

## 双金属稀土促进剂对丁苯橡胶/ 天然橡胶胎面胶的影响

胡涛<sup>1</sup>, 王广克<sup>2</sup>, 王雅静<sup>1</sup>, 胡水<sup>1</sup>, 温世鹏<sup>1</sup>, 刘力<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029;

2. 全球能源互联网研究院有限公司, 北京 102211)

**摘要:**通过配位反应制备得到双金属硫化促进剂二乙基二硫代氨基甲酸锌铜配合物(ZnLaDC),在不添加传统活化体系氧化锌(ZnO)/硬脂酸(SA)的情况下,考察了ZnLaDC用量对丁苯橡胶(SBR)/天然橡胶(NR)胎面胶复合材料硫化特性及物理机械性能的影响,并与传统硫化体系二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZnDC)/ZnO/SA制备的硫化胶性能进行了对比。结果表明,随着ZnLaDC用量的增加,SBR/NR胎面胶复合材料的硫化特性、压缩疲劳生热性能及耐磨性得到有效提高,当ZnLaDC用量为5份时,复合材料的综合性能最佳。与传统硫化体系ZnDC/ZnO/SA制备的硫化胶相比,采用ZnLaDC制备的硫化胶具有更优异的静态力学性能及耐切割性。

**关键词:**促进剂;丁苯橡胶;天然橡胶;胎面胶;氧化锌;二乙基二硫代氨基甲酸配合物;物理机械性能

中图分类号:TQ 330.38 文献标志码:B 文章编号:1000-1255(2020)02-0123-06

橡胶制品配方中,往往需要加入氧化锌(ZnO)和硬脂酸(SA)作为活性剂促进硫黄的交联反应。ZnO的加入不仅可极大地缩短橡胶的硫化时间,还能提高硫化胶的物理机械性能和耐磨性能,其在橡胶配方体系中扮演着重要角色<sup>[1-4]</sup>。虽然传统观点认为ZnO是无毒的,但近年来随着生态安全评价和生态毒理学的兴起和发展,ZnO对健康的潜在危害和生物安全性受到越来越多的关注。有研究发现暴露ZnO对人体健康会产生许多负面影响,美国职业暴露ZnO的允许暴露阈值为5.0 mg/m<sup>3</sup>,而可溶性锌化合物对水生生物也具有生物毒性,会造成水体生态环境的破坏<sup>[5-6]</sup>。此外,在橡胶硫化过程中,ZnO反应生成的硫化锌会附着在模具表面,导致橡胶产品产生缺陷,严重影响产品的质量和生产效率<sup>[7]</sup>。鉴于此,目前有关研究工作均致力于研究新型活化剂或促进剂,以减少ZnO在橡胶制品中的应用<sup>[8-13]</sup>。本工作通过配位反应制备得到双金属硫化促进剂二乙基二硫代氨基甲酸锌铜配合物(ZnLaDC),在不添加传统活化体系ZnO/SA的情

况下,考察了ZnLaDC用量对丁苯橡胶(SBR)/天然橡胶(NR)胎面胶复合材料硫化特性及物理机械性能的影响,并与传统硫化体系二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZnDC)/ZnO/SA制备的硫化胶性能进行了对比。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

氯化锌,分析纯,北京化学试剂公司产品;七水合氯化铜,质量分数不小于99.9%,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠,质量分数不小于99.0%,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;无水乙醇,分析纯,北京化工厂产品;SBR,牌号ESBR 1502,中国石油吉林

收稿日期:2019-05-13;修订日期:2019-12-09。

作者简介:胡涛(1995—),男,贵州赫章人,硕士。主要从事稀土硫化促进剂的研究工作,已发表论文1篇。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573007);中央高校基本科研业务费资助项目(JD 1805)。

\* 通讯联系人。

石化公司产品;NR,1<sup>#</sup>烟片,天津特普化工贸易有限公司产品;其他原材料均为市售工业品。

## 1.2 试样制备

双金属硫化促进剂 ZnLaDC 采用无水乙醇作为溶剂,氯化锌与七水氯化镧和三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠为反应物,按照专利 CN 104725432 A 所述方法制备 ZnLaDC<sup>[14]</sup>。

SBR/NR 胎面胶复合材料 将 SBR 与 NR 在上海橡胶机械一厂生产的 X(S)K-160 型开炼机上常温塑炼 3 次,然后按表 1 所示的配方在哈尔滨哈普电气技术有限公司生产的转矩流变仪中依

次加入 SBR、NR、石蜡、环烷油、防老剂 4020、防老剂 RD 及炭黑,在 50 ℃ 下以 50 r/min 的转速混合约 8 min 后出料,然后再在开炼机中按配方依次加入芳烃油、ZnLaDC 或 ZnDC/ZnO/SA,最后加入硫黄,混炼均匀后薄通出片。制备好的混炼胶在室温干燥环境下停放 12 h 以上,采用浙江湖州东方机械有限公司生产的 XLB-D 350 × 350 型平板硫化机对混炼胶进行热压硫化,硫化温度为 160 ℃,硫化压力为 15 MPa,硫化时间采用正硫化时间( $t_{90}$ ),硫化胶在室温干燥条件下放置 12 h 后,进行试样裁制和相关性能测试。

Table 1 Formula of SBR/NR composites

Sample	Additive/phr												
	SBR	NR	Carbon black	Aromatic oil	Paraffin wax	Antioxidant 4020	Antioxidant RD	ZnO	SA	ZnLaDC	ZnDC	Accelerator DM	Sulfur
1 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	0	0	1	1.4
2 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	1	0	1	1.4
3 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	2	0	1	1.4
4 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	3	0	1	1.4
5 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	4	0	1	1.4
6 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	0	0	5	0	1	1.4
7 <sup>#</sup>	90	10	60	6	2	2	2	3.5	1	0	2.2	1	1.4

## 1.3 分析与测试

硫化特性 采用北京瑞达宇辰仪器有限公司生产的 MR-C 3 型无转子硫化仪,按照 GB/T 9869—1997,在 160 ℃ 下测试混炼胶的焦烧时间( $t_{10}$ )、 $t_{90}$ 、最大转矩( $M_H$ )及最小转矩( $M_L$ )。

交联密度 采用苏州纽迈分析仪器有限公司生产的 VTMR 20-010 V-T 型核磁共振变温分析仪测试硫化胶的交联密度。

物理机械性能 采用深圳新三思计量技术有限公司生产的 CMT 4000 型电子万能试验机测试硫化胶的力学性能。拉伸性能按照 GB/T 528—2009 测试,撕裂性能按照 GB/T 529—2008 测试。邵尔 A 硬度采用美国 Shore Instrument 公司生产的 Shore A 硬度计,按照 GB/T 531—2008 测试。

耐磨及耐切割性能 采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4061 型 Akron 磨耗机,按照 GB/T 1689—2006 测试耐磨性能。采用北京万汇一方科技发展有限公司生产的 RCC-I 型橡胶动态切割试验机测试硫化胶在滚动中的耐切割性能,转速 720 r/min,切割时间 20 min,根据打击前

后质量差表征耐切割性能。

压缩疲劳生热 采用台湾高铁检测仪器有限公司生产的 RH-2000 N 型压缩生热试验机,按照 GB/T 1687—1993 测试硫化胶的压缩疲劳生热,测试温度 55 ℃,冲程 4.45 mm,压缩频率 30 Hz,测试时间 25 min。

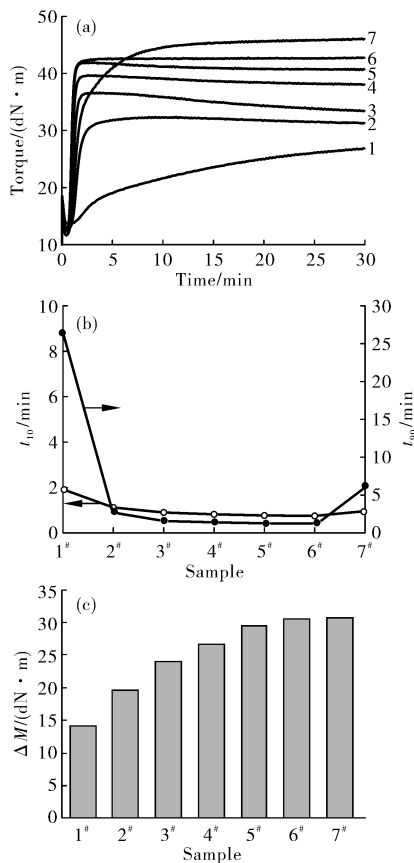
动态热机械性能(DMA) 采用法国 01 dB-Metavib 公司生产的 VA 3000 型 DMA 仪测试复合材料的 DMA。拉伸模式,频率 10 Hz,形变 0.3%,测试温度 -80 ~ 80 ℃,升温速率 3 ℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SBR/NR 混炼胶的硫化特性

由图 1 可以看出,与传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 相比,加入双金属促进剂 ZnLaDC 时,制备得到的 SBR/NR 胎面胶复合材料的  $t_{10}$  和  $t_{90}$  均大幅缩短, $M_H$  与  $M_L$  之差( $\Delta M$ )明显提高,且随着 ZnLaDC 用量的增加, $t_{10}$  和  $t_{90}$  逐渐缩短,硫化速率逐渐加快, $\Delta M$  值逐渐增大。与传统硫化体系

ZnDC/ZnO/SA 相比,加入 ZnLaDC 制备得到的复合材料具有较短的  $t_{90}$ ,而  $t_{10}$  相差不大,即在保证加工安全性的前提下提高了硫化反应速率。当 ZnLaDC 用量增加到 5 份后,其  $\Delta M$  值与传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 的复合材料相当。这说明在不含 ZnO/SA 的情况下,促进剂 ZnLaDC 仍能促进硫黄与橡胶的交联反应,通过促使硫黄的硫八环开环,进而与橡胶大分子反应,得到交联前驱体,并进一步形成硫化交键。



Sample: 1—1#; 2—2#; 3—3#; 4—4#; 5—5#; 6—6#; 7—7#

Fig 1 Effect of ZnLaDC amount on curing characteristics of SBR/NR compounds

## 2.2 SBR/NR 胎面胶复合材料的交联密度

由图 2 可以看出,随着 ZnLaDC 用量的增加,SBR/NR 复合材料的交联密度先增大后减小,当 ZnLaDC 的用量为 4 份时,复合材料的交联密度达到最大。当 ZnLaDC 的用量为 4 份时,制得的 SBR/NR 复合材料的交联密度与添加 ZnDC/ZnO/SA 传统硫化体系制得的复合材料相

当,说明促进剂 ZnLaDC 可较好地促进橡胶硫化反应,形成交联网络,这与硫化特性曲线的规律一致。

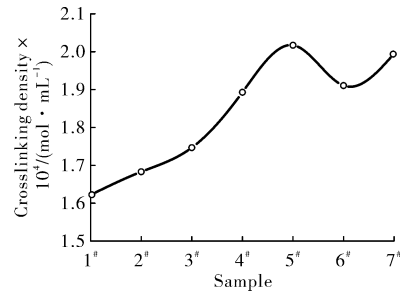


Fig 2 Effect of ZnLaDC amount on crosslinking density of SBR/NR compounds

## 2.3 SBR/NR 胎面胶复合材料的物理机械性能

由图 3 可以看出,随着促进剂 ZnLaDC 用量的增加,SBR/NR 复合材料的拉伸强度、定伸应力和邵尔 A 硬度均呈现先增大后减小的趋势,而撕裂强度和扯断伸长率则随着 ZnLaDC 用量的增加而减小。由图 3 (a) 可以看出,当 ZnLaDC 的用量为 2 份时,拉伸强度达到最大值(16.2 MPa),而当 ZnLaDC 的用量为 1 份时,撕裂强度达到最大值(59.5 kN/m)。这是因为随着交联密度的增加,材料形变时承受载荷的有效链的数量增加,而断裂前每一有效链能均匀承载,因此拉伸强度逐渐提高,并出现一个最大值。而当交联度过高时,有效网的链数减小,网链不能均匀承载,易集中于局部网链上,这种承载的不均匀性随交联密度的继续加大而加剧,使得拉伸强度下降。橡胶的撕裂性能随交联密度的变化规律与拉伸强度相似,但达到最大撕裂强度的交联密度比拉伸强度要低<sup>[15]</sup>。因此,随着 ZnLaDC 用量的逐渐增加,复合材料的交联密度逐渐增大,拉伸强度先增大后减小,而撕裂强度则呈下降的趋势。与添加 ZnDC/ZnO/SA 传统硫化体系制得的复合材料相比,加入 ZnLaDC 促进剂的复合材料的拉伸强度及撕裂强度较好,当 ZnLaDC 的用量为 2 份时,拉伸强度提高了 12%;当 ZnLaDC 的用量为 1 份时,撕裂强度提高了 35%。综上所述,ZnLaDC 促进体系制备的硫化胶的静态力学性能可达到甚至超过传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 制备的硫化胶性能。

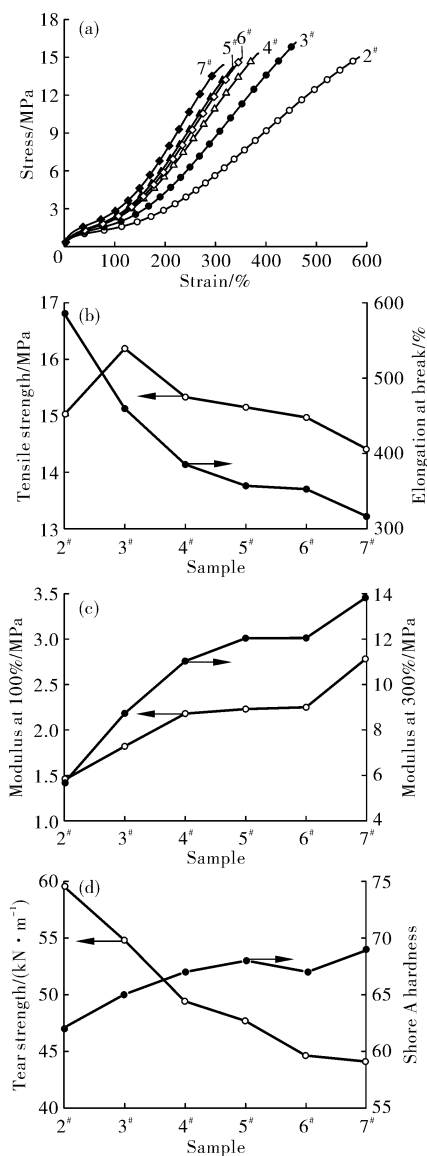


Fig 3 Physical and mechanical properties of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

### 2.4 SBR/NR 胎面胶复合材料的耐磨与耐切割性能

由图 4 可以看出, SBR/NR 复合材料的 Akron 磨耗随着促进剂 ZnLaDC 用量的增加逐渐减小, 当 ZnLaDC 用量增大到 3 份后, Akron 磨耗基本趋于稳定。相比于 ZnLaDC 的用量为 1 份的复合材料, 当 ZnLaDC 的用量达到 5 份时, SBR/NR 复合材料的 Akron 磨耗降低了 43%。这说明 ZnLaDC 用量的增加有利于 SBR/NR 硫化胶耐磨性能的提高, 不过当 ZnLaDC 的用量为 0~5 份时, SBR/NR 硫化胶的耐磨性能不及传统促进体系 ZnDC/

ZnO/SA 制备的 SBR/NR 硫化胶。

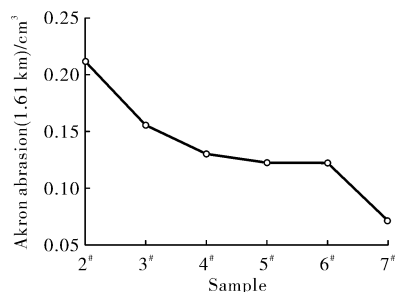


Fig 4 Akron abrasion of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

由图 5 可以看出, SBR/NR 胎面胶复合材料的动态切割量随着促进剂 ZnLaDC 用量增大而增大。相比于传统促进体系 ZnDC/ZnO/SA 制备的 SBR/NR 复合材料, 采用促进剂 ZnLaDC 制备的复合材料的动态切割量较小, 硫化胶具有较好的耐切割性能。分析原因认为, 随着促进剂 ZnLaDC 用量的增加, SBR/NR 硫化胶的交联密度逐渐增大, 分子链运动变得困难。在动态切割实验中, 当切割刀具在动态条件下对橡胶进行切割时, 由于每次切割的冲量是固定的, 交联密度较小的试样的分子链运动更为容易, 在切割刀具冲击过程中延长了冲击力的作用时间, 减弱了作用于试样上的冲击力, 因而表现出较好的耐切割性。

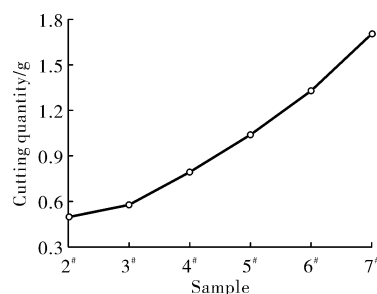


Fig 5 Dynamic cutting resistance of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

### 2.5 SBR/NR 胎面胶复合材料的压缩疲劳生热性能

由图 6 可以看出, 随着 ZnLaDC 用量的增加, 复合材料的压缩疲劳生热和永久变形均逐渐降低。随着 ZnLaDC 用量的增加, 橡胶与填料界面

间的相互作用增强,减少了在压缩疲劳过程中的填料摩擦生热及填料网络不断打破重建的能量损耗。相比于传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 制备得到的硫化胶,当 ZnLaDC 的用量为 5 份时,制备的硫化胶的永久变形与前者基本相同,但试样底部温升略大于前者。

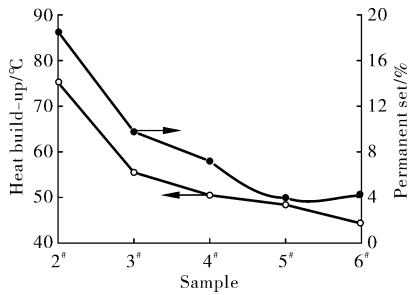


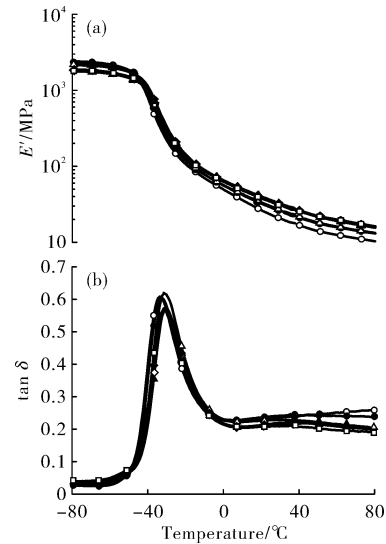
Fig 6 Dynamic compression fatigue thermal performance of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

## 2.6 SBR/NR 胎面胶复合材料的 DMA 分析

由图 7(a)可以看出, SBR/NR 复合材料的储能模量( $E'$ )随着 ZnLaDC 用量的增加而增大,当 ZnLaDC 的用量达到 4 份时,复合材料的  $E'$  值高于添加传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 制备得到的复合材料。一定程度上,  $E'$  可作为填料增强效果的评价参数, ZnLaDC 的加入增强了橡胶-填料界面间的相互作用,其增强效果可达到传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 所制得的复合材料。由图 7(a)还可看出,随着温度的升高,在  $-50 \sim -20$  °C 区域内,  $E'$  值急剧下降,可知该温度区域对应于复合材料的玻璃化转变行为,对应于图 7(b)中出现的损耗峰。

由表 2 可以看出,随着 ZnLaDC 用量的增加,玻璃化转变温度( $T_g$ )逐渐升高,而复合材料在  $T_g$  处的损耗因子( $\tan \delta$ )值先增大后减小,这可能是由于随着 ZnLaDC 用量的增加,一方面材料的交联密度增大,另一方面 ZnLaDC 的加入增强了橡胶与填料间的界面相互作用,从而使得复合材料中更多分子链的运动受限,使得  $T_g$  逐渐升高。由表 2 还可看出,随着促进剂 ZnLaDC 用量的增加,60 °C 对应的  $\tan \delta$  值逐渐减小,材料的滚动阻力逐渐减小。当 ZnLaDC 的用量为 5 份时,60 °C 的  $\tan \delta$  值下降至 0.208,相比于 ZnLaDC 的用量为 1 份的复合材料,滚动阻力降低了 14%。随着促进剂用量

的不断增大,复合材料在 60 °C 的  $\tan \delta$  值越来越接近传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 制得的复合材料。二者在 0 °C 处的  $\tan \delta$  值差别不大,说明在未添加活化体系 ZnO/SA 的情况下, ZnLaDC 的添加能有效降低 SBR/NR 胎面胶的滚动阻力。



Sample: ○—1#; ●—2#; △—3#; ▲—4#; ◇—5#; ◆—6#; □—7#

Fig 7 Temperature dependence of  $E'$  and  $\tan \delta$  of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

Table 2 DMA data of SBR/NR composites filled with different amount of ZnLaDC

Sample	$T_g$ /°C	$\tan \delta$ at $T_g$	$\tan \delta$ at 0 °C	$\tan \delta$ at 60 °C
1#	-33.60	0.608	0.228	0.251
2#	-32.25	0.604	0.231	0.241
3#	-31.50	0.619	0.231	0.216
4#	-30.70	0.568	0.216	0.210
5#	-30.05	0.567	0.217	0.209
6#	-30.80	0.574	0.219	0.208
7#	-31.45	0.567	0.215	0.197

## 3 结论

a) 随着 ZnLaDC 用量的增加, SBR/NR 胎面胶复合材料的硫化特性、压缩疲劳生热性能及耐磨性得到有效提高,当 ZnLaDCe 用量为 5 份时,复合材料的综合性能最佳。

b) 与传统硫化体系 ZnDC/ZnO/SA 制备的硫化胶相比,采用 ZnLaDC 制备的硫化胶具有更优异的静态力学性能及耐切割性。

## 参考文献:

- [1] Guzmán M, Vega B, Agulló N, et al. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited ( Part 2 ) [ J ]. Rubber Chemistry and Technology, 2012, 85(1) : 56 - 67.
- [2] Heideman G, Datta R N, Noordermeer J W M, et al. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(6) : 1388 - 1404.
- [3] Kolodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide——from synthesis to application: A review [ J ]. Materials, 2014, 7(4) : 2833 - 2881.
- [4] 崔雪静, 苏俊杰, 姜瑞玉, 等. 氧化锌在橡胶动态疲劳破坏历程中的作用机理 [ J ]. 合成橡胶工业, 2018, 41(2) : 125 - 129.
- [5] Roy K, Alam M N, Mandal S K, et al. Preparation of zinc-oxide-free natural rubber nanocomposites using nanostructured magnesium oxide as cure activator [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(43) : 42705.
- [6] Heideman G, Noordermeer J W M, Datta R N, et al. Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: A new route for zinc oxide reduction in rubber compounds [ J ]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(2) : 336 - 355.
- [7] Bukhina M F, Morozov Y L, van de Ven P M, et al. Mould fouling of EPDM rubber compounds [ J ]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2003, 56(4) : 172 - 183.
- [8] Anand K, Varghese S, Kurian T. Effect of nanoparticulate zinc oxide on the properties of natural rubber vulcanizates produced by latex compounding [ J ]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2017, 70(1/2) : 34 - 39.
- [9] Glebova Y, Severin N, Shershnev V, et al. Nitrogen-doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(17) : 46116.
- [10] Heideman G, Noordermeer J W M, Datta R N, et al. Various ways to reduce zinc oxide levels in SBR rubber compounds [ C ] // Macromolecular symposia. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006, 245(1) : 657 - 667.
- [11] 刘建, 田庆丰, 李小红, 等. 纳米材料增强液体硅橡胶的研究进展 [ J ]. 合成橡胶工业, 2018, 41(6) : 477 - 482.
- [12] Monsallier J M. Activate accelerated sulfur vulcanization and reduce zinc loading: Using zinc monomethacrylate [ J ]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(11) : 597 - 604.
- [13] Zou Yongkun, He Jingwei, Tang Zhenghai, et al. Effect of multifunctional samarium lysine dithiocarbamate on curing properties, static and dynamic mechanical properties of SBR/silica composites [ J ]. RSC Advances, 2016, 6(1) : 269 - 280.
- [14] 刘力, 摆音娜, 雷鸣, 等. 一种二乙基二硫代氨基甲酸基稀土——过渡金属双金属配合物硫化促进剂: CN, 104725432 A [ P ]. 2015 - 06 - 24.
- [15] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2001 : 44 - 66.

## Effect of bimetal rare earth accelerator on styrene-butadiene rubber/natural rubber tread rubber

HU Tao<sup>1</sup>, WANG Guang-ke<sup>2</sup>, WANG Ya-jing<sup>1</sup>, HU Shui<sup>1</sup>, WEN Shi-peng<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>

(1. Beijing Advanced Elastomer Engineering Technology Research Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Global Energy Internet Research Institute Co Ltd, Beijing 102211, China)

**Abstract:** Zinc lanthanum diethyldithiocarbamate complex (ZnLaDC) was prepared by coordination reaction. The effect of ZnLaDC amount on the curing characteristics and physical and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/natural rubber tread rubber were investigated without adding zinc oxide (ZnO)/stearic acid (SA), and compared with the vulcanizates prepared by traditional vulcanization system zinc diethyldithiocarbamate (ZnDC)/ZnO/SA. The results showed that with the increasing ZnLaDC amount, the curing characteristics, compression fatigue heat build-up performance and wear

resistance of styrene-butadiene rubber (SBR)/natural rubber (NR) tread composites were effectively improved. When the ZnLaDC amount was 5 phr, the comprehensive performances of the composite were the best. Compared with the vulcanizates prepared by traditional curing system ZnDC/ZnO/SA, the vulcanizates prepared by ZnLaDC had better static mechanical properties and cutting resistance.

**Key words:** accelerator; styrene-butadiene rubber; natural rubber; tread rubber; zinc oxide; diethyl dithiocarbamic acid complex; physical and mechanical property