

含促进剂 M 与 DM 胶料的硫化特性

徐 剑

(江苏丹化集团公司化工助剂厂 212362)

傅彦杰

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了促进剂 M 与 DM 在 NR 中的硫化特性,并深入探讨了它们对胶料加工性能及物性影响的差异。试验结果表明,促进剂 M 的焦烧速度、硫化速度比 DM 快,硫化平坦性比 DM 差,在较低温度下促进剂 M 对 NR 的增塑效果高于 DM,但随着温度的升高,DM 的增塑效果可超过 M。促进剂 M 的活化能比 DM 低得多,说明其硫化速度对温度的依赖性小于 DM。此外,含促进剂 M 胶料的拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性、弹性等均略低于含 DM 的胶料,而耐热老化性能却比 DM 胶料好。

关键词 硫化,促进剂,硫化活化能

作为常用硫化促进剂,硫醇基苯并噻唑(M)与二硫化苯并噻唑(DM)自 1921 年被发现对橡胶的硫化促进作用以来,迄今已有 70 多年的历史。当前虽然面临次磺酰胺类促进剂的挑战,但我国目前噻唑类仍为主要的促进剂品种,约占促进剂总耗量的一半以上。据预测,到 2000 年所占比例仍将高达 45% 左右。对于这类面广量大的促进剂品种,人们更多地注重它的应用,而深入研究较少,尤其是对这两种促进剂(M 与 DM)之间的性能差异,更是缺乏深入了解。本文就这方面进行了探讨研究,仅供参考。

1 实验

1.1 试样

促进剂 M 和 DM 均由江苏丹化集团公司化工助剂厂生产,分别为优级品和一级品。为了提高实验的准确性与可信度,我们还与化工部北京橡胶工业研究设计院实验室用于材料检测和配方试验研究的标准样品同时进行对比。4 种促进剂在本实验中分别编号为 M-丹, M-标, DM-丹和 DM-标。

1.2 试验配方

NR 100;氧化锌 6;硬脂酸 0.5;促

进剂 0.7;硫黄 3,合计 110.2。

1.3 试验方法

硫化活化能的测定:混炼胶料分别以 133,143,153 和 163℃ 进行硫化仪测定,然后以阿累尼乌斯方程式进行计算。其它各项性能的测定均按相应的国家标准规定进行。

2 结果与讨论

2.1 增塑性

促进剂 M 与 DM 对 NR 均有一定程度的增塑作用,有利于胶料的加工。促进剂 M 和 DM 对胶料塑性的影响见表 1。

表 1 对胶料塑性的影响

项 目	试 样			
	M-标	M-丹	DM-标	DM-丹
门尼粘度 ML				
(1+4)100℃	39.3	36.1	41.6	39.8
门尼焦烧试验最低				
粘度 $M_v(120℃)$	32.1	28.4	29.2	29.0
硫化仪试验				
$M_L, N \cdot m$				
133℃	0.64	0.58	0.61	0.63
143℃	0.60	0.53	0.55	0.57
153℃	0.61	0.54	0.53	0.51
163℃	0.52	0.48	0.46	0.45

如表 1 所示,在以门尼粘度(100℃下)表征胶料塑性程度时,促进剂 M 对 NR 的增塑效果略高于 DM,而丹化 M 和 DM 的增塑效果均较高于标准样。但随着温度的升高,促进剂 DM 的增塑效果超过 M,即在较高温度时,使用 DM 胶料的流动性稍优于 M。

2.2 焦烧特性与硫化速度

门尼焦烧与硫化仪试验结果见表 2 及图 1 和 2。

表 2 胶料门尼焦烧与硫化仪试验结果

项 目	试 样			
	M-标	M-丹	DM-标	DM-丹
门尼焦烧时间(120℃)				
t_5, min	9.1	9.6	32.1	33.4
t_{35}, min	11.6	12.3	10.6	42.6
$\Delta t_{30}, \text{min}$	2.5	2.7	8.5	9.2
硫化仪数据				
133℃				
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	2.18	2.21	2.01	2.08
t_{10}, min	4.5	1.5	18.2	19.7
t_{90}, min	20.4	22.5	29.1	30.3
143℃				
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	2.23	2.20	2.21	2.36
t_{10}, min	3.2	3.0	9.6	10.4
t_{90}, min	15.5	15.3	18.2	20.4
153℃				
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	2.22	2.14	2.25	2.25
t_{10}, min	2.0	2.1	5.2	5.4
t_{90}, min	9.6	9.2	11.8	11.9
163℃				
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	2.03	2.03	2.12	2.13
t_{10}, min	1.6	1.5	2.8	3.0
t_{90}, min	5.8	5.8	6.6	7.0

由表 2 及图 1 和 2 可见,用促进剂 M 的胶料的焦烧速度和硫化速度均明显快于用 DM 的。用促进剂 M 的硫化起步较用 DM 快,更适于无模硫化的橡胶制品,但操作安全性较低;而促进剂 DM 有较迟的硫化起步,操作安全性高。丹化 M 和 DM 分别与标准样相比,具有几乎一样的焦烧特性与硫化速度。

2.3 对硫化温度的适用性

由表 2 不同温度硫化仪试验最大转矩测定结果来看,用促进剂 M 的胶料在 153℃ 的

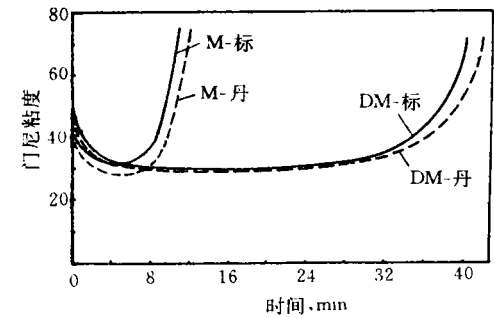


图 1 门尼焦烧试验曲线

硫化温度下,物性有开始下降的趋势,而用促进剂 DM 的在 163℃ 时才有降低,说明促进剂 DM 对硫化温度的适应范围要比 M 宽一些。

2.4 硫化平坦性

对于硫化速度相对快于其它胶种的 NR 来说,超过正硫化时间后,橡胶受热和氧的作用,产生返原现象,致使物理机械性能受到损害。硫化平坦的宽窄,实际上反映了胶料热稳定性的好坏。

如图 2 所示,在高温硫化条件下,超过正硫化时间后,用促进剂 M 和 DM 的胶料都有一定程度的硫化返原现象,只是用促进剂 M 比用 DM 更为明显,因而其硫化平坦性次于用 DM,说明在高温硫化时,用 DM 比用 M 胶料具有较高的安全性。其中丹化样与标准样无明显差异。

2.5 硫化活化能

胶料硫化与所有化学反应一样,随温度升高而加快。以往多根据范特霍夫定律认为温度每升高 8—10℃,其硫化速度提高 1 倍,或者说硫化时间约缩短一半,但这与橡胶硫化的实际情况往往有很大出入。而阿累尼乌斯方程式在一定温度范围内能精确反映出硫化速度与温度之间的关系。

$$K = A e^{-E/RT}$$

式中 A 系数;
E 硫化反应活化能;

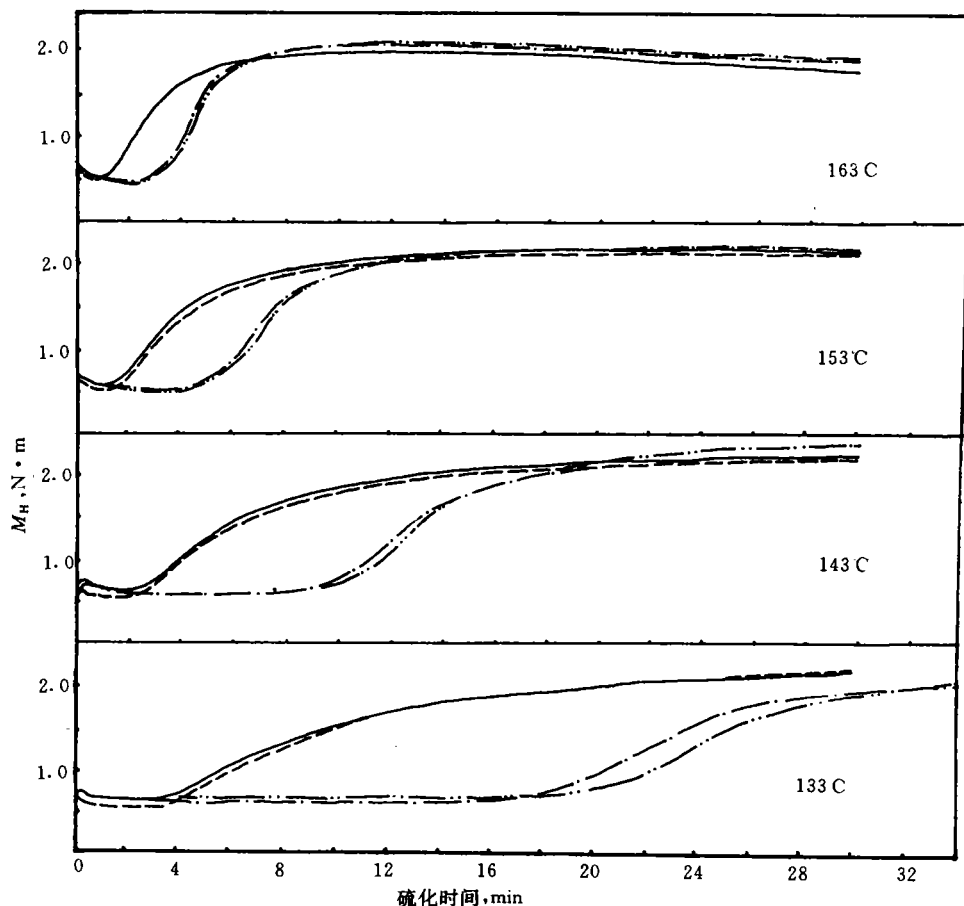


图2 硫化仪曲线

—— M-标; M-丹; --- DM-标; - - - DM-丹

R ——通用气体常数;

T ——硫化温度, K;

K ——硫化反应速度常数。

式中的活化能是硫化温度与反应速度之间关系的准确度量。一般地说,活化能大者反应速度慢,当温度升高时,其反应速度增加得比活化能小者快。根据表2不同硫化温度硫化仪试验 t_{90} 计算而得的活化能, M-标为 $62.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, M-丹为 $63.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, DM-标为 $71.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, DM-丹为 $73.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见促进剂M的硫化活化能比DM低得多,说明用促进剂M的硫化速度对温度的依赖性低于DM。即是说,用促进剂M在较低温

度下的硫化速度虽然快于用DM,但随着温度的升高,用DM的硫化速度加快的幅度要明显高于用M的。其中丹化样与标准样大致相同。

2.6 硫化胶物理机械性能

如表3所示,含促进剂M胶料的拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性、弹性等稍低于含DM的胶料,而耐热老化性能则较优于DM胶料,其它所试物性大致相近。丹化样与标准样之间几乎相同。

3 结论

在NR胶料中,促进剂M与DM相比

表 3 硫化胶物理机械性能

项 目	试 样				项 目	试 样			
	M-标	M-丹	DM-标	DM-丹		M-标	M-丹	DM-标	DM-丹
硫化条件(143℃),min	20	20	25	25	80℃×48h 热老化试验				
邵尔 A 型硬度,度	37	37	38	39	邵尔 A 型硬度,度	39	39	41	41
扯断伸长率,%	722	713	713	676	扯断伸长率,%	629	633	626	600
拉伸强度,MPa	19.6	19.7	22.2	21.6	扯断伸长率变化率,%	-12.9	-11.2	-12.2	-11.2
300%定伸应力,MPa	1.7	1.7	2.0	2.0	拉伸强度,MPa	19.0	18.9	18.0	18.4
500%定伸应力,MPa	4.8	4.7	5.9	—	拉伸强度变化率,%	-3.1	-4.1	-18.9	-14.8
扯断永久变形,%	14	13	16	14	300%定伸应力,MPa	2.2	2.2	2.3	2.4
撕裂强度,kN·m ⁻¹	30.6	29.4	32.5	32.7	500%定伸应力,MPa	7.1	6.4	7.5	7.9
回弹值,%	62	63	65	64	扯断永久变形,%	12	12	12	10

较,除增塑效果略高、焦烧速度与硫化速度较快外,还具有硫化活化能较低、硫化平坦性较窄、硫化胶拉伸强度等性能稍低而耐热老化性较好的特点。

丹化促进剂 M 与 DM 的性能已达到实验室用于材料检测和配方试验研究的标准样品的水准。

收稿日期 1996-04-02

Vulcanization Behaviour of M or DM Containing Compounds

Xu Jian

(Chemicals Factory of Jiangsu Danhua Group Corp. 212362)

Fu Yanjie

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The vulcanization behaviour of M or DM containing NR compounds was studied and their effects on the processibility and physical properties were in detail respectively investigated. The results showed that the accelerator M gave more rapid scorch rate and cure rate, but worse cure plateau than the accelerator DM. The accelerator M gave larger plastication to NR than DM at lower temperature, but DM would give larger plastication than M as the temperature increased. The fact that the activation energy of M was much lower than that of DM implied less dependence of its cure rate on temperature than that of DM. In addition, the tensile strength, modulus, tear resistance and rebound resilience of M containing compound were somewhat lower than those of DM containing compound, but the former gave better heat-aging resistance than the latter.

Keywords cure, accelerator, activation energy