

# 轮胎用稳定交联体系的助促进剂 TBzTD

Mark P Ferrandino 等著 涂学忠摘译

二硫化四苜基秋兰姆 (TBzTD)/次磺酰胺促进剂体系可提供独特的综合性能,其中包括优异的耐返原性、高硫化效率与充足的焦烧迟延时间和高度的亚硝酸胺安全性。

讨论了使用NR轮胎胶料评价的TBzTD (0.25 ~ 0.5份)和N-叔丁基-2-苯并噻唑-2-次磺酰胺(TBBS 1.0 ~ 1.25份),证明TBzTD/次磺酰胺体系优于硫黄给予体/次磺酰胺和相对分子质量较低的秋兰姆/次磺酰胺促进剂体系。全文使用的缩写词见表1。

表1 缩写词

缩写词	全 称
CBS	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺
DTDM	4,4'-二硫化二吗啡啉
MBDS	二硫化2-(吗啉基硫代)苯并噻唑
MBS	2-(吗啉基硫代)苯并噻唑
MBT	2-巯基苯并噻唑
OTOS	N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰基-N-氧联二亚乙基次磺酰胺
TBBS	N-叔丁基-2-苯并噻唑-2-次磺酰胺
TBTD	二硫化四苜基秋兰姆
TBzTD	二硫化四苜基秋兰姆
TMTD	二硫化四苜基秋兰姆
TMTM	一硫化四苜基秋兰姆

TBzTD/次磺酰胺并用兼有秋兰姆可提供硫原子数较低的交联键和次磺酰胺焦烧安全的优点。由于秋兰姆/次磺酰胺并用体系提高了效率,因此采用0.25 ~ 0.50份的低用量就很有效。该体系的优点在以前发表的文献中曾举例说明。但是大多数研究都是针对会产生被许多职业卫生、环保和政府部门认为有危害的亚硝酸胺的促进剂。通过提高体系的焦烧安全性和亚硝酸胺安全性,高相对分子质量的TBzTD使这些体系获得了成功。

## 1 背景

为了提高产品的使用寿命,同时对未硫化胶的加工性能不产生不利影响,轮胎配方设计人员在不断地寻求稳定的硫化体系。由于轮胎在动态条件下使用,理想的硫化体系应能提供热稳定性、低滞后和高度耐屈挠疲劳性能,同时不影响轮胎胶料的加工性能。为了获得这些性能,硫化体系必须提供硫原子数少的交联键,尽可能减少硫桥键的形成,减少多硫键的数量。这种体系通常称作半有效硫化体系,它对有效硫化体系(EV)的热稳定性交联键和普通体系的耐动态疲劳性能进行了折衷。

### 1.1 半有效硫化体系

半有效硫化体系通常包括用量较高的主促进剂、一种硫黄给予体和用量较低的硫黄。轮胎工业中常用的主促进剂为促进剂MBT和有延迟作用的次磺酰胺(MBS, TBBS或CBS),其用量为1.0 ~ 2.0份。在使用普通用量(1.5 ~ 2.5份)的硫黄时,这些促进剂可提供优异的焦烧安全性和良好的耐屈挠疲劳性能,但热稳定性较差。使用硫黄给予体(0.25 ~ 1.0份)和较低用量的硫黄(0.5 ~ 1.0份)可使较差的热稳定性得到补偿。使用硫黄给予体和低游离硫(0.5 ~ 1.0份)可以改善硫化胶的热稳定性。这种硫化胶的交联键通常为硫原子数较少的交联键,它们可对单硫键的热稳定性和多硫键的耐屈挠疲劳性进行折衷。

硫黄给予体,例如4,4'-二硫化二吗啡啉(DTDM)、秋兰姆和二硫代氨基甲酰次磺酰胺在高温下释放出硫。后两种硫黄给予体,即秋兰姆和二硫代氨基甲酰次磺酰胺还是非

常有效的促进剂。业已证实,这两种硫黄给予体都可在不添加硫黄的情况下硫化 NR。释放的硫导致硫原子数较少的热稳定交联键生成。

### 1.2 秋兰姆

高效秋兰姆无硫硫化体系产生的是热稳定的单硫键。单硫键是氧化锌与秋兰姆促进剂分解后产生的二硫代氨基甲酸盐基团反应生成的。结果是硫化胶单硫键与双硫键之比约为 85/15。秋兰姆由于焦烧时间短、硫化速度快,归入了超促进剂类。因此,它们常用作苯并噻唑次磺酰胺或 MBT 的助促进剂。次磺酰胺和 MBT 延迟了起硫,而且对硫化速度没有明显的影响。

### 1.3 秋兰姆和次磺酰胺/MBT

秋兰姆和次磺酰胺/MBT 并用改善了焦烧安全性,提高了硫化速度和交联密度,因此这种并用对橡胶配方人员来说是极其宝贵的手段。与任何一种单独使用的促进剂相比,TMTD 和次磺酰胺(或 MBT)并用具有以下优点:

(1) TMTD/次磺酰胺(或 MBT)与秋兰姆相比,改善了焦烧安全性;提高了耐屈挠性能和耐割口增长性能。

(2) TMTD/次磺酰胺(或 MBT)与次磺酰胺(或 MBT)相比,提高了硫黄效率和交联度;减少了交联键硫原子数;改善了热稳定性。

但是根据所用秋兰姆不同,这种并用体系用于在加工过程(如轮胎部件挤出)中要经受高强度热历程的 NR 和 SBR 胶料时,会使焦烧时间过短。

### 1.4 硫代氨基甲酰次磺酰胺

硫代氨基甲酰次磺酰胺解决了秋兰姆的焦烧问题。例如,N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰基-N-氧联二亚乙基次磺酰胺(OTOS)具有次磺酰胺的焦烧安全性和秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐的硫化效率。与苯并噻唑体系相比,硫代氨基甲酰次磺酰胺提高了热稳定

性,降低了生热和永久变形。和秋兰姆通过减少交联键硫原子数改善胶料性能一样,二硫代氨基甲酸盐基团通过有效利用硫改善了胶料性能。硫代氨基甲酰基部分的效率约比苯并噻唑对应物高 30%。但是老化前撕裂性能和屈挠疲劳性能比苯并噻唑次磺酰胺差,苯并噻唑次磺酰胺的硫黄利用率低,而且促进了较活泼的多硫键生成。

### 1.5 TBzTD/次磺酰胺

上述体系可提供独特的性能,但是,它们都需要折衷。大多数硫黄给予体都会产生有危害性的亚硝酸胺,而且效能也比不上秋兰姆或硫代氨基甲酰次磺酰胺。大多数秋兰姆也会产生有危害性的亚硝酸胺,而且即使与在轮胎工业中有效使用的延迟性促进剂一起使用也常常造成焦烧时间过短。硫代氨基甲酰次磺酰胺可提供性能、效率和加工安全性的最佳折衷平衡,但其工业化产品也会产生有危害性的亚硝酸胺。本文提出和讨论的体系针对某些配方目的应用时,对其它性能损害最小。TBzTD 是一种高相对分子质量的秋兰姆/硫黄给予体,它提高了焦烧安全性,而且与其它产生亚硝酸胺的体系相比,还提高了亚硝酸胺安全性。TBzTD 和 TBBS 并用不仅与前面所述的体系有类似的性能,而且还改善了亚硝酸胺安全性。这种并用是次磺酰胺/硫黄给予体体系的优异替代体系。

### 1.6 亚硝酸胺和促进剂

促进剂和硫黄给予体(如 TMTD,DTDM,OTOS 和 MBS)是以会生成有危害性亚硝酸胺的仲胺为基础的。在硫化过程中,这些促进剂释放出与亚硝基化剂反应生成亚硝酸胺的仲胺。伯胺也是促进剂中的常用组分,但它反应生成的产物不稳定,非常容易分解。表 2 列出了常用促进剂和硫化过程可能产生的对应胺。以高相对分子质量、低挥发性仲胺为基础的 TBzTD 不像相对分子质量较低的仲胺那么容易产生亚硝酸胺。

TBzTD 在硫化期间生成了二苄胺

表2 常用促进剂及其产生的胺

促进剂品种	涉及的胺		沸点/ °C
	伯	仲	
TMTD, TMTM		二甲胺	7.4
TBBS	叔丁胺		44
TETD		二甲胺	56
MBDS, MBS		吗啡啉	128
CBS	环己胺		135
TBTD		二丁胺	159
TBzTD		二苯胺	300*

注: \* 沸腾前分解。

(DBA)。DBA 挥发性极低, 沸点为 300 (沸腾前分解), 与亚硝基化剂反应性低。

## 2 试验

所用胶料采用两段法在约 1.3 L 的实验室密炼机中混炼。一段混炼时间为 3 ~ 5 min, 排胶温度为 135 ~ 140 °C; 二段混炼中加硫黄, 在 80 ~ 100 °C 的密炼机或实验室开炼机上进行。硫化仪试验按照 ASTM D2084 进行, 门尼焦烧按照 ASTM D1646 进行, 物理性能按照 ASTM D412 测试, 屈挠疲劳试验按照 ASTM D4482 进行。使用动态分光光度计测量粘弹性能。所有热老化试验都用热空气老化箱进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 NR 胶料中的 TBzTD 和 TMTD 无硫硫化体系

由 TBzTD、TMTD 或秋兰姆/次磺酰胺组成的无硫硫化体系具有秋兰姆给予硫黄的能力, 还具有秋兰姆和次磺酰胺的高效率(见表 3)。试验中使用了物质的量相等的促进剂, 但是在胶料 2 和 4 中使用次磺酰胺 TBBS 替代了一半给硫促进剂。虽然供交联用的硫减少了一半, 但胶料 2 和 4 的最大和最小转矩之差、定伸应力和拉伸强度却接近含有单独一种物质的量相等的 TBzTD 或 TMTD 胶料的 70%。如硫化仪曲线中几乎无返原所示, 秋兰姆无硫硫化体系热稳定性好, 交联键硫原子少。TBzTD 数据证实了秋

表3 NR 胶料\* 中的无硫硫化体系

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
TBzTD(相对分子质量 536)用量/份	3.40	1.70	0	0	3.40
TMTD(相对分子质量 240)用量/份	0	0	1.50	0.75	0
TBBS(相对分子质量 238)用量/份	0	0.75	0	0.75	0
促进剂的量 $\times 10^3$ / mol	6.3	0	0	0	0
硫黄的量 $\times 10^3$ / mol	6.3	3.2	6.3	3.1	6.3
硫化仪数据(166 °C)					
$t_{92}$ /min	2.0	2.8	1.3	3.0	2.0
$t_{50}$ /min	2.6	4.4	1.8	3.6	2.6
$t_{90}$ /min	5.5	9.6	4.0	7.0	5.4
$M$ /(dN·m)	7.8	5.9	9.5	7.2	8.0
45 min 后返原				无	返原
物理性能(硫化条件: 160 °C $\times$ 20 min)					
拉伸强度/MPa	15.5	11.6	19.1	13.3	15.4
300%定伸应力/ MPa	4.5	3.1	6.2	4.0	4.8
扯断伸长率/%	620	650	630	640	600
邵尔 A 型硬度/度	48	46	52	50	51

注: \* 配方组分: NR SMR CV60 100.0; 炭黑 N220 55.0; 芳烃油 7.0; 氧化锌 4.0; 硬脂酸 2.0; 防老剂 6PPD 2.5; 石蜡 1.0。

兰姆/次磺酰胺体系的效率。

### 3.2 TBzTD 与 TMTD 在 NR 胶料中作为助促进剂的对比

TBzTD(高相对分子质量)和 TMTD(低相对分子质量)作为 NR 胶料的助促进剂与 TBBS 进行了对比(见表 4~6)。鉴定项目有焦烧安全性、硫化时间和效率(在促进剂/硫黄的量相同条件下具有相等或较高的定伸应力)。对比硫化体系为 TBBS(1.25 份/ $5.3 \times 10^{-3}$  mol)和硫黄(1.75 份/ $5.5 \times 10^{-2}$  mol)。试验体系由物质的总量相近的促进剂(TBBS 1.0 份/ $4.2 \times 10^{-3}$  mol, 秋兰姆 0.25 或 0.50 份)和等量或较低量硫黄组成。

与对比体系相比, TBzTD/TBBS 体系(胶料 7 和 8)的焦烧时间延长或仅稍稍缩短( $< 0.2$  min), 而 TMTD(胶料 9 和 10)使焦烧时间缩短了 1.2 ~ 5.6 min。如图 1 和 2 所示, TBzTD 体系耐返原的优点也很显著。硫

表 4 TBzTD 与 TMD 作为 NR 胶料<sup>+</sup>中助促进剂的加工性能对比

项 目	配 方 编 号					
	6	7	8	9	10	11
TBBS(相对相对分子质量 238)用量/份	1.25	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TMTD(相对分子质量 240)用量/份	0	0	0	0.12	0.25	0.50
TBzTD(相对分子质量 536)用量/份	0	0.25	0.50	0	0	0
硫黄用量/份	1.75	1.75	1.50	1.75	1.50	1.50
促进剂的量 $\times 10^3$ /mol	5.3	4.7	5.1	4.7	5.2	6.3
硫黄的量 $\times 10^2$ /mol	5.5	5.5	4.8	5.5	4.8	4.9
门尼焦烧(132 )						
$t_3$ /min	14.9	15.9	14.7	13.7	11.8	9.3
硫化仪数据(160 )						
$t_{\infty}$ /min	3.2	3.2	2.9	3.0	2.6	2.1
$t_{50}$ /min	4.4	3.9	3.5	3.7	3.2	2.7
$t_{90}$ /min	5.5	4.4	3.9	4.4	3.6	3.0
$M$ /(dN·m)	34.6	35.0	34.2	34.4	35.3	37.2
45 min 后返原/(dN·m)	6.6	4.9	2.3	7.2	5.4	2.5
硫化仪数据(177 )						
$t_{\infty}$ /min	1.5	1.6	1.5	1.6	1.4	1.2
$t_{50}$ /min	2.2	2.0	1.8	1.9	1.7	1.5
$t_{90}$ /min	2.5	2.2	2.0	2.2	1.9	1.6
$M_L$ /(dN·m)	6.5	6.6	6.6	6.7	7.0	7.1
$M$ /(dN·m)	32.8	33.4	33.2	33.3	33.4	35.7
45 min 后返原/(dN·m)	9.2	7.7	4.6	10.5	8.7	5.4

注: \*NR 胶料基本配方同表 3。

表 5 TBzTD 与 TMD 作为 NR 胶料<sup>+</sup>中助促进剂的物理性能对比(硫化温度 177 )

物 理 性 能	配 方 编 号					
	6	7	8	9	10	11
硫化时间/min	5	4	4	4	4	4
老化前						
拉伸强度/MPa	25.4	24.8	27.7	25.6	27.5	27.6
300%定伸应力/MPa	10.3	10.1	11.4	10.6	11.1	12.0
扯断伸长率/%	590	540	580	550	610	560
邵尔 A 型硬度/度	64	62	63	62	63	64
撕裂强度(C 型裁刀)/(kN·m <sup>-1</sup> )	96	95	96	98	105	65
孟山都至损屈挠疲劳 (6 次试验平均)/万次	17.6	14.3	13.9	16.2	16.3	12.8
70 老化 14 d 后的性能变化						
拉伸强度/%	0	- 1	- 7	2	- 9	- 10
300%定伸应力/%	118	85	78	88	85	78
扯断伸长率/%	- 39	- 30	- 29	- 25	- 43	- 39
邵尔 A 型硬度/度	5	6	6	7	5	5
撕裂强度(C 型裁刀)/%	- 44	- 33	- 38	- 39	10	- 11
100 老化 3 d 后的性能变化						
拉伸强度/%	- 17	- 15	- 15	- 14	- 17	- 21
300%定伸应力/%	72	87	62	74	72	61
扯断伸长率/%	- 39	- 35	- 34	- 35	- 39	- 34
邵尔 A 型硬度/度	7	9	6	8	7	6
撕裂强度(C 型裁刀)/%	- 55	- 37	- 51	- 43	- 52	19
孟山都至损屈挠疲劳/%	- 52	- 18	- 11	- 37	- 42	- 36

注: \*NR 胶料基本配方及助促进剂品种和用量同表 4。

表 6 TBzTD 与 TMTD 作为 NR 胶料<sup>+</sup>中助促进剂的物理性能对比(硫化温度 160 )

物 理 性 能	配 方 编 号					
	6	7	8	9	10	11
硫化时间/ min	7	6	6	7	6	5
老化前						
拉伸强度/ MPa	27.2	29.4	29.5	28.2	27.5	26.9
300 %定伸应力/ MPa	13.3	14.9	15.6	13.4	13.3	15.6
扯断伸长率/ %	530	560	510	500	540	450
邵尔 A 型硬度/ 度	68	65	67	64	66	66
撕裂强度(C 型裁刀)/ (kN·m <sup>-1</sup> )	109	112	119	135	107	109
孟山都至损屈挠疲劳 (6 次试验平均)/ 万次	16.7	17.3	14.5	17.7	16.3	12.6
70 老化 14 d 后的性能变化						
拉伸强度/ %	2	- 10	- 11	- 8	1	- 4
300 %定伸应力/ %	93	45	34	45	47	31
扯断伸长率/ %	- 34	- 32	- 25	- 14	- 19	- 18
邵尔 A 型硬度/ 度	5	6	6	8	5	7
撕裂强度(C 型裁刀)/ %	- 37	- 5	- 47	- 38	- 13	- 50
100 老化 3 d 后的性能变化						
拉伸强度/ %	- 15	- 21	- 21	- 19	- 16	- 12
300 %定伸应力/ %	28	29	29	61	32	—
扯断伸长率/ %	- 38	- 45	- 31	- 34	- 39	- 36
邵尔 A 型硬度/ 度	6	6	6	7	5	5
撕裂强度/ %	- 44	- 52	- 47	- 49	- 48	- 47
孟山都至损屈挠疲劳/ %	- 65	- 55	- 52	- 62	- 46	- 56

注: \*NR 胶料基本配方及助促进剂品种和用量同表 4。

化速度遵循了类似的趋势: TMTD 体系比 TBzTD 体系快。秋兰姆/ 次磺酰胺体系的效率从胶料耐返原性和定伸应力的提高得到了证实。在用量较低或相等情况下, 秋兰姆体系的定伸应力分别与对比体系相当或较高。随着促进剂体系效率的提高和低碳原子数交联键的增多, 人们会认为胶料老化前的撕裂

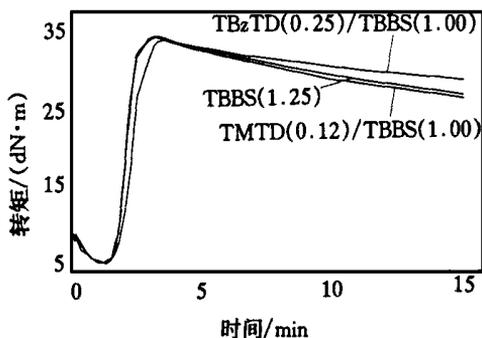


图 1 TBzTD 与 TMTD 作为助促进剂的对比(低用量)

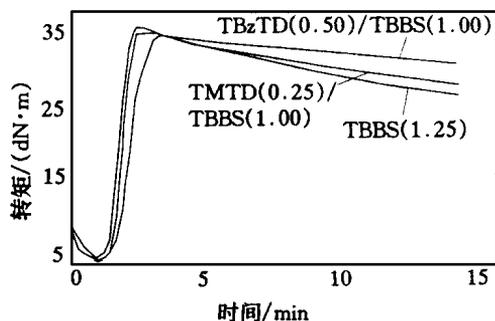


图 2 TBzTD 与 TMTD 作为助促进剂的对比(高用量)  
注同图 1

强度将降低。在采用上述体系时, 直到秋兰姆用量超过  $1.0 \times 10^{-3}$  mol (胶料 11), 撕裂强度和屈挠性能才受到影响。在 70 热空气老化箱中老化 14 d 以后, TBzTD 和 TMTD 体系的 300 %定伸应力保持率均优于对比胶料。在 100 下进行的老化试验, 条件过于苛刻, 难以说明这些体系的差别。

结果表明,在秋兰姆用量较低时( $< 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ),得到的是硫原子数有多有少的混合交联键,因而提供了宝贵的热稳定性和耐屈挠性俱佳的综合性能。由于硫黄量保持相对恒定,而返原性和定伸应力获得了改善,因此断定秋兰姆/次磺酰胺体系有效利用了硫黄生成硫原子数较少的交联键。使用TBzTD解决了TM TD的焦烧安全性和有危害的亚硝胺问题,同时还保持了低相对分子质量秋兰姆的物理性能。

### 3.3 TBzTD与DTDM作为NR载重轮胎胎面胶中硫黄给予体的对比

TBzTD(胶料14)与DTDM(胶料13)在NR载重轮胎胎面胶中作为硫黄给予体分别与TBBS并用进行了对比(见表7和8)。这两种半有效促进剂/硫黄赋予了载重轮胎胶料所需要的热稳定性和适当的耐老化前屈挠疲劳性能。还引用了次磺酰胺[TBBS(1.0份)/硫黄(2.0份)]作为参照基准。与DTDM相比,TBzTD的优点是它既能起促进剂的作用,又能起硫黄给予体的作用,而DTDM仅能起硫黄给予体的作用;在用量相等的情况下,TBzTD胶料的定伸应力较高,亚硝胺危害亦减轻。由于TBzTD有促进剂的作用,因此添加了防焦剂N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP,0.2份)来延长焦烧时间。

加工性能数据、老化前后物理性能和粘弹性能均显示出TBzTD体系较优(见表7和8)。TBzTD和DTDM的焦烧时间类似,但稍短于单用TBBS。正如对秋兰姆体系(TBzTD)所预料的那样,硫化速度明显加快了。与DTDM体系和单用TBBS相比,在硫黄用量相当的情况下,TBzTD体系胶料的定伸应力较高,75下 $\tan$ 较低,表明它生成的交联网络要紧密得多。使用0.5份TBzTD,老化前的撕裂强度也没有受到影响。由于交联网络比较紧密,因此TBzTD体系热老化后的物理性能保持率优于其它体系。与DTDM/TBBS体系相比,TBzTD/

表7 TBzTD与DTDM在NR载重轮胎胎面胶\*中加工性能的对比

项 目	配 方 编 号		
	12	13	14
TBBS 用量/份	1.00	1.00	1.00
CTP 用量/份	0.20	0	0.20
DTDM 用量/份	0	0.50	0
TBzTD 用量/份	0	0	0.50
硫黄用量/份	2.00	1.50	1.50
门尼焦烧(小转子,132)			
$t_3/\text{min}$	17.1	15.2	15.2
硫化仪数据(160)			
$t_{s2}/\text{min}$	3.8	3.5	3.0
$t_{50}/\text{min}$	5.5	5.1	3.8
$t_{90}/\text{min}$	7.6	6.7	5.0
$M/(\text{dN}\cdot\text{m})$	30.4	31.4	31.8
硫化仪数据(177)			
$t_{s2}/\text{min}$	1.8	1.7	1.5
$t_{50}/\text{min}$	2.6	2.5	2.0
$t_{90}/\text{min}$	3.4	3.0	2.3
$M/(\text{dN}\cdot\text{m})$	27.7	28.7	28.5

注: \*配方组分:NR SIR 10 100.0;炭黑 N220 42.0;白炭黑 12.0;芳烃油 6.5;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.5;防老剂 6PPD 2.5;增粘剂 3.0;石蜡 2.0。

TBBS体系胶料的热稳定性高,焦烧时间相当,定伸应力提高,而滞后降低。

### 3.4 提高性能的低用量TBzTD体系

人们对生成低硫原子数交联键的机理进行了广泛的研究。Layer等人早就论证了将苯并噻唑次磺酰胺与TM TD或OTBS并用的优点。这些非常有效的并用体系生成了硫原子数较少的交联键,从而得出热稳定性和定伸应力较高的胶料。氧化锌与秋兰姆反应生成交联用的硫黄,导致了交联键上硫原子数较少的硫化。硫代氨基甲酸次磺酰胺可得出类似的物理性能,据认为它与TM TD可发生类似的反应,因为次磺酰胺分解后产生了二硫代氨基甲酸盐基团。

例如,当使用当量的二硫代氨基甲酸盐基团时(1 mol TM TD = 2 mol OTBS),OTBS(无硫黄)体系将硫化NR并得到与TM TD无硫体系类似的定伸应力和硫化仪转矩。添加苯并噻唑次磺酰胺提高了二硫代氨基甲酸盐硫黄给予基团的效率。不添加苯并噻唑次

表 8 TBzTD 与 DTDM 在 NR 载重轮胎胎面胶<sup>\*</sup>中物理性能的对比

项 目	配 方 编 号		
	12	13	14
TBBS 用量/份	1.00	1.00	1.00
CTP 用量/份	0.20	0	0.20
DTDM 用量/份	0	0.50	0
TBzTD 用量/份	0	0	0.50
硫黄用量/份	2.00	1.50	1.50
物理性能(硫化条件:160 ×20 min)			
老化前			
拉伸强度/MPa	23.9	25.1	25.8
300%定伸应力/ MPa	9.3	9.9	12.2
扯断伸长率/%	580	570	550
邵尔 A 型硬度/度	62	63	62
撕裂强度(C 型裁刀)/ (kN·m <sup>-1</sup> )	89.3	78.8	94.5
100 老化 3 d 后的性能变化			
拉伸强度/%	- 26	- 41	- 26
300%定伸应力/%	49	42	20
扯断伸长率/%	- 36	- 37	- 29
邵尔 A 型硬度/度	7	4	4
撕裂强度(C 型裁刀)/%	- 59	- 53	- 67
物理性能(硫化条件:177 ×10 min)			
老化前			
拉伸强度/MPa	20.9	23.3	24.3
300%定伸应力/ MPa	7.8	8.4	10.7
扯断伸长率/%	590	590	560
邵尔 A 型硬度/度	60	60	59
撕裂强度(C 型裁刀)/ (kN·m <sup>-1</sup> )	73.5	68.3	47.3
100 老化 3 d 后的性能变化			
拉伸强度/%	- 7	- 14	- 18
300%定伸应力/%	97	82	41
扯断伸长率/%	- 37	- 36	- 30
邵尔 A 型硬度/度	10	10	11
撕裂强度(C 型裁刀)/%	- 43	- 44	- 19
粘弹性能(10 Hz, 1%应变, 硫化条件:160 ×20 min)			
G ×10 <sup>7</sup>	2.78	2.91	3.01
G ×10 <sup>7</sup>	0.41	0.42	0.38
tan (75°)	0.148	0.145	0.127

注: \*NR 胶料基本配方同表 7。

磺酰胺,部分二硫代氨基甲酸盐基团必须起促进剂的作用,而且不能充当硫黄给予体。因此,苯并噻唑次磺酰胺可提供更多的二硫代氨基甲酸盐基团起硫黄给予体的作用。

Layer 声称,生成一个单硫键需要 4 个二硫代氨基甲酰基团,而同时使用另一个分子通过去掉氢原子产生在胶料中交联所需要的位置。

根据文献和使用性能数据提出了图 3 所示的 TBzTD/TBBS 促进剂体系的机理。使用性能数据和 Layer 的工作表明,用物质的量相近或较小的秋兰姆促进剂部分替代 TBBS 提高了交联效率。据说,这些体系提供的全面性能的改善是通过一组硫化途径获得的。图 3 的机理描绘了推测的组配。TBzTD 可与氧化锌反应,生成将产生硫原子数较少的交联键的多硫化物,或与氧化锌和 TBBS 的苯并噻唑部分反应。后者通过使更多的二硫代氨基甲酸盐基团起硫黄给予体的作用而使 TBzTD 的效率在理论上提高一倍。次磺酰胺与低用量秋兰姆/次磺酰胺并用(秋兰姆用量  $< 1.0 \times 10^{-3}$  mol)的撕裂强度和屈挠疲劳类似,表明生成的是硫原子数较多的交联键。第 3 种途径,即普通次磺酰胺硫化说明了硫原子数较多的交联键的生成。

#### 4 结论

TBzTD(0.25 ~ 0.50 份)/TBBS(1.0 ~ 1.2 份)体系为要求焦烧时间长、硫化效率高、无亚硝胺危险的用途提供了强有力的手段。虽然相对分子质量较低的秋兰姆/次磺酰胺体系的优点已成为共识,但这些体系需要在焦烧安全性和生成有危害的亚硝胺方面做出折衷。TBzTD 的高相对分子质量和用于制造这种分子用的胺所得到的促进剂性能是低相对分子质量的秋兰姆无法比拟的。

在次磺酰胺硫化体系中添加低用量( $< 0.5$  份)的 TBzTD 提高了硫化体系的效率,而不会显著影响屈挠性能。TBzTD 和大多数秋兰姆一样,既起硫黄给予体的作用,又起促进剂的作用。TBzTD 与氧化锌反应,释放出硫黄,生成低硫原子数、热稳定的交联键。与次磺酰胺并用,秋兰姆的效率大幅度提高。

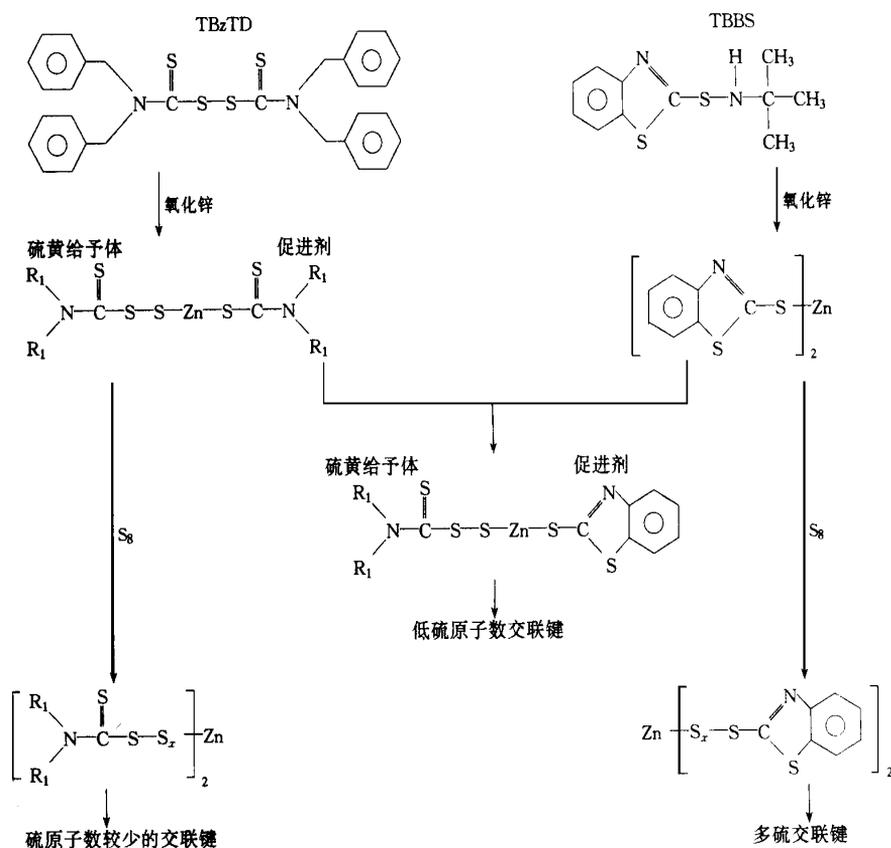


图3 TBzTD和TBBS硫化机理

这样便可以降低秋兰姆的用量,从而提高焦烧安全性。TBzTD的使用性能类似于相对分子质量较低的秋兰姆和其它硫黄给予体,但不会降低焦烧安全性和增加产生亚硝胺的危险。TBzTD/次磺酰胺体系用于要求热稳

定性、低滞后和中等耐屈挠的轮胎部件特别有效。载重轮胎胎面、胎面基部和三角胶均适于采用该体系。

译自美国“Rubber World”,214[3],  
33~52(1996)

## 年产5000t钢丝帘线项目 在荣成破土动工

国家级项目——年产5000t钢丝帘线土建工程奠基仪式于1998年2月8日在山东成山橡胶集团钢丝帘线基地举行。该项目由成山集团所属企业荣成橡胶厂负责实施,项目实施以后将引进国外先进技术和世界一流的生产设备生产子午线轮胎用钢丝帘线。

该项目计划分三期进行。第一期工程年产钢丝帘线5000t,总投资1.979亿元,土

建工程将于1998年年底结束,1999年进入技术、装备的引进和安装调试阶段。2000年交付使用,可实现销售收入1.45亿元、利税6380万元、利润4900万元。

三期工程全部结束以后,可形成年产钢丝帘线2万t的生产规模,除可以满足成山集团子午线轮胎的生产需求外,还可供其它子午线轮胎生产企业。届时可达到销售收入8亿元、利税3亿元。

(成山报社 王茂生供稿)