

# 不同促进剂对天然橡胶性能的影响

王才朋, 李云峰, 杨振林, 李卉, 赵红霞  
(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究噻唑类促进剂M与次磺酰胺类促进剂CZ, NS, TBSI, DZ对天然橡胶(NR)性能影响的差异。结果表明: 次磺酰胺类促进剂胶料的加工安全性能、抗硫化返原性能、拉伸性能和耐磨性能均优于噻唑类促进剂胶料; 促进剂TBSI兼顾了胶料加工安全性能好、交联密度大和硫化速度快的优点, 是一种优秀的促进剂; 促进剂DZ有产生亚硝胺致癌物的风险, 其胶料物理性能和耐磨性能也较差, 应谨慎使用。

**关键词:** 天然橡胶; 噻唑类促进剂; 次磺酰胺类促进剂; 硫化特性; 物理性能

硫黄硫化体系是橡胶工业中应用最广泛、历史最悠久的硫化体系。硫黄硫化体系中的促进剂不仅能大幅缩短胶料硫化时间, 减小硫黄用量, 降低硫化温度, 而且对胶料工艺性能和物理性能也有较大改善。

目前橡胶工业用促进剂多为噻唑类和次磺酰胺类促进剂。不同品种促进剂的性能不尽相同, 根据橡胶制品的性能要求选择适宜的促进剂, 这对提高胶料的加工安全性能, 提高硫化速度, 改善物理性能均有重要意义。本工作研究1种典型的噻唑类促进剂(促进剂M)与4种次磺酰胺类促进剂(促进剂CZ, NS, TBSI, DZ)对天然橡胶(NR)性能影响的差异。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号SCR5, 云南农垦集团有限责任公司产品; 促进剂M, CZ, NS, TBSI及防焦剂CTP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

### 1.2 配方

1<sup>#</sup>配方: NR, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂, 2.5; 炭黑N220, 55; 硫黄, 2; 促进剂M, 1; 合计, 166.5。

2<sup>#</sup>配方: 除促进剂为促进剂CZ外, 其余同1<sup>#</sup>

配方。

3<sup>#</sup>配方: 除促进剂为促进剂NS外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

4<sup>#</sup>配方: 除促进剂为促进剂NS、添加0.1份防焦剂CTP外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

5<sup>#</sup>配方: 除促进剂为促进剂TBSI外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

6<sup>#</sup>配方: 除促进剂为促进剂DZ外, 其余同1<sup>#</sup>配方。

### 1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0-100)型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; MV2000型门尼粘度试验机和MDR型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; Instron3365型电子万能材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7017-NM型热老化实验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机, 高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料混炼分3段进行。一段和二段混炼均在1.5 L密炼机中进行, 三段混炼在开炼机上进行。一段混炼加料顺序为: 生胶→部分炭黑→氧化锌、硬脂

酸、防老剂→排胶(温度 $150 \pm 5$  °C);二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑→排胶(温度 $130 \pm 5$  °C);三段混炼加料顺序:二段混炼胶→硫黄、促进剂→下片(温度 $\leq 85$  °C)。

### 1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 门尼焦烧时间和硫化特性

不同促进剂NR胶料的门尼焦烧时间和硫化特性见表1。

从表1可以看出:次磺酰胺类促进剂胶料的焦烧时间明显长于噻唑类促进剂胶料,这是因为次磺

表1 不同促进剂NR胶料的门尼焦烧时间和硫化特性

项目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方	6#配方
促进剂	M	CZ	NS	NS(加防焦剂CTP)	TBSI	DZ
门尼焦烧时间(127 °C)						
$t_5/\text{min}$	8.31	20.30	22.16	26.71	28.28	31.15
$t_{35}/\text{min}$	11.18	23.13	25.72	30.37	36.68	42.05
$t_{35}-t_5/\text{min}$	2.87	2.83	3.55	3.65	8.40	10.90
硫化仪数据(151 °C)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.64	1.39	1.30	1.44	1.44	1.39
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.45	20.64	21.47	21.39	20.37	18.41
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.81	19.25	20.17	19.95	18.93	17.02
$t_{s1}/\text{min}$	0.99	2.45	2.24	2.67	2.16	2.24
$t_{s2}/\text{min}$	1.34	3.23	3.36	4.01	3.51	4.38
$t_{10}/\text{min}$	1.12	3.10	3.25	3.87	3.19	3.53
$t_{50}/\text{min}$	2.97	4.81	5.10	5.95	6.51	8.43
$t_{90}/\text{min}$	7.49	8.31	8.71	9.77	10.74	13.96
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	6.37	5.21	5.46	5.90	7.55	10.43
$t_{100}/\text{min}$	12.95	14.23	15.41	16.88	18.25	20.34

酰胺类促进剂具有防焦基团,可以延长胶料的焦烧时间;促进剂DZ胶料焦烧时间最长,但促进剂DZ属于仲胺类化合物,有产生亚硝胺致癌物的风险;与促进剂NS胶料相比,促进剂NS/防焦剂CTP胶料的焦烧时间明显延长,这是由于防焦剂CTP能有效延长胶料的焦烧时间,提高胶料的加工安全性能。促进剂CZ,NS和TBSI都是不易产生亚硝胺的伯胺类次磺酰胺类促进剂,其中促进剂TBSI分子结构中含有3个防焦基团,且相对分子质量大,熔点高,其胶料在高温下的焦烧时间超过促进剂CZ和NS胶料,不必与防焦剂配合使用。

从表1还可以看出,与噻唑类促进剂胶料相比,次磺酰胺类促进剂胶料的焦烧时间较长、交联密度较大。其中,促进剂DZ胶料的加工安全性能

最好,但交联密度最小,且硫化速度最慢,这可能是由于其碱性环己胺基团的活化作用较弱所致;促进剂CZ和NS胶料的硫化特性接近,加工安全性能略逊于促进剂TBSI和DZ及促进剂NS/防焦剂CTP胶料,硫化速度快于促进剂TBSI和DZ胶料;促进剂TBSI兼顾了胶料的加工安全性能好、交联密度大和硫化速度快的优点,是一种优秀的促进剂。

### 2.2 抗硫化返原性能

硫化返原现象表现为胶料的硫化转矩达到 $M_H$ 后下降。硫化温度越高,转矩下降趋势越明显。因此,通常用硫化转矩下降的程度来表征胶料的抗硫化返原性能。硫化返原程度计算公式如下。

$$R_t = (M_H - M_t) / (M_H - M_L) \times 100\%$$

式中, $R_t$ 为 $t$ 时刻胶料的硫化返原程度; $M_t$ 为 $t$ 时刻

胶料的转矩。

$R_t$ 值越小,说明 $t$ 时刻胶料的硫化返原程度越小。不同促进剂胶料在高温下的抗硫化返原性能见

表2。

从表2可以看出:在相同硫化时间下,6种胶料都出现了硫化返原现象,但硫化返原程度各不相同。

表2 不同促进剂胶料在高温下的抗硫化返原性能

项目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方	5 <sup>#</sup> 配方	6 <sup>#</sup> 配方
促进剂	M	CZ	NS	NS(加防焦剂CTP)	TBSI	DZ
硫化仪数据(185℃)						
$M_t$ /(dN·m)	1.53	1.29	1.28	1.27	1.33	1.31
$M_{tt}$ /(dN·m)	13.67	16.84	17.02	17.09	16.04	14.01
$t_{10}$ /min	0.34	0.49	0.48	0.53	0.46	0.46
$t_{90}$ /min	1.06	1.13	1.17	1.26	1.28	1.53
$t_{100}$ /min	1.58	1.6	1.68	1.88	1.81	2.12
$M_t^{(1)}$ /(dN·m)	12.23	15.16	15.56	15.81	14.85	13.17
$R_t^{(1)}$ /%	11.86	10.80	9.28	8.09	8.09	6.61

注: $t$ 为3 min。

同;与噻唑类促进剂胶料相比,次磺酰胺类促进剂胶料的抗硫化返原性能较好,其中促进剂TBSI和DZ及促进剂NS/防焦剂CTP胶料的硫化返原程度较低,促进剂CZ和NS胶料较高。

### 2.3 物理性能

不同促进剂胶料的物理性能见表3。

从表3可以看出:促进剂CZ,NS,TBSI及促进剂NS/防焦剂CTP胶料的300%定伸应力和拉伸强度

表3 不同促进剂胶料的物理性能

项目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方	5 <sup>#</sup> 配方	6 <sup>#</sup> 配方
促进剂	M	CZ	NS	NS(加防焦剂CTP)	TBSI	DZ
硫化胶性能(151℃×20 min)						
邵尔A型硬度/度	71	73	73	73	73	71
100%定伸应力/MPa	3.0	3.9	4.0	4.1	4.0	3.4
300%定伸应力/MPa	13.9	17.4	17.8	18.2	17.5	15.6
拉伸强度/MPa	23.5	25.4	25.1	25.1	25.7	24.0
拉断伸长率/%	448	433	431	410	443	446
回弹值/%	41	41	42	42	41	42
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.438	0.436	0.441	0.438	0.425	0.469
100℃×48 h热老化后						
邵尔A型硬度/度	78	79	79	79	79	77
100%定伸应力/MPa	5.8	5.7	6.2	6.1	6.3	5.6
300%定伸应力/MPa	20.6	21.1	21.6	21.5	21.7	20.7
拉伸强度/MPa	22.3	22.2	21.8	22.0	22.1	20.8
拉断伸长率/%	336	328	316	328	314	312
拉伸强度保持率/%	94.9	87.4	86.9	87.6	86.0	86.7
拉断伸长率保持率/%	75.0	75.8	73.3	80.0	70.9	70.0

相当, 优于促进剂M和DZ胶料; 促进剂DZ胶料的磨耗量最大, 促进剂TBSI胶料最小, 其他促进剂胶料相当, 介于两者之间。

热空气老化后, 促进剂NS和TBSI及促进剂NS/防焦剂CTP胶料的300%定伸应力相当, 促进剂CZ胶料次之, 促进剂DZ和M胶料较小; 促进剂M, CZ, NS, TBSI及促进剂NS/防焦剂CTP胶料的拉伸强度相当, 促进剂DZ胶料较小; 促进剂M和CZ及促进剂NS/防焦剂CTP胶料的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率较高, 其他几种次磺酰胺类促进剂胶料的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率相当。

### 3 结语

总的看来, 次磺酰胺类促进剂胶料的加工安全性能、抗硫化返原性能、拉伸性能和耐磨性能均优于噻唑类促进剂胶料。促进剂TBSI作为次磺酰胺类促进剂的优秀品种, 克服了其他次磺酰胺类促进剂加工安全性能好和硫化速度快不可兼顾的缺点, 特别适合用于大型全钢载重子午线轮胎胎面胶和巨型工程机械轮胎胎面胶等厚制品中。但次磺酰胺类促进剂中促进剂DZ有产生亚硝胺致癌物的风险, 其胶料强度性能和耐磨性能也较差, 应谨慎使用。

## Effect of Different Accelerators on the Properties of NR

Wang Caipeng, Li Yunfeng, Yang Zhenlin, Li Hui, Zhao Hongxia

(National Engineering Technology Research Center For Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** The effect of different accelerators on the properties of NR was investigated. The studied accelerators included thiazole accelerator M and sulfenamide accelerator CZ, NS, TBSI, and DZ. The experimental testing results showed that, with sulfenamide accelerators, the processing safety, anti-reversion properties, tensile properties and wear resistance of the compounds were better than that with thiazole accelerator. The compound with TBSI showed good processing properties, high crosslink density and fast curing speed. The compound with DZ showed poor physical properties and wear resistance while DZ presented the risk of producing carcinogenic nitrosamines.

**Keywords:** NR; thiazole accelerator; sulfenamide accelerator; curing characteristics; physical properties



### 理查德森公司研发3种轮胎用炭黑新产品

美国理查德森公司研发的3种节能软质炭黑新产品投放市场, 商品名分别为ES600, ES601和ES700, 分别对应ASTM命名系统的N660, N650和N774低滞后炭黑品种。这3种节能炭黑在

造粒过程中表面用多硫化物改性, 可提高炭黑与橡胶之间的相互作用, 赋予胶料更低的滞后损失和更高的弹性, 有利于降低轮胎滚动阻力。

郭隽奎