

促进剂TBBS在胶料中的分散性研究

董文武¹, 王延栋²

(1. 双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245; 2. 中国橡胶工业协会, 北京 100107)

摘要: 研究促进剂TBBS粒径分布对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 促进剂TBBS粒径分布对胶料门尼粘度、门尼焦烧时间、硫化速度及导热性能的影响较小; 粒径分布因数最大的促进剂TBBS在胶料中的分散性最好, 硫化胶的拉伸性能、耐热性能和耐磨性能最佳, 回弹值最大, 生热最低, 60℃时的损耗因子最小。

关键词: 促进剂TBBS; 分散性; 粒径分布; 胶料性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)09-0546-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.09.0546



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

促进剂TBBS的化学名称是N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺, 工业品为白色或淡黄色粉末或粒状, 熔点高于104℃, 相对密度为1.26~1.32, 易溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮和乙醇, 溶于汽油, 不溶于水、稀酸和稀碱溶液, 适用于天然橡胶(NR)、丁苯橡胶、顺丁橡胶及其混合物, 具有硫化速度快、模量高的优点, 目前广泛用于子午线轮胎的生产^[1-2]。促进剂TBBS的合成技术相对成熟, 国内生产企业较多, 但随着国内促进剂TBBS生产技术的不断改进和市场需求的变化, 尤其是国际市场竞争日益加剧, 对该产品的质量及其标准均提出了更高的要求, 特别是轮胎企业对促进剂TBBS的分散性更加关注^[3-4]。通过调研发现, 目前促进剂TBBS在理化性能指标上比较接近, 但国内各生产厂家的产品粒径分布差异较大, 主要原因在于生产厂家只重视控制纯度、初熔点等关键指标, 对粒径及其分布关注甚少。因此结合国内外轮胎客户关注的热点, 对促进剂TBBS的分散性进行研究具有重要意义。

目前测定促进剂TBBS的粒径主要有过筛法和激光衍射法。过筛法是一种很粗略的试验方法, 其数据误差大, 不能真实表征粒径大小。激光粒度分析仪是利用光散射/衍射原理进行粉体粒度分析的测试设备, 是先进的激光技术与计算机

技术有机结合的高新技术结晶, 具有测试速度快、精度高、重复性好和操作简单等优点^[5-7], 因此在无机物材料、炭黑、氧化锌等粉体(尤其是粒径在45μm以下)的分析和测试方面得到了广泛应用^[8-10]。

本工作选取国内4家不同生产企业的促进剂TBBS, 利用激光衍射法测定促进剂TBBS的理化性能和粒径分布, 研究促进剂TBBS粒径分布对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国产品; 炭黑N234, 江西永东炭黑有限公司产品; 1[#]—4[#]促进剂TBBS, 中国橡胶工业协会提供。

1.2 配方

基本配方: NR 100, 炭黑N234 40, 氧化锌 4, 防老剂4020 2, 防老剂RD 2, 硫黄 2, 促进剂TBBS(变产地) 1.8, 其他 1。

配方A—D中分别采用1[#]—4[#]促进剂TBBS。

1.3 主要设备和仪器

5 L小型密炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; QLB-D型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; MDR2000型硫化仪和MV2000型门尼粘度计, 美国阿尔法科技有限公司产品; LX-A型硬度计, 上海化工机械四厂产品; H10 KS型电子拉力机, 英国Hounsfield公司产品; 101A-1型烘箱, 上海实验仪器厂有限公司产品; MS2000型激光粒度

作者简介: 董文武(1975—), 男, 上海人, 双钱集团上海轮胎研究所有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事实验室管理及研发工作。

E-mail: dongwenwu@shhuayi.com

分析仪,英国马尔文仪器有限公司产品;ARGES2型旋转流变仪,美国TA科技有限公司产品;LAT100型磨损试验机,荷兰VMI公司产品;Z5109型橡胶回弹仪,德国Zwick科技有限公司产品;RHU-2000N型橡胶压缩生热试验机,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司产品;3230型动态机械分析(DMA)仪,美国BOSE科技有限公司产品;LFA476型激光导热仪,德国耐驰科学仪器公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用2段混炼工艺,混炼均在密炼机中进行。一段混炼加料顺序为:NR→炭黑→氧化锌等小料→排胶;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、防老剂、促进剂TBBS→排胶,下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×30 min。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度和门尼焦烧时间按照GB/T 1232.1—2016进行测试,硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试。

(2) 邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,采用哑铃状 I 型试样;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样。

(3) DIN磨损量按照ISO 23233:2016进行测试;压缩生热按照GB/T 1687.3—2016进行测试;回弹值按照ISO 4662:2017进行测试;DMA分析按照GB/T 9870.1—2006进行;导热性能按照GB/T 35807—2018进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

4种促进剂TBBS的理化性能如表1所示。
从表1可以看出:2[#]促进剂TBBS的游离胺含量

项 目	实测值				指标 ¹⁾
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
游离胺含量/%	0.38	0.19	0.26	0.22	≤0.50
纯度/%	97.1	98.1	97.9	97.2	≥96.0
初熔点/℃	107.2	106.1	106.0	107.5	≥102.0
灰分质量分数/%	0.17	0.10	0.17	0.23	≤0.30

注:1) T/CRIA 25002—2021。

最小;4种促进剂TBBS的纯度接近,理化性能均符合指标要求。

2.2 粒径分布

采用激光粒度分析仪,干法进样测定4种促进剂TBBS的粒径分布,结果如表2和图1所示。 D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 分别表示试样的激光粒度分布累计体积分数达到10%,50%和90%时所对应的粒径;分布因数(R)表征颗粒的对称分布性, $R=(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 。

项 目	促进剂TBBS			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$D_{10}/\mu\text{m}$	3.12	5.51	4.57	5.02
$D_{50}/\mu\text{m}$	12.35	14.72	14.13	13.37
$D_{90}/\mu\text{m}$	49.07	92.36	48.52	39.15
R	3.72	5.90	3.11	2.55

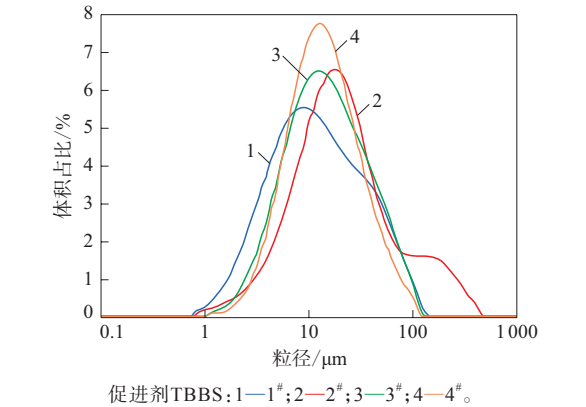


图1 4种促进剂TBBS的粒径分布
从表2和图1可以看出:4种促进剂TBBS的平均粒径相近;2[#]促进剂TBBS的粒径分布最宽,4[#]促进剂TBBS的粒径分布最窄,3[#]和4[#]促进剂TBBS的粒径属于窄分布。

2.3 胶料分散性

采用旋转流变仪测定胶料分散性,以分散指数表征胶料分散性,其值越大,胶料分散性越好。

配方A—D胶料的分散指数分别为0.214, 0.257, 0.195和0.162,其中配方B胶料的分散指数最大,这表明粒径分布宽的2[#]促进剂TBBS更容易均匀分散在硫黄表面,且可避免局部过度聚集;配方C和D胶料的分散指数明显偏低,这主要是受粒径分布窄的3[#]和4[#]促进剂TBBS的影响,使促进剂TBBS在胶料表面容易产生聚集现象,从而使混炼胶的相容性变差。

2.4 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性				
项 目	配方编号			
	A	B	C	D
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	53	52	53	53
门尼焦烧时间(127℃)/min				
t_5	14.3	14.9	13.8	14.1
t_{35}	17.2	17.4	16.5	16.7
硫化仪数据(150℃)				
F_L /(dN·m)	3.11	3.08	3.10	3.16
F_{max} /(dN·m)	22.36	21.73	21.93	21.62
t_{10} /min	3.38	3.14	3.32	3.24
t_{50} /min	4.54	4.26	4.42	4.40
t_{70} /min	5.11	4.80	4.97	4.93
t_{90} /min	7.08	6.92	7.52	6.97

从表3可以看出,4种配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化速度无明显差异,表明促进剂TBBS的粒径及其分布对胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化速度影响较小。

2.5 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,在4种配方胶料中,配方B胶料老化前后的拉伸强度和拉断伸长率最大,这主要是由于配方B胶料使用了粒径分布更宽的2[#]促进剂TBBS,粒径分布宽有利于胶料分散,胶料分散性好则有利于提高交联密度,从而获得更优异的拉伸性能。

2.6 耐磨和生热性能

胶料的耐磨和生热性能如表5所示,tanδ为损耗因子。

从表5可以看出,在4种配方胶料中,配方B胶料的耐磨性能最好,压缩生热最低,回弹值最大,60℃时tanδ最小。分析认为,配方B胶料使用了粒径分布更宽的2[#]促进剂TBBS,粒径分布宽有利于促进剂TBBS粒子分散,使胶料获得更好的分散性,从而提高胶料的耐磨性能和弹性、降低生热,这与胶料分散性测定结果相吻合。

2.7 高温拉伸和导热性能

胶料的高温(100℃)拉伸和导热性能见表6。

从表6可以看出,在4种配方胶料中,配方B胶料的高温拉伸性能最好。这主要是由于配方B胶料使用了粒径分布更宽的2[#]促进剂TBBS,粒径分

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
邵尔A型硬度/度	56	57	57	58
50%定伸应力/MPa	1.15	1.16	1.13	1.16
300%定伸应力/MPa	11.39	12.13	11.68	11.81
300%定伸应力/ 50%定伸应力	9.90	10.46	10.34	10.18
拉伸强度/MPa	31.30	33.21	31.50	32.04
拉断伸长率/%	542	572	556	556
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68	64	65	69
100℃×24h老化后				
邵尔A型硬度/度	60	60	60	60
50%定伸应力/MPa	1.31	1.33	1.28	1.24
300%定伸应力/MPa	13.69	13.93	13.60	13.23
300%定伸应力/ 50%定伸应力	10.45	10.47	10.63	10.67
拉伸强度/MPa	30.04	31.73	30.47	30.02
拉断伸长率/%	508	544	520	532
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	61	61	67

表5 胶料的耐磨和生热性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
VMI磨耗量/cm ³	0.258	0.232	0.264	0.283
DIN磨耗量/mg	111	108	118	125
压缩温升/℃	19.5	18.1	20.2	21.8
回弹值(60℃)/%	68.7	69.2	67.6	68.1
60℃时tanδ	0.083	0.078	0.086	0.091

表6 胶料的高温拉伸和导热性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
拉伸强度/MPa	18.65	21.94	20.38	20.59
拉断伸长率/%	531	605	571	587
导热因数(80℃)	0.262	0.277	0.273	0.266

布宽有利于胶料分散,从而提高交联密度,使耐热性能更加优异。4种配方胶料的导热性能相差不大,导热性能是由胶料界面中的导电离子所决定,促进剂TBBS的粒径分布对其影响不大,数据波动在允许范围内。

3 结论

利用激光衍射法测定的促进剂TBBS粒径分布及其分布因数能较好地表征促进剂TBBS的分散性,该分散性与胶料的加工性能和物理性能密切相关。通过增大促进剂TBBS的分布因数,能有效减少胶料中促进剂TBBS的喷霜现象,并提升半成品和轮胎质量,起到降低能耗、节约生产成本、

提高经济效益的作用。

参考文献:

- [1] 中国橡胶工业协会. 橡胶硫化促进剂TBBS: T/CRIA 25002—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1–6.
- [2] 许春华. 环保型橡胶促进剂NS的现状和发展[J]. 中国橡胶, 2003, 19(18): 3–6.
- [3] 徐万平, 邓凤霞, 张征林, 等. 硫化促进剂NS的合成研究[J]. 精细化工, 2000, 17(5): 277–279.
- [4] 张天永, 杨坤龙, 崔现宝, 等. 橡胶促进剂NS的绿色合成工艺与应用研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 876–885.
- [5] 李海燕, 董彩玉, 范山鹰. 硫化胶中促进剂NS的定性检测[J]. 橡胶工业, 2016, 63(8): 502–505.
- [6] 李文凯, 吴玉新, 黄志民, 等. 激光粒度分析和筛分法测粒径分布的比较[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(5): 10–13.
- [7] 全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会. 粒度分布激光衍射法第1部分: 通则: GB/T 19077. 1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–32.
- [8] 陈建军, 薛彬彬, 倪海超, 等. 环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2021, 41(11): 693–697.
- [9] 吴纯, 闫永思, 王昱程, 等. 具有抗菌活性的氧化锌/环氧树脂基纳米复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(3): 25–29.
- [10] 李刚臣. 炭黑和氧化锌在轮胎橡胶中分散方法的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.

收稿日期: 2022-03-28

Study on Dispersion of Accelerator TBBS in Compounds

DONG Wenwu¹, WANG Yandong²

(1. Double Coin Group Shanghai Tire Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China; 2. China Rubber Industry Association, Beijing 100107, China)

Abstract: The effect of particle size distribution of accelerator TBBS on the properties of tread compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that the particle size distribution of accelerator TBBS had little effect on the Mooney viscosity, Mooney scorch time, vulcanization speed and thermal conductivity of the compound. The accelerator TBBS with the largest factor index of particle size distribution had the best dispersion in the compound, and the corresponding vulcanizates had the best tensile properties, heat resistance and wear resistance, the largest rebound value, the lowest heat build-up and the smallest loss factor at 60 °C.

Key words: accelerator TBBS; dispersion; particle size distribution; compound property

低锌橡胶硫化活性剂为橡胶轮胎业减锌

减锌一直是困扰橡胶轮胎行业的难题。科迈特新材料有限公司(简称科迈特)研发的新型微纳态、超分散、低锌橡胶硫化活性剂生产工艺,为橡胶轮胎行业提供了一种解决方案,入选了《石化绿色工艺名录(2021年版)》。

“该氧化锌生产工艺属于‘液态连续相’,不仅解决了传统的固相研磨工艺中氧化锌分散不均匀的问题,而且打破了以往固相工艺在万吨级上规模装置的可操作限制。”科迈特研发负责人介绍。

据悉,该工艺以基于独创的种子沉积法和原位反应专利技术、创造性地使用超声波和浆料喷射组合实用新型专利技术,制备了新型微纳态、超分散、低锌橡胶硫化活性剂。与传统活性剂“间接法氧化锌”相比,该产品由于特殊的配位聚合体大

分子插层包覆结构,能明显改善与橡胶的相容性,更有利于其在胶料中的分散。此外,该工艺在等量替代传统氧化锌时,锌用量显著减小,降低了橡胶综合加工成本。

与市场中的混配类、无机钙锌的低锌活性氧化锌相比,该款产品自身分散性高,活性成分氧化锌纳米粒子无团聚,以及其有机配位载体本身就是橡胶的润滑剂优势,与橡胶的相容性很高,从而实现了在橡胶混炼胶中高效分散。

目前,该公司已建成年产6万t的微纳米低锌橡胶硫化活性剂工业生产装置。同时,其整套生产工艺达到了绿色环保、可持续发展的要求,符合“双碳”目标。该工艺通过回收工业固体废弃物,减少了由于固体废弃物堆放导致的碳泄漏。

(摘自《中国化工报》,2022-07-11)