

使用四苄基二硫化秋兰姆提高白炭黑胶料的硫化速度

R. N. Datta

(Flexsys 公司 美国)

摘要 研究表明,与四甲基二硫化秋兰姆不同,四苄基二硫化秋兰姆可以提高硫化效率和硫化速度,而且不影响胶料加工性能和硫化胶动态性能。减小典型绿色轮胎胶料中 TESPT 的添加量,添加丁二酸酐、马来酸酐等酸酐可抵消对粘度的不利影响。

中图分类号: TQ330.38*5 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2005)01-0032-08

在考虑采用白炭黑技术时(例如米其林的绿色轮胎),不可避免地要使用双(三乙氧基硅基丙基)四硫化物(TESPT)。硅烷化反应起着重要的作用,它在加工性能、补强、偶联和使用性能等方面带来了诸多好处。通过 TESPT 的一个乙氧基与白炭黑中离析和/或原生的硅醇基反应而发生硅烷化反应,随后是未反应的乙氧基反应,尽管速度较慢,但还是将邻近的 TESPT 分子交联起来,形成硅烷键。体系中仍有一半四硫化物,它能够与烯烃弹性体发生热反应。整个过程与温度和时间有关,需要进行非常有效的控制。

应用白炭黑技术有许多优点,但其主要缺点是硫化速度下降,因此影响了生产效率。采用白炭黑技术的另一个关键是控制混炼过程中白炭黑与硅烷之间的反应。

研究了在典型的绿色轮胎胶料中采用安全的胺类秋兰姆,如四苄基二硫化秋兰姆(TBzTD)。将它与普通秋兰姆,如四甲基二硫化秋兰姆(TMTD)进行了对比,以弄清它们之间反应性的差异。最后,试图优化 TESPT 的用量,以获得最优性价比。发现使用酸酐可降低胶料粘度。

1 实验

表 1 示出了胶料配方。基本胶料在 Werner & Pfleider 密炼机中混炼(密炼机容积 5.0 L,填充因数 0.7,预热温度 50 °C,转子转速 30 r · min⁻¹,混炼时间 6 min)。硫化剂在 Schwa-

表 1 胶料配方

组 分	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
偶联剂(TESPT)	6.7	6.7	6.7	5.4	5.4	5.4
马来酸酐(MA)	0	0	0	0	0	1
促进剂 Perkacit TMTD	0	0	0.2	0	0	0
促进剂 Perkacit TBzTD	0	0.2	0	0	0.2	0.2

注 配方其它组分为 SBR Buna VSL50-25-1 103.13, BR Buna CB 10 25,白炭黑 KS 408 gr 80,芳烃油 8,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 6PPD 2,蜡 PEG 4000 3.2,促进剂 Santocure TBBS 1.7,促进剂 Perkacit DPG 2,硫黄 1.5。

benthan Polymix 150 L 两辊开炼机上添加(两辊开炼机速比为 1:1.2,辊温为 50~70 °C,混炼时间为 10 min)。

混炼具体步骤如下。

一段 SBR + BR $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 1/2 白炭黑及硅烷 $\xrightarrow{1 \text{ min}}$

另 1/2 白炭黑、油及其余部分 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 排料。
起始温度为 30 °C,冷却至 90 °C。

二段:一段混炼胶,转子转速为 114 r · min⁻¹,至温度达到 125 °C,转子转速降至 72 r · min⁻¹,升压砣,使显示器温度处于 130~135 °C,保持 5 min。探针温度应达到 150~155 °C。

终段:最后在两辊开炼机上按 ASTM 标准程序混入硫化剂。

用埃迩法科技公司生产的 RPA 型硫化仪测定硫化特性。 ΔM 为最大扭矩(M_H)与最小扭矩(M_L)的差。焦烧时间(t_{s2})为达到比 M_L 高两个单位所用的时间,正硫化时间 t_{90} 或 t_{95} 为达到 90%

或 95% ΔM 所用的时间。门尼粘度 ML(1+4) 和门尼焦烧用埃迩法科技公司生产的门尼粘度计测量。胶片和试样用压模法在 Fontyne TP-400 硫化机上根据各表所示的时间硫化制成。

胶料拉伸应力-应变性能按照 ISO 37 测定, 撕裂性能按照 ISO 34/1 测定, DIN 磨耗性能按照 ISO 4649 测定, 压缩永久变形和硬度分别按照 ISO 815/91 和 ISO 48 测定。试样老化在 100 °C 通风的老化箱中进行了 3 d (ISO 188)。使用固特里奇屈挠计测量动态负荷下的生热和永久变形 (负荷 11 kg, 冲程 0.045 cm, 频率 30 Hz, 起始温度 100 °C, 试验时间 1 h, ISO 4666/3: 1982)。

在应变 1%、频率 15 Hz 和温度 60 °C 下用 Metravib Visco 分析仪 (VA2000) 进行动态力学分析。用动态力学分析仪测量储存模量 (E')、损耗模量 (E'') 和损耗因子 ($\tan\delta$)。

在一台独立的 Inova-400MHz (Varian) 型 L700 分光仪上进行 $^1\text{H-NMR}$ 测量, 以 TMS 为参考基准。

所有溶液制备都在氘代氯仿中进行, 分析在环境温度下进行。偶而也在 75 °C 甲苯中测量。120 °C 高温下的测量在氘代四氯化乙烷中进行。

采用原样品或由 HPLC 分离各组分后的样品进行 LC-MS (液相色谱-质谱) 分析。HPLC 和 MS 的条件汇总如下。

(1) HPLC 说明

- 防护柱: 反相装柱;
- 柱 Zorbax Rx-C-18 250 × 4.6 mm ID, 膜厚为 5 μm ;
- 游离相: 体积比为 95/5 的乙腈/水, 经过滤和除气;
- 流速 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- 温度 环境温度;
- 注射量 10 mL;
- 测定 紫外 254 nm。

(2) LC-MS 说明

- 仪器: 平台-II 四极励磁微质谱仪;
- 离子化: 气体电离检定法, 正/负;
- 载体溶剂: 甲醇;
- 流速 35 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;

- 注射量 10 mL;
- 扫描范围 200 ~ 1 500 Da;
- 毛细管电压 3.5 kV;
- 高压透镜 0.5 V;
- 撇渣器 5 V;
- 锥电压 10V/30V/60V;
- 源温度 60 °C;
- 倍增器 $\times 650$ 。

在正极 ESI 中, 各组分将产生 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 加成物, 因此可以预料 m/z 值为 $T + 1$ 。

以各个初始原材料空白溶液为参比溶液, 测量所有样品溶液的 $^1\text{H-NMR}$ 化学变化。

将峰面积积分获得强度比, 其与样品特定分量成正比。将 TESPT/二硫化秋兰姆的信号比与原材料的输入摩尔比进行了比较。

在第 1 系列试验中, 将 240 mg (1.0 mmol) TMTD 和 544 mg (1.0 mmol) TBzTD 分别溶入 3 mL 的氘代氯仿中, 然后加入 539 mg (1.0 mmol) TESPT。将此标准溶液在环境温度下监测一定时间。

在第 2 系列试验中, 取与 TESPT 质量比分别为 0.2: 6.7 的 TMTD 和 TBzTD, 在 85 °C 下加热 60 min。在加热过程中, 两种二硫化秋兰姆 (TMTD 熔点约为 150 °C, TBzTD 熔点约为 130 °C) 与液态 TESPT 的混合液均变为清澈的液体。除 $^1\text{H-NMR}$ 以外, 这些样品还采用 FI-MS 进行了分析。

这些混合液还分别在 170 °C 下加热了 15 和 60 min。

在第 3 系列试验中, 以甲苯为溶剂, 在 90 °C 下制备摩尔比为 1: 2 的 TMTD 或 TBzTD 与 TESPT 的混合液。用 $^1\text{H-NMR}$ 监测这些清澈的溶液一定时间, 当冷却至环境温度时, 最终溶液在储存中出现大量固体。通过过滤和干燥将固体 TMTD 从溶液中分离出来。

在最后一系列试验中, 在 75 °C 下制备 TMTD 或 TBzTD 与 TESPT 摩尔比为 10: 1 的混合液, 证明了在环境温度下二硫化秋兰姆在甲苯中的溶解度很小。在室温下过滤, 可以分离出 75% 以上加入的二硫化秋兰姆, 在冷却至 10 °C 6 d 后重复上述操作。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析溶剂蒸发后获得的固体

“ A ”和液体“ B ”。

最后,在 120 °C 下制备和测量 TMTD 与 TESPT 和 TBzTD 与 TESPT(1: 7)在质量分数为 0.25 的氘代二氯甲烷中的混合液,转化在 60 min 后发生,定时进行光谱测量以计算转化率。用 DSC(Mettler Toledo Stare System,加热速度为 3 °C · min⁻¹)测量 TMTD 和 TBzTD 与 TESPT 衍生的加成物的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 秋兰姆类促进剂 TBzTD 与 TMTD 对典型绿色轮胎胶料的影响

为了提高硫化效率,在典型绿色轮胎胶料中使用了秋兰姆类促进剂(例如 TMTD 或 TBzTD,见表 1)。

TMTD 和 TBzTD 一般用量相同。考虑到 TMTD 或 TBzTD 的量较小(毫摩尔数),将 TMTD 的用量比 TBzTD 提高约 1 倍,以提供比 TBzTD 更高的硫化效率。优化了 TESPT 用量,表 1 示出了选择的用量。研究 TBzTD 对胶料 4 的影响发现,它至少可以获得与对比胶料 1 相同的性能。这一配方可使胶料成本显著降低。表 2 示出了胶料门尼粘度及 170 °C 硫化数据。根据此数据可以看出,TBzTD 缩短了硫化时间(t_{90} 和 t_{95}),而对焦烧没有重大影响(胶料 1 与胶料 2 相比)。与之不同,TMTD 的行为出人意料(胶料 1 的数据与胶料 3 相比)。

表 2 胶料门尼粘度及 170 °C 硫化数据

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
门尼粘度						
[MI(1+4)100 °C]	72	72	72	78	78	70
硫化仪数据						
$\Delta M/(N \cdot m)$	2.26	2.26	2.22	2.22	2.19	2.20
t_{32}/min	1.10	1.00	1.00	0.75	0.75	0.85
t_{90}/min	9.2	6.3	8.1	8.1	4.9	5.2
t_{95}/min	12.1	8.5	11.0	11.2	6.4	6.9

图 1 示出了胶料 170 °C 下的硫化曲线。图 2 通过 121 °C 下的门尼焦烧曲线对比了焦烧数据。这些数据清楚地表明,就对硫化特性的影响而言,TBzTD 的效率要比 TMTD 高得多。这一现象说明 TBzTD 和 TESPT 与 TMTD 和 TESPT 之间

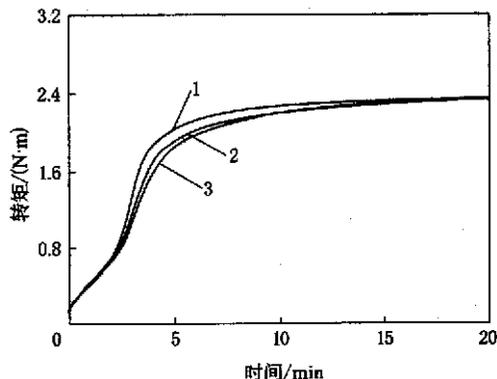


图 1 170 °C 下的硫化仪曲线

1—对比 2—TMTD 3—TBzTD。

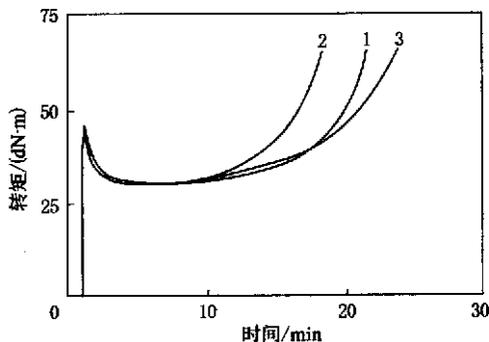


图 2 121 °C 下的门尼焦烧曲线

注同图 1。

存在着化学上的差异。减小 TESPT 用量(胶料配方 4)的负面影响包括胶料粘度增大(见表 2),这就需要增加混炼段数来获得相同的粘度。添加酸酐,如马来酸酐(MA)弥补了对粘度的不利影响。但是粘度下降的机理目前尚不清楚,还需要进一步研究。

在 170 °C 下硫化至 t_{95} 的硫化胶性能示于表 3。老化试验和使用条件下获得的结果表明,使用 TBzTD 减小了硬度变化。含 TBzTD 胶料的硬度变化为 4 度,而对比胶料和含 TMTD 胶料(胶料 1 和 3)的硬度变化分别为 6 和 7 度。这些变化在定伸应力变化或定伸应力稳定性数据中也得到了反映(见图 3)。

随着 TESPT 用量减小(胶料 4),除了加工性能方面的缺点以外,硫化胶物理性能也受到负面影响(低定伸应力和耐磨性能)。在胶料 4 中加入 TBzTD(胶料 5)负面影响得到弥补,硫化胶物理性能接近对比胶料(胶料 1),而且胶料硫化特性获得改善。添加马来酸酐(胶料 6)改善了加工

性能(粘度)。

表 4 示出了胶料的生热数据。令人瞩目的是 TMTD 对生热性没有任何作用,而 TBzTD 在所有体系,包括 TESPT 减量体系(胶料 2,5 和 6)中均有积极作用。这一结果证实了 TMTD 未以寻常方式参与到硅烷/白炭黑体系中。当对比粘弹性能时(见表 5),就可以更加明了其详细情况。

表 3 硫化胶物理性能

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
硬度(IRHD)/度	79	79	78	78	78	78
100%定伸应力/MPa	3.0	3.0	3.0	2.7	2.8	2.9
300%定伸应力/MPa	11.9	11.8	11.6	10.5	11.1	11.2
拉断伸长率/%	380	400	370	410	430	420
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	57	50	50	55	55
磨耗量/mm ³	130	110	120	135	120	120
压缩永久变形/%						
室温×72 h	7	6	7	8	7	7
100℃×24 h	33	30	36	40	32	30
100℃×3 d 老化后						
硬度(IRHD)/度	85	83	85	84	82	83
100%定伸应力/MPa	4.9	4.5	5.0	4.6	4.2	4.6
300%定伸应力/MPa	—	—	—	16.7	16.0	16.2
拉断伸长率/%	260	270	240	300	300	310
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	45	35	40	45	50
磨耗量/mm ³	160	130	150	165	140	130

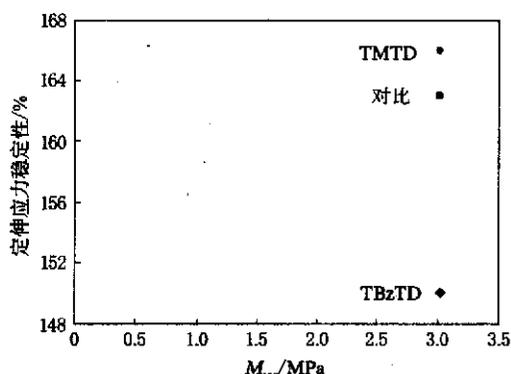


图 3 定伸应力稳定性与原始定伸应力(M_{100})的关系

表 4 胶料在 100℃×1 h 条件下的生热

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
$\Delta\alpha$ (内部)/℃	38	34	37	42	36	35
永久变形/%	6	5.5	5.5	7.2	6.5	6.5

注 硫化条件为 170℃× t_{95} 。

表 5 胶料粘弹性能

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
E' /MPa	1.5	11.4	11.5	12.5	11.6	11.7
E'' /MPa	1.37	1.23	1.38	1.53	1.34	1.35
$\tan\delta$	0.119	0.108	0.120	0.124	0.116	0.115

注:同表 4。

TMTD 对滞后性能几乎没有影响,而 TBzTD 对 $\tan\delta$ 以及滚动阻力有积极作用。

为了解释所观察到的 TBzTD 与 TMTD 性能方面的差异,进行了一些分析工作。

2.2 TESPT 存在时 TMTD 与 TBzTD 在化学方面的差异

从结构看,TMTD 和 TBzTD 的差异在于它们是胺不同的衍生物(见图 4)。

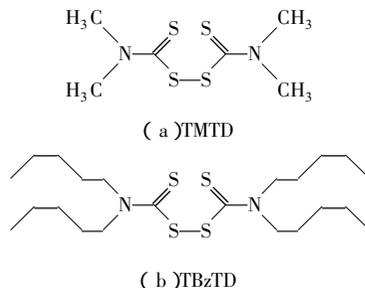


图 4 TMTD 和 TBzTD 的结构

TMTD 和 TBzTD 结构上的差异引起了它们在熔点、溶解度和分解方面的差异。TMTD 和 TBzTD 分解后分别释放出二甲胺和二苄胺(10⁵ Pa 气压下的沸点分别为 7 和 300℃),后者挥发性较低,比较易于在胶料中存留。二苄胺(DBzA)在白炭黑胶料中的表现类似于 DPG(Pka,DPG=10.2; Pka,DBzA=9.7)。

在填充炭黑的胶料中,TMTD 和 TBzTD 起辅助促进剂的作用,而在白炭黑/硅烷胶料中它们的作用是不同的。为了降低反应的复杂程度,采用简单的含这两种秋兰姆和 TEPST 的体系研究其在化学方面的差异,认为白炭黑对秋兰姆化学反应活性的影响是次要的。

用¹H-NMR 研究了纯净 TESPT 与 TBzTD 或 TMTD 之间以及在以氯仿或二氯乙烷为溶剂时它们之间的化学机理。在胶料配方中 TESPT 与秋兰姆的质量比为 32:1(分别为 6.4 和 0.2 份),与 TBzTD 的摩尔比为 29:1,与 TMTD 的摩尔比为 13:1。这些比例对说明化学机理没有那么重

要因此,为了便于分析,在研究中采用了不同的比例。

第1系列试验在环境温度的氯仿中以1:1摩尔比进行。制备了清澈的溶液并及时进行了测定。如表6所示, TESPT的¹H-NMR谱表明, 2.0×10^{-6} 处的中间CH₂基团移至 1.8×10^{-6} , 与硫相邻的CH₂基团对 2.7×10^{-6} (S₂)处的信号没有影响, 2.9×10^{-6} (S₃)的信号增强, 3.0×10^{-6} ($x > 3$)的信号减弱。

TMTD甲基信号在 3.60 和 3.65×10^{-6} 处各

有两个单峰。随后,这些峰减弱,出现两个新的信号。一个信号在 3.60×10^{-6} 处与 TMTD 信号重叠,另一个出现在 3.45×10^{-6} 处。在 TBzTD 的试验中,观察到 TESPT 吸收以及 TBzTD 苜基上 CH₂ 基团的类似效应。从试验结果可以清楚看出, TESPT 与秋兰姆之间发生了反应。根据秋兰姆信号, TMTD 和 TBzTD 的转化率分别为 35% 和 20%。这些转化率可以看作是定性的。

按照不同摩尔比在不同温度下进行了一些其它试验,结果示于表7(a)和(b)。在未加溶剂的

表6 TESPT与TMTD和TBzTD在室温下1:1的反应

时间/h	化学位移 ¹ H-NMR $d \times 10^6$							
	TESPT							TMTD
	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x -			Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x				CH ₃ -N
	2.7	2.9	3.0	1.8	2.0	3.45	3.60/3.65	
$x=2$	$x=3$	$x \geq 4$						
0	19(t)	29(t)	52(m)	25	75	0	50/50	
1	19(t)	43(m)	37(m)	30	70	29	36/36	
24	19(t)	65(m)	15(m)	50	50	34	43/23	
144	19(t)	56(m)	25(m)	53	47	35	34/31	

时间/h	化学位移 ¹ H-NMR $d \times 10^6$							
	TESPT							TBzTD
	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x -			Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x				-CH ₂ -N
	2.7	2.9	3.0	1.8	2.0	5.0	5.2	5.4
$x=2$	$x=3$	$x \geq 4$						
0	19(t)	29(t)	52(m)	25	75	0	50	50
1	19(t)	30(t)	52(m)	25	75	0	50	50
24	19(t)	26(t)	55(m)	30	70	19	33	48
144	19(t)	29(t)	52(m)	35	65	20	32	47

注: TESPT/秋兰姆摩尔比为1.0, 溶剂(CdCl₂)浓度为 $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表7(a) 在不同摩尔比、不同溶剂和温度条件下 TESPT 与 TMTD 的反应

项目	TESPT/ 秋兰姆 摩尔比	溶剂浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/ h	化学位移 ¹ H-NMR $d \times 10^6$						
					TESPT						TMTD
					Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x -			Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S _x			CH ₃ -N
					2.7	2.9	3.0	1.8	2.0	3.45	3.60/3.65
$x=2$	$x=3$	$x \geq 4$									
1	2.0	1.0 (甲苯)	90	0.25	18(t)	44(t)	38(m)	30	70	39(d)	61(s)
				0.5	19(t)	44(m)	37(m)	40	60	41(d)	59(d)
				1.0	18(t)	44(m)	38(m)	40	60	40(d)	60(d)
				4.0	18(t)	41(m)	41(m)	40	60	42(d)	58(d)
2	0.1	0.4(甲苯)	75	$0.25^{1)}$	15(t)	54(t)	31(m)	43	57	21(d)	79(d)
3	1.0	0.4(甲苯)	90	$0.25^{2)}$	19(t)	32(t)	49(m)	27	73	45(d)	55(s)
4	13	0.16 (TESPT)	20~86	1	19(t)	32(t)	49(m)	25	75	45	55
			20	24	19(t)	30(t)	51(m)	30	70	47	53
			85	1	19(t)	30(t)	51(m)	29	71	27	53

注: 1) 在 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 下过滤干燥滤液后固形物的分析, TESPT/TMTD 摩尔比为 0.6; 2) 在环境温度下(14 d)干燥和分离固形物后粘滞液体

的分析, TESPT/TMTD 摩尔比为 7.7。

表 7 (b) TESPT 与 TBzTD 的反应

项目	时间/h	化学位移 ¹ H-NMR	
		(min)	d/ppm
		TMTD	加成物
		CH ₃ -N	CH ₃ -N
		3.45	3.35
1	1(预热)	32	68
	3	29	68
	5	20	80
	7	19	81
	10	17	83
	12	15	85
	58	10	90
2	1(预热)	85	15
	6	74	26
	8	63	37
	10	55	45
	14	45	55
	18	26	74
	24	18	82
	27	16	84
	40	10	90

注 TESPT/秋兰姆摩尔比为 7.0(项目 1 和 2 分别为 TMTD 和 TBzTD) 溶剂(氘代四氯化乙烷) 浓度为 0.75 mol · L⁻¹ 温度为 120 °C。

纯 TESPT 试验中, 发现秋兰姆在室温下不溶解, 当样品加热到 80 °C 左右时, 得到清澈的溶液。TMTD 的试验(13: 1) 表明, 在室温下 1 h 后转化率达到 45% 左右, 这一转化率在 24 h 后也不会改变, 类似于在 85 °C 温度下 1 h 后的转化率。TBzTD 的类似试验表明, 在室温下 1 h 后的转化率约为 11% 24 h 后达到了 50%。根据试验结果可以推断, TBzTD 的反应速度比 TMTD 慢。由于温度越高, 转化率就越高, 因此可以推断发生的反应是平衡的(见图 5)。

为了证实这些加成物的形成, 随后进行了 HPLC 和 LC-MS 的反应。首先, 通过混合等物质的量的 TBzTD 和 TMTD 测定 TBzTD 和 TMTD 响应因子的差异, 结果示于图 6。可以明显看到很容易在乙腈/水(质量比为 95/5) 中形成混合物(中间峰), 还可以看到在试验所用的紫外波长下, TBzTD 的响应因子比 TMTD 小 2/3。

TESPT 和 TMTD/TBzTD (5 : 1) 混合液在 90 °C 下 2 min 后的 HPLC 图谱表明, 除了 TBz-

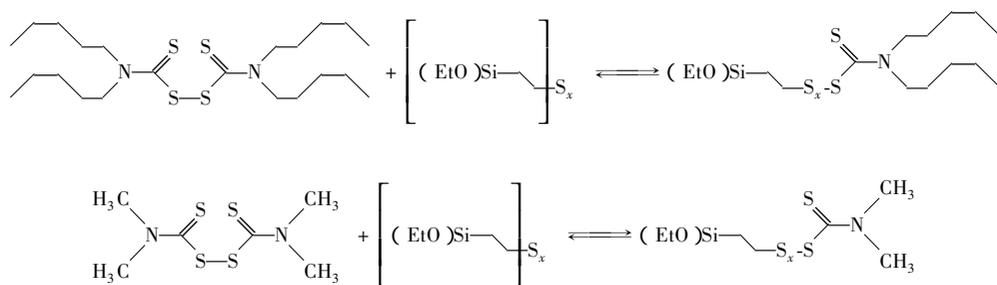


图 5 秋兰姆与 TESPT 的反应

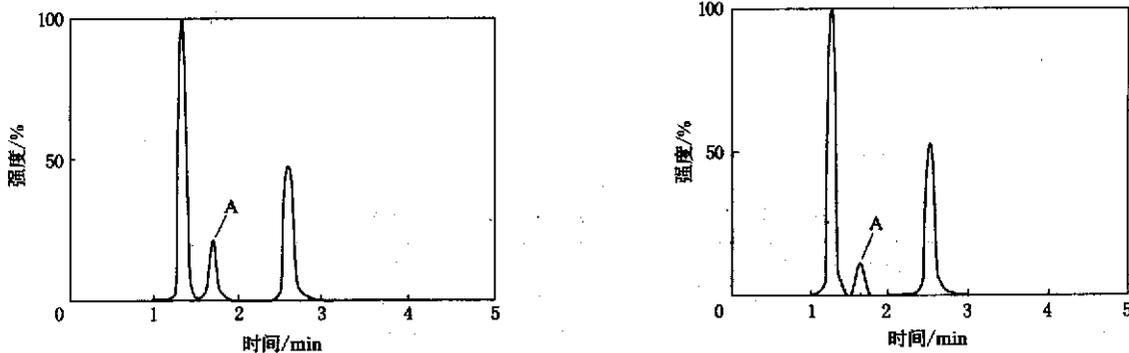
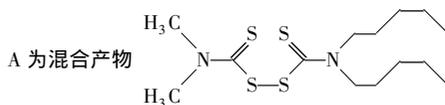


图 6 含等摩尔量 TMTD 和 TBzTD 混合液的 HPLC 色谱(混合产物生成)



TD/TMTD 和 TESPT 吸收峰以外,还有一系列新峰 [见图 7(a)和(b)]。这些峰最有可能是含有不同原子数硫黄的(图 5 $x=1\sim 4$)。试验结果还表明, TESPT 与 TMTD 的反应速度比与 TBzTD 的反应速度要快得多。根据 HPLC 谱图可以看出,

TMTD 减弱程度比 TBzTD 大。

通过 LC-MS 测量,最终证实了加成物的生成。测量了新峰的质谱,结果示于表 8(a)和(b)。

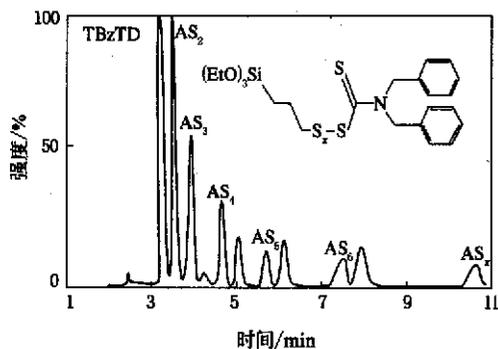


图 7(a) TBzTD/TESPT(1/2)加热至 90 °C 2 min 的 HPLC 色谱

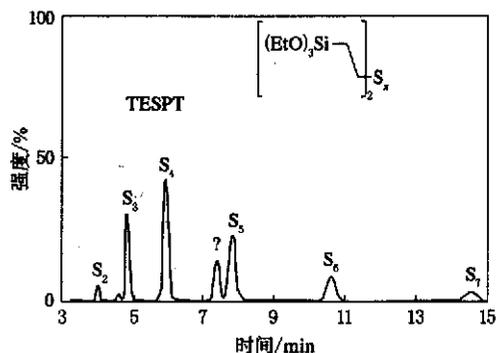


图 7(b) 在 2 min 内 TMTD/TESPT(1/2)加热至 90 °C 的 HPLC 色谱

表 8(a) TESPT 和 TMTD 衍生化合物的 MS 结果

样品	溶剂	S 溶剂	测定结果(M_w)
TMTD/TESPT(0.2/6.7)	甲醇	甲醇	380(TMTD-TESPT 加成物 + 23, $S=2$), TESPT(497, 529, 562, 433) 429(未发现)
TMTD/TESPT(1/2)	甲醇	甲醇	358(TMTD-TESPT 加成物 + 1, $S=2$) 380(TMTD-TESPT 加成物 + 23, $S=2$); 241(TMTD, $M+1$) 267(TMTD, $M+23$)和 TESPT(497, 529, 562, 593, 433); 429(未发现)
TMTD/TESPT(1/2) (1 d 后)	CAN	乙腈/水 (90/10)	与上同, 仅无 429

表 8(b) TESPT 和 TBzTD 衍生化合物的 MS 结果

样品	溶剂	S 溶剂	测定结果(M_w)
TBzTD/TESPT(0.2/6.7)	CAN	乙腈/水 (90/10)	545(TBzTD, $M+1$), TESPT(497, 529, 562 和 433); 707—极少量(可能是 TBzTD-TESPT 加成物 + DBzA +)
TBzTD/TESPT(1/2)	甲醇	甲醇	532—少量(TBzTD-TESPT 加成物 + 23, $S=2$); 707—极少量(可能是 TBzTD-TESPT 加成物 + DBzA +); 545(TBzTD, $M+1$) 567(TBzTD, $M+23$); 513(TBzTD - $S+1$) 577(TBzTD + $S+1$), TESPT(497, 529, 562, 593)
TBzTD/TESPT(1/2) (1 d 后)	CAN	乙腈/水 (90/10)	与上同, 仅无 567, 513 和 577

TBzTD 加成物的有关谱图见图 8。

用 NMR 120 °C 高温探头进行最后的 ¹H-NMR 试验。制备了 TESPT/秋兰姆 (7: 1) 的混合液, 用 25% 的二氯乙烷稀释。在室温下, 两种秋兰姆均不溶于混合液。将 NMR 管置入已达到 120 °C 的 NMR 探头里, 然后立即进行测量。有趣的是看到 TMTD 中两个甲基的信号和 TBzTD 中两个亚甲基的信号, 由于在 (C=S)—N 键周围的活动受到限制, 在室温下它们显示出两个峰, 而在 120 °C 下变成了一个峰。因此, 测量转化率就容易多了。在 TMTD 试验中, 3.38×10^{-6} 处 CH₃ 的吸收减弱, 而 3.45×10^{-6} 处加成物的吸收增强。在与 TMTD 的反应中, 12 min 后的转化率达到 90%。TBzTD 中苄基的吸收峰在 5.05×10^{-6} , 而加成物的吸收峰在 5.15×10^{-6} 处。假设反应为一级反应, 计算 120 °C 下反应速度。显然, TBzTD 的反应速度比 TMTD 慢得多。因此可以推断, TMTD 在硫化条件下不再有效, 因为其大部分已与 TESPT 反应而被消耗掉, 从而失去了促进作用。另一方面, TBzTD 与 TESPT 的反应速度慢, 其大部分保留了下来, 而且可在硫化中起促进作用, 从而提高了硫化速度。

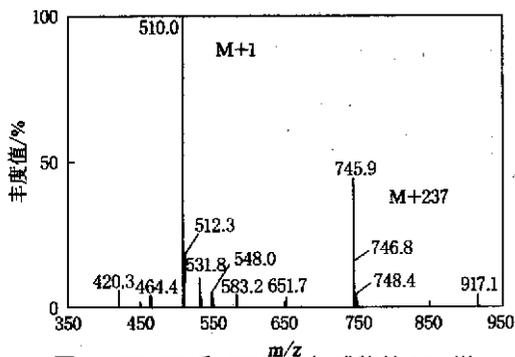


图 8 TBzTD 和 TESPT 加成物的 MS 谱

为了确定加成物是具有类似的还是不同的行为, 进行了 DSC 研究。将 1: 13 的 TMTD 和 TESPT 混合液以及 1: 29 的 TBzTD 和 TESPT 混合液在 85 °C 下加热 1 h, 然后进行 DSC 测量。图 9 示出了 DSC 曲线。未见到 TMTD (135 °C) 和 TBzTD (150 °C) 的熔融峰, 意味着发生了完全转换。有意义的是看到了测量的两个样品的温升结果, 认为温升是加成物分解引起的。TMTD 加成物的分解发生在 165 °C 左右, 而 TBzTD 加成物的分解发生在 175 °C 左右。两个分解温度都接近硫

化温度。据说, 加成物及其分解产物不会影响硫化动力学。

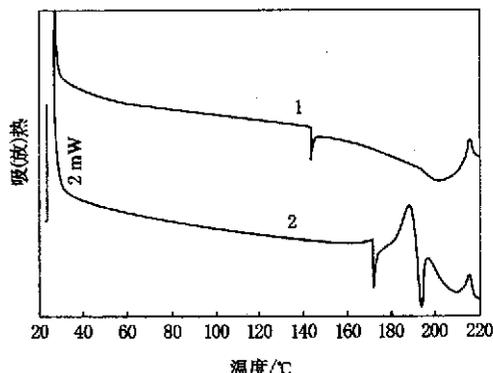


图 9 加成物的 DSC 谱

1—TMTD 与 TESPT 2—TBzTD 与 TESPT。

3 结语

进行了一系列试验以改善使用二硫化秋兰姆类促进剂, 例如 TMTD 和 TBzTD 的含 TESPT 白炭黑胶料的硫化效率。发现 TBzTD 能非常有效地提高硫化速度, 而 TMTD 的作用很小。为了了解 TESPT/TMTD 与 TESPT/TBzTD 之间化学上的差异, 使用了几种分析工具, 例如 NMR, HPLC 和 LC-MS。结果表明, TMTD 与 TESPT 的反应速度比 TBzTD 与 TESPT 的反应速度快得多, 因此 TMTD 被消耗掉, 在硫化中已没有 TMTD 可利用。这说明 TMTD 在含 TESPT 的白炭黑胶料中是无效的。鉴定了秋兰姆 (如 TMTD 或 TBzTD) 与 TESPT 反应生成的产物。用 DSC 研究了加成物的分解, 发现 TMTD 加成物的分解温度低于 TBzTD 加成物。

研究了在一些情况下 TESPT 减量及优化用量的可能性。结果发现, 只有在牺牲加工性能 (粘度) 和使用性能 (定伸应力、磨损等) 的前提下才能减小 TESPT 用量。使用 TBzTD 改善了使用性能, 但在加工性能方面仍有不足。添加酸酐, 如马来酸酐可改善加工性能。

(涂学忠摘译)

译自英国 "Tire Technology International 2002", P68 ~ 74