活化能变化幅度为15.6kJ/mol,但在整个用量范围(0.5~1.5份)内,促进剂 CZ 的活化能绝对值均小于促进剂 NOBS,尤其是用量较小时,差值较大。由于促进剂 DZ/CZ 并用只起互补作用,因此没有一种并用比,其活化能曲线在0.5~1.5份范围内与促进剂 NOBS 接近,只有通过分段取值或变并用比,才能满足要求(见图7)。

3.4.2 硫化特性

促进剂 NOBS、促进剂 DZ、促进剂 CZ、促进剂 DZ/CZ 的硫化特性数据见表3。从表中按其变化规律可以推出,若以等量替代为前提,用量0.5份时,促进剂 NOBS 的 t_{90} 与促进剂 DZ/CZ 并用比约为1:0.7时相同,而0.9~1.1份时,与促进剂 DZ/CZ 并用比为1:

表3 不同促进剂对硫化性能的影响

名称	用量份	硫化特性		
		t_{90}, min	t_{91}, min	$\Delta t, \text{min}$
促进剂 NOBS	0.5	39.0	13.0	26.0
	0.9	26.3	11.0	15.3
	1.1	23.0	10.2	12.8
	1.5	17.6	8.8	8.8
促进剂 DZ	0.5	44.5	13.5	31.0
	0.9	33.5	12.2	21.3
	1.1	31.0	11.0	20.0
	1.5	29.0	11.5	17.5
促进剂 DZ/CZ 1:0.382	0.5	42.5	12.2	30.3
	0.9	30.5	11.5	19.0
	1.1	28.0	11.5	16.5
	1.5	25.5	11.0	14.5
促进剂 DZ/CZ 1:0.618	0.5	39.5	12.1	27.4
	0.9	29.0	11.2	17.4
	1.1	26.5	11.0	15.5
	1.5	21.2	10.00	11.2
促进剂 DZ/CZ 1:1.236	0.5	38.0	12.0	26.0
	0.9	26.0	10.5	15.5
	1.1	23.5	9.7	13.8
	1.5	19.5	9.0	10.3
促进剂 CZ	0.5	33.5	10.5	23.0
	0.9	21.0	9.2	11.8
	1.1	18.8	8.6	10.2
	1.5	14.6	7.5	7.1

表4 促进剂 DZ/CZ($k=\alpha$)与促进剂 NOBS 性能对比

性 能	促进剂 NOBS,份				促进剂 DZ/CZ= $1/\alpha$ [NOBS]*,份			
	0.5	0.9	1.1	1.5	0.5	0.9	1.1	1.5
$t_{90}(143^\circ\text{C}), \text{min}$	39.0	26.3	23.0	17.6	39.5	26.5	23.2	17.5
t_{61}, min	13.0	11.0	10.2	8.8	12.1	10.7	9.7	8.6
$\Delta t, \text{min}$	26.0	15.3	12.8	8.8	27.4	15.8	13.5	8.9
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	28.8	33.0	34.0	33.5	28.9	32.4	33.9	36.4
活化能, kJ/mol	94.0	82.3	81.2	73.7	90.8	82.8	81.8	75.8
邵尔 A 型硬度, 度	62.0	62.0	65.0	68.0	60.5	62.0	62.5	66.0
拉伸强度, MPa	21.0	22.4	21.8	22.4	22.4	22.8	22.1	22.3
300%定伸应力, MPa	6.7	8.3	9.5	11.1	6.4	6.8	9.4	10.8
扯断伸长率, %	656	612	544	508	705	670	620	508
扯断永久变形, %	24.0	21.0	19.0	17.0	—	24.0	19.6	16.8

* 为计算值。

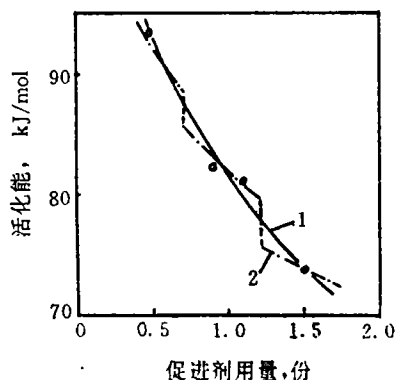


图7 活化能曲线(促进剂 DZ/CZ 模拟促进剂 NOBS)

1—促进剂 NOBS; 2—促进剂 DZ/CZ 并用比

(<0.7份为1:0.328; 0.7~1.2

份为1:1.236; >1.2份为0:1)

右相近。促进剂 NOBS 的硫化速度落在促进剂 DZ/CZ 并用比为1:0.5~1:2.0的范围内。因此,只有采用促进剂 DZ/CZ 变并用比,才能达到促进剂 NOBS 具有的硫化特性。根据促进剂 DZ/CZ 并用比的数据,经数学处理,本文提出促进剂 DZ/CZ 并用体系等量替代促进剂 NOBS 的数学模式,即:

$$[\text{DZ}]/[\text{CZ}] = 1/k[\text{NOBS}] \quad (1)$$

式中 $[\text{DZ}]$ ——促进剂 DZ 的用量; $[\text{CZ}]$ ——促进剂 CZ 的用量; k ——促进剂 DZ/CZ 并用比系数,由试验确定; $[\text{NOBS}]$ ——促进剂 NOBS 的用量。

根据式(1)和等量替代($[\text{DZ}] + [\text{CZ}] = [\text{NOBS}]$)可获得促进剂 DZ 和促进剂 CZ 的用量:

$$[\text{DZ}] = [\text{NOBS}] / (1 + k[\text{NOBS}])$$

$$[\text{CZ}] = [\text{NOBS}] - [\text{DZ}]$$

3.4.3 促进剂 DZ/CZ 等量替代促进剂 NOBS 的性能对比

在试验基本配方上,选取并用比系数 $k = \alpha$ (本文确定的一个常数,有具体数值),即:

$$[\text{DZ}]/[\text{CZ}] = 1/\alpha[\text{NOBS}]$$

通过在性能曲线上取值,可获得变并用比体系的硫化特性和性能数据(见表4),从表中可以看出 $k = \alpha$ 时,促进剂 DZ/CZ 与促进剂 NOBS 性能基本一致,从而达到替代的要求。但此仅为计算数值,还有待用实验进一步验证。

4 结论

①促进剂 DZ、促进剂 CZ 同属次磺酰胺类促进剂,具有相同的硫化机理,因而促进剂 DZ/CZ 并用在硫化特性上仅起互补作用。

②促进剂 DZ/CZ 并用比在1:0.5~1:1范围出现性能转变,即促进剂 CZ 在并用中的影响力比促进剂 DZ 要大,原因是促进剂 CZ 在硫化速度和交联效率上均比促进剂 DZ 高。

③促进剂 DZ/CZ 固定并用比在 0.5~1.5 份用量范围,其硫化特性无一与促进剂 NOBS 接近,采用促进剂 DZ/CZ 变并用比,在活化能、硫化特性以及性能上均能较好地与促进剂 NOBS 保持同一水平。

④促进剂 DZ/CZ 变并用比体系可以等量替代促进剂 NOBS,不仅可以达到促进剂 NOBS 的硫化特性和胶料性能,而且消除了促进剂 NOBS 的毒性,为劳动环境提供了保障。同时,降低了胶料成本,给生产厂创造了经济效益。

⑤促进剂 DZ/CZ 变并用比体系等量替

代促进剂 NOBS 的换算式为:

$$[DZ]/[CZ]=1/k[NOBS]$$

并用比系数 k 由试验确定(推荐值为 α)。

参考文献

- [1]王梦蛟等,橡胶工业手册第二分册,化学工业出版社,修订版,110(1989)。
- [2]添田瑞夫等著,刘登祥译,轮胎工业,[12],31(1991)。
- [3]徐燧伟、贾炳清,橡胶工业,35[2],113(1988)。
- [4]徐燧伟、韦长勤,橡胶工业,38[8],490(1991)。

(收稿日期:1993-01-10)

Study on Cure Characteristics of DZ/CZ Binary Accelerator System

Gao Bo

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry)

Abstract

The cure characteristics of the DZ/CZ binary accelerator system was studied with reference to its combination ratio and concentration, and the possibility to use the system to substitute the accelerator NOBS was discussed. The results show that in the binary system the accelerators DZ and CZ only have the complementary effects. CZ behaves better than DZ both in crosslink density and efficiency, bringing about a change in the characteristic curve for the binary system with a point moved forward to approx. 1.0:0.5 of the combination ratio. A fixed DZ/CZ ratio gives a cure curve intersecting at only one point with NOBS, thus a binary system of a variable combination ratio will be in effect similar to NOBS. In substitution of a binary system of a variable combination ratio for NOBS of the same amount, a conversion formula is given: $[DZ]/[CZ]=1/k[NOBS]$.

Keywords: accelerators DZ, CZ, NOBS; binary system; cure characteristics; activation energy.