

环保型硫化促进剂CBBS在橡胶中的应用研究

刘大晨¹, 宋文涛¹, 王 飞²

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 蔚林新材料科技股份有限公司, 河南 濮阳 457163)

摘要:研究环保型硫化促进剂CBBS在天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)硫黄硫化体系胶料中的应用。结果表明:在NR炭黑补强胶料中促进剂CBBS胶料具有硫化活性高、硫化平坦性好、交联程度大的特点,促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料的硫化特性和硫化物物理性能较优;在SBR炭黑补强胶料中促进剂CBBS胶料具有焦烧时间长和加工安全性好的特点,促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料的硫化速度较慢,但硫化物物理性能优异。

关键词:天然橡胶;丁苯橡胶;硫化促进剂;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-34-04

次磺酰胺类化合物作为一种迟效性橡胶硫化促进剂,广泛应用于二烯烃类橡胶硫黄硫化体系中,其胶料具有焦烧时间长、加工安全、交联反应快、硫化曲线平坦、硫化物物理性能优良的特点^[1]。目前无毒无污染的促进剂品种有NS和DCBS等,但它们在促进橡胶硫化过程中存在缺陷^[2]。蔚林新材料科技股份有限公司生产的促进剂N-环己基-双(2-巯基苯并噻唑)次磺酰亚胺(CBBS),因其在硫化过程中生成伯胺环己胺,不产生亚硝酸胺,具有环保无污染的特点^[3]。

本工作研究环保型促进剂CBBS在天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)硫黄硫化体系胶料中的应用,为其正确使用提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;SBR, 牌号1500, 中国石油吉林化工集团公司产品;白炭黑K160, 益海(佳木斯)粮油工业有限公司产品;炭黑N330, 天津金大地化工有限公司产品;促进剂CBBS, NS和DCBS, 蔚林新材料科技股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR或SBR 100, 炭黑 50(或炭黑/白炭黑 25/25, 偶联剂Si69 2.5), 氧化锌 5, 硬脂酸 2, C₉石油树脂 4, 防老剂 2, 硫黄 2, 促进剂TMTD 0.2, 其他促进剂和防焦剂用量见表1。

作者简介:刘大晨(1965—),男,吉林集安人,沈阳化工大学副教授,学士,主要从事高分子材料加工及成型方面的研究。

表1 其他促进剂和防焦剂用量 份

组 分	配方编号				
	1 [#] (I)	2 [#] (II)	3 [#] (III)	4 [#] (IV)	5 [#] (V)
促进剂NS	1.5	1.5	0	0	0
防焦剂CTP	0.3	0	0	0	0
促进剂DCBS	0	0	1.5	0	0
促进剂CBBS	0	0	0	1.5	1.5

注:1[#]—5[#]配方主体材料为NR, I—V配方主体材料为SBR;1[#](I)—4[#](IV)配方补强剂为炭黑,5[#](V)配方补强剂为炭黑/白炭黑体系。

1.3 主要仪器和设备

UM-2030SD型发泡硫化仪和UM-2050型门尼粘度仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;TCS2000型伺服控制拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上,NR或SBR经塑炼包辊后加入氧化锌、硬脂酸、C₉石油树脂、防老剂、促进剂,混炼3 min,然后加入补强剂,混炼均匀后加入硫黄和防焦剂,经薄通、打包,混炼3 min下片。

利用硫化仪确定硫化时间,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×(t₉₀+1 min)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

2.1.1 在NR胶料中的应用

促进剂对NR胶料硫化曲线和硫化特性参数

(150 ℃)的影响分别如图1和表2所示。

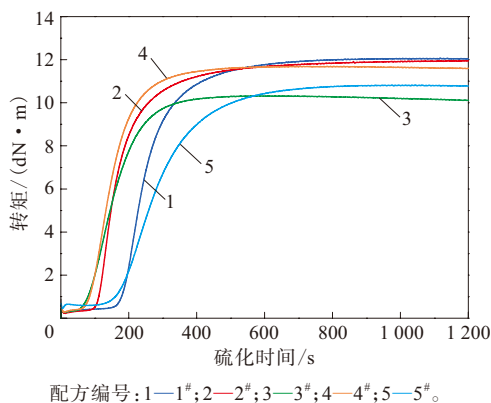


图1 NR胶料的硫化曲线

表2 NR胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$F_L/(dN \cdot m)$	0.26	0.21	0.26	0.28	0.45
$F_{max}/(dN \cdot m)$	12.06	11.96	10.33	11.69	10.82
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	11.80	11.75	10.07	11.41	10.37
t_{10}/min	3.13	1.93	1.42	1.53	3.02
t_{90}/min	7.73	5.42	4.40	4.25	7.88

从图1可以看出:在炭黑补强胶料中,促进剂CBBS胶料的硫化曲线与单用促进剂NS胶料相差不多,总体来看胶料的硫化速度、交联程度和硫化平坦性基本相同;促进剂NS/防焦剂CTP并用则明显延长了胶料的焦烧时间和硫化时间,胶料的硫化平坦性与单用促进剂CBBS或NS胶料基本相同;促进剂DCBS胶料的焦烧时间和硫化速度均与促进剂CBBS和NS胶料基本相同,但交联程度小,硫化平坦性差,出现硫化返原现象。在炭黑/白炭黑并用补强体系胶料中,促进剂CBBS表现出优异的促进硫化作用,即胶料具备焦烧时间长、硫化速度快、硫化平坦性好的特点。

从表2可以看出,在炭黑补强胶料中,不同促进剂胶料的焦烧时间由长到短依次为促进剂NS, CBBS, DCBS, 硫化速度由快到慢依次为促进剂CBBS, DCBS, NS, 这说明促进剂CBBS的普通硫磺硫化体系的胶料抗焦烧性能优于促进剂DCBS胶料(但两者相差不多),比促进剂NS胶料稍差,而促进剂CBBS胶料的硫化速度比促进剂NS胶料快,说明其活性高,最能体现次磺酰胺类迟效性促

进剂的特征,其胶料硫化曲线也最接近理想的硫化曲线。在炭黑/白炭黑并用补强胶料中,由于白炭黑表面活性基团作用,减缓了促进剂CBBS与硫磺、橡胶分子链的化学作用,因此促进剂CBBS的炭黑/白炭黑补强胶料的硫化速度与促进剂NS/防焦剂CTP并用的炭黑补强胶料相差不多。

2.1.2 在SBR胶料中的应用

促进剂对SBR胶料硫化曲线和硫化特性参数(150 ℃)的影响分别如图2和表3所示。

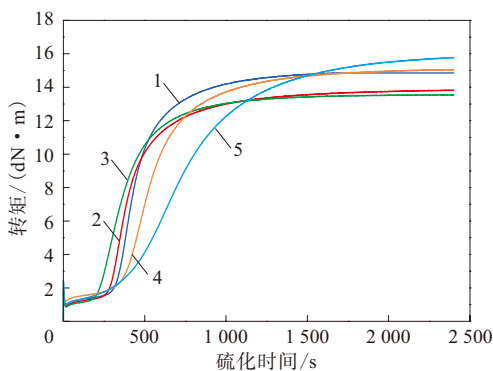


图2 SBR胶料的硫化曲线

表3 SBR胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号				
	I	II	III	IV	V
$F_L/(dN \cdot m)$	1.01	0.93	0.85	1.21	1.01
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.87	13.84	13.56	15.07	15.79
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	13.86	12.91	12.71	13.86	14.78
t_{10}/min	5.48	4.88	3.80	6.13	6.12
t_{90}/min	13.08	13.78	11.98	15.50	22.90

从图2可以看出:在炭黑补强胶料中,促进剂CBBS胶料具有最长的焦烧时间,甚至超过促进剂NS/防焦剂CTP并用胶料,加工安全性好;促进剂CBBS胶料的交联程度明显大于促进剂NS和DCBS胶料,与促进剂NS/防焦剂CTP并用胶料相同;3种促进剂胶料的硫化平坦性相差不多,体现出SBR耐老化性能较好的特点。对于促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料,酸性抑制硫化的现象比较明显,但其平衡转矩甚至大于炭黑补强胶料,说明促进剂CBBS具有较高的硫化活性作用。

从表3可以看出,在炭黑补强胶料中,不同

促进剂胶料的焦烧时间由长到短依次为促进剂CBBS, NS, DCBS, 硫化速度由快到慢依次为促进剂DCBS, NS, CBBS, 这说明促进剂CBBS的普通硫黄硫化体系胶料的抗焦烧性能优于促进剂DCBS和NS胶料, 但硫化速度略慢和硫化活性略低于促进剂NS或DCBS胶料, 而交联程度明显大于促进剂NS和DCBS胶料, 与促进剂NS/防焦剂CTP并用胶料相当, 反映出其交联效率高的特点。在炭黑/白炭黑并用补强胶料中, 由于白炭黑表面活性基团的作用, 减缓了促进剂CBBS与硫黄、橡胶分子链的化学作用, 因此促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料的焦烧时间延长, 有利于提高加工安全性。

2.2 物理性能

2.2.1 在NR胶料中的应用

促进剂对NR硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 NR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	71	67	68	69	64
100%定伸应力/MPa	3.8	4.1	2.9	3.6	2.1
300%定伸应力/MPa	17.0	18.3	14.1	16.0	9.8
拉伸强度/MPa	25.3	27.3	25.1	25.5	24.8
拉断伸长率/%	431	402	448	437	524

从表4可以看出: 在炭黑补强硫化胶中, 促进剂NS硫化胶的拉伸强度较高, 拉断伸长率较低, 但总体来看, 3种促进剂硫化胶的强伸性能相差不大; 反映不同促进剂硫化胶交联程度的定伸应力由大到小依次为促进剂NS, CBBS, DCBS, 说明促进剂NS和CBBS的促进硫化效果比促进剂DCBS更好。促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强硫化胶的拉伸强度接近炭黑补强硫化胶, 拉断伸长率较高, 更适合动态条件下低损耗要求的应用领域。

2.2.2 在SBR胶料中的应用

促进剂对SBR硫化胶物理性能的影响如表5所示。

从表5可以看出: 在炭黑补强硫化胶中, 促进

表5 SBR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	I	II	III	IV	V
邵尔A型硬度/度	68	70	70	69	70
100%定伸应力/MPa	3.0	3.6	3.3	4.1	3.3
300%定伸应力/MPa	12.0	17.4	14.3	18.1	15.5
拉伸强度/MPa	22.3	23.5	18.7	21.5	23.3
拉断伸长率/%	487	351	392	362	385

剂NS硫化胶的物理性能较好, 说明其交联结构以多硫键为主, 但防焦剂CTP对硫化胶的交联密度有影响; 促进剂CBBS硫化胶的定伸应力较高, 说明其硫化程度较大; 促进剂CBBS硫化胶的物理性能总体略低于促进剂NS硫化胶; 促进剂DCBS硫化胶的物理性能总体较差; 促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强硫化胶的强伸性能较好, 且优于炭黑补强硫化胶。

3 结论

(1) 在NR炭黑补强胶料中, 促进剂CBBS胶料具有硫化活性高、硫化平坦性好、交联程度大的特点, 与促进剂NS胶料相似, 明显优于促进剂DCBS胶料; 在炭黑补强硫化胶中, 3种促进剂硫化胶的强伸性能相差不大; 促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料硫化特性和硫化胶物理性能较优。

(2) 在SBR炭黑补强胶料中, 促进剂CBBS胶料具有焦烧时间长和加工安全性好的特点, 硫化过程中交联效率高, 交联程度大, 硫化胶的物理性能略低于促进剂NS硫化胶, 但明显优于促进剂DCBS硫化胶; 促进剂CBBS的炭黑/白炭黑并用补强胶料的硫化速度较促进剂NS胶料慢, 但硫化胶的物理性能优异。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 179-249.
- [2] 车伟. 促进剂TBSI在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2006, 26(7): 406-410.
- [3] 王飞. 橡胶制品用环保助剂与清洁生产[A]. “华奇杯”第10届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 北京: 《橡胶科技》编辑部, 2014: 50.

收稿日期: 2017-05-05

Application of Environmental Friendly Accelerator CBBS in Rubber

LIU Dachen¹, SONG Wentao¹, WANG Fei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Willing New Material Technology Co., Ltd, Puyang 457163, China)

Abstract: The application of environmental friendly accelerator CBBS in natural rubber (NR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds with sulfur vulcanization system was investigated. The results showed that the carbon black filled NR compound with accelerator CBBS showed high vulcanization activity, the vulcanization curve showed large flat range, and the crosslinking degree of the vulcanizates was high. In carbon black and silica jointly reinforced NR compound, the vulcanization characteristics and physical properties of the compound with accelerator CBBS were good. When accelerator CBBS was applied in carbon black filled SBR compound, the scorch time of the compound was long and processing property was good. When accelerator CBBS was used in carbon black/silica filled SBR compound, the curing rate of the compound was low but the physical properties were excellent.

Key words: natural rubber; styrene-butadiene rubber; vulcanization accelerator; vulcanization property; physical properties

轮胎轻量化的骨架材料应用研讨会在贵阳召开

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺9 文献标志码:D

2017年8月14日,全球最大钢丝帘线供应商贝卡尔特在贵阳组织召开了“轮胎轻量化的骨架材料应用研讨会”,来自国内外领先主机厂和轮胎企业的代表围绕汽车市场变化对轮胎工业的影响、商用车新规对车辆技术及市场的影响、汽车轻量化设计对轮胎轻量化的要求等议题进行了深度研讨。贝卡尔特北亚区研发和工程高级副总裁俞志高介绍了贝卡尔特公司超高和特高强度钢丝帘线的性能优势、应用特点以及对轮胎轻量化的贡献。贝卡尔特一直致力于技术和新产品的创新与研发,与全球特别是中国市场上的领先客户合作开展了以满足客户需求为导向的多个开发项目。未来贝卡尔特将继续积极推行符合地区需求的新产品开发战略。

中国汽车工业协会后市场委员会副秘书长杜道锋回顾了2017年上半年汽车市场发展状况并对下半年发展态势进行了展望。2017年上半年汽车市场中运动型多用途车、商用车销量仍保持着较快增长,且中国品牌乘用车市场份额高于上年同期;受政策退坡的影响,2017年汽车市场难以实现前几年那样的高速增长。

2016年7月26日颁布的《汽车、挂车及汽车列车外廓尺寸、轴荷及质量限值》(GB 1589—2016)强制性国家标准对国内主机厂和轮胎制造商提出了新的要求。国内外针对乘用车轮胎的低滚动阻力、节能减排等绿色要求也进入了法规执行或试行阶段。会上,交通管理执法部门相关人员对GB 1589—2016的制定进行了详细解读。

来自东风商用车有限公司、福特汽车工程研究(南京)有限公司、安徽江淮汽车集团股份有限公司、中国第一汽车股份有限公司、万和汽车改装研发有限公司和山西民丰轮胎橡胶有限责任公司的代表从各自的领域出发,分析了中国汽车市场发展的新趋势对轮胎的挑战、汽车生产厂对轮胎轻量化的要求等。来自山东玲珑轮胎股份有限公司、赛轮金宇集团股份有限公司、杭州朝阳轮胎有限公司的代表则分别结合实际案例分析了新型骨架材料对轮胎轻量化的影响。

主机新标准的实行对轮胎设计提出了新的要求。未来机遇与挑战并存,主机厂与配套轮胎企业只有加强沟通协作,才能满足时代与法规新要求,促进汽车与轮胎工业更好发展。

(冯 涛)