

# 防焦剂/助促进剂 TiBTM 的新用途

Dwight W C 著 曾泽新摘译 涂学忠校

我们曾报道用二硫化 N, N, N', N'-四异丁基秋兰姆 (TiBTD) 作次磺酰胺的一种产生低亚硝胺的助促进剂。当它用作苯并噻唑次磺酰胺的助促进剂时, 使用同样配方, 其硫化速率与促进剂 TMTD 相同, 但比促进剂 TMTD 有更大的焦烧安全性。在该报道中, 我们还简要介绍了一种新材料—硫化 N, N, N', N'-四异丁基秋兰姆 (TiBTM), 它在 SBR/BR 胶料中用作 2-苯并噻唑次磺酰胺的防焦剂和助促进剂。在以后的研究中, 我们验证了在 SBR/BR 和 NR 中, 用低用量 TiBTM 作苯并噻唑次磺酰胺的助促进剂和防焦剂的效能, 以及它在使用与不用助促进剂的情况下, 与防焦剂 CTP 的比较结果。

一般来说, 助促进剂即第二促进剂, 可提高第一促进剂的硫化速率, 但同时也缩短了焦烧时间, 有时还会产生副效应。与之相反, 硫化延迟剂会提高焦烧延迟性, 但会延缓第一促进剂的硫化速率。因此, 一种与第一促进剂一起使用时既能提高焦烧安全性, 同时又能提高硫化速率的单分子确实很难得, 而且值得注意其潜在的开发价值。

对苯并噻唑次磺酰胺与 TiBTD 或 TiBTM 相互作用的典型反应研究证明, 两种新的助剂形成了, 它们的比例变化取决于使用二硫化物还是一硫化物。这些比例和如典型的胶料评估所示烷基(即异丁基)的重要意义被用于解释 TiBTM 既可作防焦剂, 又可作助促进剂这一独特性能是如何产生的。

需要进一步评价具有这种独特性能的胶料, 以了解在不同使用条件下, 它们和苯并噻唑次磺酰胺并用与单用次磺酰胺配方比较时, 在硫化中的优点和局限性。

## 1 实验

本研究使用的 SBR/BR 母炼胶配方为: OE-SBR (Ameripol 1712) 55; SBR (Ameripol 1500) 25; Taktene 1203 (顺式-1, 4 质量分数

为 0.95 的溶聚 BR) 35; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 炭黑 N234 70; 加工油 Sundex 8125 20; 抗氧剂 Agerite Resin D 2; 抗臭氧剂 Antozite 67F 2, 合计 214。SBR 母炼胶中用 PPG 工业集团提供的白炭黑 HiSil 233 等量替代炭黑。

本研究使用的 NR 母炼胶配方为: NR 100; 炭黑 N234 45; 加工油 Sundex 790 6; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 抗氧剂 Agerite Resin D 1, 合计 159。NR 母炼胶中用白炭黑 HiSil 233 等量替代炭黑。

在 BR 密炼机中加入配合剂, 母炼胶来自在开炼机上混炼的多批胶料。硫化剂在开炼机上加入。按 ASTM D 1600, D 1625 和 D 2100 测定硫化特性和硫化胶性能。TiBTM 为固特里奇公司提供的 Cure-rite IBM 牌号产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化温度的影响

#### 2.1.1 温度对 NS/TiBTM 硫化 SBR/BR 胶料的影响

我们以前的报道证实了在一个硫化温度下, 使用 TiBTM 与苯并噻唑次磺酰胺作为 SBR/BR 和 NR 的防焦剂和助促进剂的效能。通过改变硫化温度可以改善加工性能和硫化胶性能。在本研究中, 每种胶采用 4 个不同的温度硫化。表 1 示出了 NS/TiBTM 和 CBS/TiBTM 并用于 SBR 中在 150, 160, 170 和 180 °C 下硫化的数据。单用次磺酰胺与次磺酰胺/TiBTM 并用比较, 在所有 4 个温度下观察到的硫化速率的提高比例大体相等, 即用 NS 为 20%~25%, 用 CBS 约为 15%。温度升高 10 °C, 单用次磺酰胺与次磺酰胺/TiBTM 并用的硫化速率的提高大体相同。当温度升得更高时, 这种提高幅度较小。在配方设计人员喜欢基本上不升高硫化温度而提高硫化速率, 以避免加大温度副作用的情况下, 可以利用硫化温度对硫化速率曲线来预测次磺酰胺/TiBTM

表1 温度对NS/TiBTM硫化SBR/BR胶料的影响

项 目	配方编号				项 目	配方编号			
	1	2	3	4		1	2	3	4
用量/份					160℃下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
SBR/BR母炼胶	214.00	214.00	214.00	214.00	拉伸强度/M Pa	21.3	22.1	20.4	22.6
促进剂NS	1.30	1.00	0	0	扯断伸长率/%	579	586	571	605
促进剂CBS	0	0	1.44	1.15	300%定伸应力/M Pa	9.0	9.4	8.7	9.2
促进剂TiBTM	0	0.23	0	0.23	孟山都硫化仪数据(1°弧, 170℃)				
硫黄	1.80	1.82	1.80	1.82	$M_H - M_L / (N \cdot m)$	2.8	2.8	2.7	2.8
合计	217.10	217.05	217.24	217.20	焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	3.3	3.5	3.2	3.2
孟山都硫化仪数据(1°弧, 150℃)					$t_{90} / \text{min}$	6.6	6.3	6.1	5.8
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.1	3.2	3.0	3.1	$t_{95} / \text{min}$	7.5	7.0	6.8	6.5
焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	8.3	8.8	7.5	8.2	硫化速率指数	26.3	31.3	31.0	34.5
$t_{90} / \text{min}$	17.8	16.7	16.2	15.5	门尼焦烧(大转子, 147℃)				
$t_{95} / \text{min}$	20.8	19.5	19.0	18.2	$t_5 / \text{min}$	7.7	8.5	7.3	7.9
硫化速率指数	9.1	11.1	10.3	12.0	$t_{35} / \text{min}$	9.3	9.9	8.5	9.1
门尼焦烧(大转子, 130℃)					硫化指数	1.6	1.4	1.2	1.2
$t_5 / \text{min}$	22.6	24.2	20.4	22.5	170℃下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
$t_{35} / \text{min}$	26.2	27.6	23.2	25.5	拉伸强度/M Pa	21.4	20.8	20.4	21.0
硫化指数	3.6	3.4	2.8	3.0	扯断伸长率/%	606	572	585	585
150℃下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能					300%定伸应力/M Pa	8.5	9.0	8.2	8.7
拉伸强度/M Pa	21.3	22.0	22.1	21.7	孟山都硫化仪数据(1°弧, 180℃)				
扯断伸长率/%	557	558	591	545	$M_H - M_L / (N \cdot m)$	2.6	2.6	2.5	2.6
300%定伸应力/M Pa	9.7	10.3	9.3	10.1	焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	2.2	2.4	2.2	2.3
孟山都硫化仪数据(1°弧, 160℃)					$t_{90} / \text{min}$	4.3	4.1	4.0	3.9
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	2.9	3.0	2.9	2.9	$t_{95} / \text{min}$	4.7	4.5	4.4	4.3
焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	5.1	5.4	4.8	5.2	硫化速率指数	41.3	49.7	47.8	54.0
$t_{90} / \text{min}$	10.9	10.0	9.7	9.3	门尼焦烧(大转子, 155℃)				
$t_{95} / \text{min}$	12.6	11.4	11.3	10.6	$t_5 / \text{min}$	5.2	5.7	5.2	5.6
硫化速率指数	15.2	19.4	18.2	21.3	$t_{35} / \text{min}$	6.5	6.8	6.2	6.5
门尼焦烧(大转子, 138℃)					硫化指数	1.3	1.1	1.0	0.9
$t_5 / \text{min}$	13.5	14.8	12.6	13.8	180℃下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
$t_{35} / \text{min}$	16.1	17.1	14.4	15.7	拉伸强度/M Pa	19.7	19.7	19.4	18.1
硫化指数	2.6	2.3	1.8	1.9	扯断伸长率/%	619	586	614	583
					300%定伸应力/M Pa	7.2	8.1	6.9	6.9

并用时可达到相同硫化速率的较低的硫化温度。

表1示出的门尼焦烧数据基本上相互平行,但不在一条线上,因此,反映了当硫化温度升高时焦烧安全性类似的下降。在较高温度下出现的变化较小。在任一给定温度下,由单用次磺酰胺改为次磺酰胺/TiBTM并用,焦烧安全性提高约10%。可以看到,当次磺酰胺与TiBTM并用时,胶料的拉伸强度和300%定伸应力往往与单用次磺酰胺胶料类似,尽管与TiBTM并用的性能值相比总的来说稍高一些。因此,TiBTM与次磺酰胺并用对胶料的拉伸强度和定伸应力不会产生任何不利的影

## 2.1.2 温度对NS/TiBTM硫化NR胶料的影响

表2列出了次磺酰胺和次磺酰胺/TiBTM

并用的配方在4个不同温度下硫化的数据。在所有NR配方中,硫化速率变化都类似。NR与SBR/BR的主要区别是:在任何温度下,由次磺酰胺变为次磺酰胺/TiBTM并用,NR胶料的硫化速率提高的幅度都可与单用次磺酰胺温度升高10℃时的效果相匹敌。TiBTM/NS并用比TiBTM/CBS并用效果更明显。因此,配方设计人员使用TiBTM既可以获得温度升高10℃时的硫化速率,而又没有加大温度的副作用。然而,在采用较高的硫化温度时,由次磺酰胺变为次磺酰胺/TiBTM并用,在任一给定温度下,胶料硫化速率的提高幅度都将减小,TiBTM/CBS并用比TiBTM/NS并用更明显。

NR胶料的门尼焦烧数据与SBR/BR胶料一样,相互之间相当类似,这表明任何一系列的变化幅度,都与另一相应系列匹敌。任一系列

表 2 温度对 NS/TiBTM 硫化 NR 胶料的影响

项 目	配方编号				项 目	配方编号			
	1	2	3	4		1	2	3	4
用量/份					150 °C 下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
NR 母炼胶	159.00	159.00	159.00	159.00	拉伸强度/M Pa	30.6	30.3	31.1	30.2
促进剂 NS	1.00	0.80	0	0	扯断伸长率/%	526	535	548	537
促进剂 TiBTM	0	0.18	0	0.18	300% 定伸应力/M Pa	14.9	14.4	14.4	14.4
促进剂 CBS	0	0	1.11	0.89	孟山都硫化仪数据(1°弧, 160 °C)				
硫黄	2.00	2.02	2.00	2.02	$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.6	3.6	3.6	3.6
合计	162.00	162.00	162.11	162.09	焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	3.4	3.8	3.2	3.5
孟山都硫化仪数据(1°弧, 140 °C)					$t_{90} / \text{min}$	6.4	5.5	5.6	5.0
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.8	3.8	3.7	3.8	$t_{95} / \text{min}$	7.0	5.8	6.2	5.3
焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	9.8	10.7	8.6	9.8	硫化速率指数	30.0	48.3	37.5	56.8
$t_{90} / \text{min}$	19.0	15.6	16.1	14.2	返原率/%	14	9	14	14
$t_{95} / \text{min}$	21.3	16.6	18.3	15.3	门尼焦烧(大转子, 139 °C)				
硫化速率指数	9.6	17.9	12.2	20.0	$t_5 / \text{min}$	8.0	8.9	7.4	8.5
返原率/%	3.6	2.4	5.5	3.6	$t_{35} / \text{min}$	9.3	9.7	8.3	9.0
门尼焦烧(大转子, 121 °C)					硫化指数	1.3	0.8	0.8	0.5
$t_5 / \text{min}$	31.3	32.8	25.8	29.7	160 °C 下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
$t_{35} / \text{min}$	35.2	35.0	27.8	31.5	拉伸强度/M Pa	29.7	28.3	29.4	29.5
硫化指数	3.8	2.2	2.0	1.8	扯断伸长率/%	546	532	533	551
140 °C 下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能					300% 定伸应力/M Pa	13.3	13.0	13.6	13.0
拉伸强度/M Pa	29.8	30.6	31.7	30.4	孟山都硫化仪数据(1°弧, 170 °C)				
扯断伸长率/%	504	520	560	518	$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.4	3.5	3.4	3.5
300% 定伸应力/M Pa	15.5	15.5	14.7	15.5	焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	2.3	2.3	2.2	2.4
孟山都硫化仪数据(1°弧, 150 °C)					$t_{90} / \text{min}$	3.9	3.4	3.6	3.4
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.7	3.7	3.7	3.7	$t_{95} / \text{min}$	4.3	3.5	3.9	3.5
焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	5.7	5.9	5.0	5.4	硫化速率指数	52.1	80.6	63.7	81.3
$t_{90} / \text{min}$	11.0	8.8	9.0	7.9	返原率/%	23	16	26	19
$t_{95} / \text{min}$	12.3	9.4	10.2	8.4	门尼焦烧(大转子, 149 °C)				
硫化速率指数	17.0	29.2	22.5	35.0	$t_5 / \text{min}$	5.1	5.8	4.8	5.3
返原率/%	4	4	6	6	$t_{35} / \text{min}$	6.1	6.5	5.5	5.8
门尼焦烧(大转子, 130 °C)					硫化指数	1.0	0.8	0.8	0.4
$t_5 / \text{min}$	14.3	16.7	13.0	15.1	170 °C 下正硫化( $t_{95}$ )时的应力-应变性能				
$t_{35} / \text{min}$	16.7	18.0	14.3	16.1	拉伸强度/M Pa	28.8	28.5	29.2	28.4
硫化指数	2.3	1.3	1.3	1.0	扯断伸长率/%	556	551	555	551
					300% 定伸应力/M Pa	12.3	12.3	12.6	12.2

NR 胶料在较高温度下的焦烧安全性与同系列 SBR/BR 胶料相比损失更大。当由次磺酰胺变为次磺酰胺/TiBTM 后, 在任一给定温度下, 两种胶料的焦烧安全性均相当。所有配方的拉伸强度和定伸应力一般均在试验误差范围内, 当次磺酰胺/TiBTM 并用时, 不会出现意外情况。众所周知, 在高硫化温度下, NR 的返原变得更明显。表 2 示出了返原比例。可以看出, 次磺酰胺/TiBTM 并用配方的抗返原性优于单用次磺酰胺的对应配方。在单独进行的评价中, 当使用 TMTM 替代 TiBTM 时, 这种趋向正好相反。

## 2.2 硫黄用量的影响

在橡胶配方中, 硫黄的用量可以影响交联

密度和硫黄交联键长度。这些因素可通过硫化胶的拉伸强度和定伸应力得到证明。用 NS 和 NS/TiBTM 作促进剂, 采用 3 个不同硫黄用量(1.8, 2.0 和 2.2 份)的 SBR/BR 配方, 于 160 和 180 °C 下进行硫化, 通过试验数据可以看出, 在给定温度下, NS 与 NS/TiBTM 胶料的拉伸强度和定伸应力没有多大差别。

## 2.3 白炭黑的影响

最近有用白炭黑部分替代炭黑以改善硫化胶各种性能(如滚动阻力和撕裂强度)的趋势。白炭黑有使促进剂体系去活、减慢硫化速率的作用。因此必须使用高用量的促进剂以补偿硫化速率的损失。由于 TiBTM 是以特别低的用量与苯并噻唑次磺酰胺并用, 因此 TiBTM 有

可能完全去活,使硫化速率并未提高,即焦烧安全性可与直接使用次磺酰胺相比。表 3 示出了采用 NS 和 NS/TiBTM 并用硫化体系的 SBR/

BR 中,用相应量白炭黑替代不同量炭黑配方的硫化数据。

从表3可以看到,当替代炭黑的白炭黑用

表 3 白炭黑 HiSi1 对 SBR/BR 中促进剂 NS/TiBTM 硫化特性的影响

项 目	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
用量/份								
白炭黑 HiSi1								
0	214.00	214.00	0	0	0	0	0	0
14	0	0	214.00	214.00	0	0	0	0
21	0	0	0	0	214.00	214.00	0	0
28	0	0	0	0	0	0	214.00	214.00
促进剂 NS	1.30	1.00	1.30	1.00	1.30	1.00	1.30	1.00
促进剂 TiBTM	0	0.23	0	0.23	0	0.23	0	0.23
硫黄	2.00	2.04	2.00	2.04	2.00	2.04	2.00	2.04
合计	217.30	217.27	217.30	217.27	217.30	217.27	217.30	217.27
孟山都硫化仪数据( $1^\circ$ 弧, 160 °C)								
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	3.1	3.2	2.7	2.8	2.5	2.6	2.2	2.4
焦烧时间 $t_2 / \text{min}$	5.8	6.6	5.6	6.2	6.0	6.6	6.5	6.9
$t_{90} / \text{min}$	11.7	11.7	13.4	12.7	15.1	14.1	18.0	15.8
$t_{95} / \text{min}$	13.5	13.3	15.5	14.6	17.5	16.3	20.9	18.3
硫化速率指数	14.5	16.5	11.5	13.8	10.0	12.0	8.0	10.2
门尼焦烧(大转子, 138 °C)								
$t_5 / \text{min}$	16.2	17.8	15.1	17.5	15.3	18.5	15.8	19.2
$t_{35} / \text{min}$	19.3	20.3	18.8	20.8	19.8	22.2	21.3	23.6
硫化指数	3.2	2.5	3.7	3.3	4.4	3.7	5.4	4.4

量越来越大时,硫化速率如所预料地下降。值得注意的是,与直接采用 NS 配方相比较, TiBTM 提高 NS 硫化速率的能力没有损失。虽然在每种白炭黑用量下,两种硫化体系的硫化速率绝对值相差 2 min,但在白炭黑用量较高时,硫化速率的增幅加大了。这表明 TiBTM 没有像 NS 一样被白炭黑去活,门尼焦烧数据反映了 TiBTM 即使在添加了白炭黑的条件下也具有提高次磺酰胺配方焦烧安全性的能力。当炭黑用量较高时,焦烧时间往往较长,也许刚好反映了去活的 NS 降低硫化速率的趋势。

对 NR 配方中用白炭黑部分替代炭黑时硫化速率和门尼焦烧也进行了评价。在 NR 胶料

与 SBR/BR 胶料里的对比中,看到了同样的硫化速率与焦烧变化趋势,但幅度大小有所不同。

### 3 结语

升高硫化温度、采用不同的硫黄用量及添加白炭黑都不影响 TiBTM 提高 SBR 或 NR 中次磺酰胺促进剂的硫化速率和焦烧性能的能力。在上述影响下,硫化胶的物理性能趋势与直接使用次磺酰胺硫化体系的胶料类似。然而,用 TiBTM 与不用 TiBTM 的 NR 配方相比,改善了抗返原性。

译自美国“Rubber World”, 218(5), 30~31, 83~84(1998)

### 台商在内地兴建橡胶制品厂

我国台湾省凰榆工业公司除了确保其原橡胶厂生产规模外,在深圳市投资兴建了橡胶制品厂,以满足经营业务的需求。该公司早期以生产汽车用橡胶配件和各种耐低温、耐油、耐酸碱和耐热等橡胶零件为主,而在深圳橡胶制品

厂增设先进的混炼机和 250 t 的油压成型机,专门生产各种 NR 和 SBR, CR 等材料的橡胶零配件。为了满足市场的需求,该公司还推出水晶球橡皮、各种卫浴设备用橡胶制品、汽车防尘套、音响橡胶垫圈和音箱橡胶框等产品。

(摘自《中国化工报》, 1998-12-10)