

# 用于轮胎和橡胶制品的 Naugard Bio-XL 生物源橡胶硫化超促进剂

随着橡胶行业向 2030 年和 2050 年可持续发展目标迈进，需要原材料供应商不断创新以支持这一目标。这些供应商面临的主要挑战之一是要提供既能满足环境、健康和安全（EHS）以及可持续发展需求，又不损失性能的新材料。供应商正在加紧应对这一挑战，大量技术论文和新产品的发布都是为了实现这一可持续性和性能目标。

为轮胎行业提供的一些产品涉及用可再生替代品取代现有技术。轮胎公司本身也在创新新型可持续轮胎材料，如大陆集团和普利司通正在开发的新型乳橡胶。替代抗氧化剂、抗臭氧剂和促进剂等活性产品可能被认为更具挑战性，因为这项任务涉及发明一种新材料分子，而不是利用可再生原料来源复制现有结构。硫化过程对于创造可持续替代品来说尤其具有挑战性，因为这种化学体系的反应性对于生产需求和橡胶系统的性能都至关重要。

要在目标使用条件下获得理想的性能，橡胶产品的硫化至关重要。在许多橡胶制品（TRG）和轮胎中，加速硫化是首选技术，因为它在硫化速度、工艺安全（焦烧时间）以及耐热老化/压缩永久变形或动态/撕裂/磨损性能优化方面可广泛适应应用需求。一些 TRG 产品，如薄片、垫圈、软管和绝缘产品，不需要动态性能特性。因此，在使用超促进剂（如秋兰姆或氨基甲酸酯促进剂）时，只需添加少量或不添加硫磺（高效/供硫化），即可获得主要由单硫键形成的硫化网络。因此，此类橡胶制品在使用过程中可承受较高的温度。另一方面，轮胎制造商必须确保其产品具有耐久性和安全性所需的动态和静态性能。因此，硫化体系，尤其是用于轮胎胎面的硫化体系，都是基于亚磺酰胺类主促进剂配制的，这种促进剂具有出色的焦烧安全性，并且与硫磺的半有效配比下，可产生平衡良好的单体硫化、二硫化和多硫化交联，从而提高

耐磨性和抗撕裂性，并在牺牲硫化速度的情况下获得出色的弹性。

因此，轮胎胶料生产商继续努力，通过开发不会对物理性能产生不利影响的快速硫化体系来提高轮胎性能和生产产量。自从二氧化硅填充、低滚动阻力胎面配方问世以来，DPG（1,3-二苯基胍）一直被用作辅助促进剂，以优化硫化特性和填料分散性，并防止胶料储存硬化。即使在以炭黑填充为主的轮胎和 TRG 应用中，也可发现 DPG 与磺酰胺促进剂的协同组合。不过，DPG 会从 TWRP（轮胎磨损路面颗粒）中渗出，并降解成苯胺，进入环境中。轮胎和 TRG 行业正在努力寻找合适的 DPG 替代品。

在当今世界，轮胎公司必须在可持续性与轮胎性能和生产效率之间取得平衡。虽然现在已经出现了具有更好的 EHS 和可持续性特征的原材料来替代传统的填料和填充油，但在抗氧化剂，尤其是硫化剂方面的选择却少得多。因此，轮胎胶料生产商需要一种焦烧安全性与亚磺酰胺类相似、硫化速度与秋兰姆类相似、成分以生物原料为基础并能替代 DPG 的促进剂。

## 1 Naugard Bio-XL 超促进剂可替代 DPG

新推出的 Naugard Bio-XL 超促进剂是一种四烷基二硫化秋兰姆，与许多其他常用的秋兰姆促进剂不同，它不会形成高挥发性亚硝胺。作为一种立体受阻的秋兰姆，它非常适合在基于亚磺酰胺的加速器系统中取代 DPG。Naugard Bio-XL 超促进剂不仅能在半高效硫化体系中提供平衡的硫化网络，改善动态和磨损性能，还能在不影响焦烧安全性的情况下提高硫化速率。此外，为了支持轮胎和 TRG 行业的可持续发展目标，Naugard Bio-XL 的生物来源含量超过 85%（图 1）。NAUGARD BIO-XL 是圣莱科特国际集团的注册商标。



图1 70%负载下硅酸钙惰性载体上的Naugard Bio-XL超促进剂（商业产品）（左）和Naugard Bio-XL活性液体超促进剂（右）

自欧洲首次引入白炭黑胎面复合材料以来，低滚动阻力轮胎得到了长足的发展，如今的低滚动阻力轮胎采用了先进的官能化丁苯橡胶，其中含有高含量的增强抓地力树脂、超过100份的高表面白炭黑含量以及最新的白炭黑-硅烷偶联剂。虽然越来越多地使用白炭黑可以降低滚动阻力，但它也会延缓硫化，因此必须使用促进剂组合来满足轮胎硫化工艺的要求。作为主促进剂，亚磺酰胺是促进剂组合的骨干，可提供基本的焦烧安全性和均衡的硫化网络。作为辅助促进剂，DPG可作为增效剂添加，以提高硫化速度，同时又不损失焦烧安全性，并减少有害的填料-填料相互作用，这种相互作用会导致混合过程中胶料黏度过高以及胶料储存硬化。

在本文中，将Naugard Bio-XL超促进剂与DPG进行了对比评估，以在高负载白炭黑胎面配方中保持物理性能和理想的硫化曲线。与白炭黑胎面胶中的DPG相比，Naugard Bio-XL可为轮胎制造商带来以下好处：

- (1) 在不损失焦烧安全性和诱导时间的情况下提高硫化率；
- (2) 门尼黏度和加工参数与DPG对照组相似；
- (3) 提供相似的物理性能，更好的热老化保持性和更高的补强性；
- (4) 通过DIN质量损失测量，耐磨性提高了10%；
- (5) 显著改善聚合物-填料相互作用的交互参数(IP)和滞后性。

## 2 试验

评估了Naugard Bio-XL超级促进剂在高负载SBR/BR胎面配方中对DPG的效果。在高填充SBR/BR胎面配方中对三种硫化体系进行了比较：

- (1) 对照组包括典型的CBS/DPG/硫磺硫化体系。
- (2) 系统A用Naugard Bio-XL 10D超促进剂取代了所有DPG，用量为对照组中DPG用量的25%。
- (3) 系统B用Naugard Bio-XL超促进剂取代了所有DPG，用量为对照组中DPG用量的50%。

Naugard Bio-XL的活性成分在室温下呈液态，因此该产品以自由流动的粉末形式提供，70%的活性成分以硅酸钙为载体（干液体）。因此，与对照胶料中的DPG相比，要达到25%或50%的剂量，需要0.8或1.6份的Naugard Bio-XL干液体。

白炭黑乘用车轮胎胎面配方基于高、低 $T_g$  sSBR与钕BR的混合物（油扩展sSBR/fct-sSBR/BR，35/40/25），并含有高负载量的100份高分散性白炭黑，CTAB表面积为 $160\text{ m}^2/\text{g}$ 。聚合物选择目的是衍生出一种四季皆宜的胎面胶，其胶料 $T_g$ 目标值约为 $-30^\circ\text{C}$ 至 $-35^\circ\text{C}$ 。

在1.6 L的班伯里（Farrel Technolab BR1600）密炼机中以三段式混炼胶料，并在最后的生产混炼步骤中，在降低的温度下添加硫化剂。表1列出了一段混炼（MB1）、二段混炼（remill）和终炼之间的配料添加情况。在非生产性混炼循环1和2（MB1和Remill）结束时都增加了一个热处理步骤。在每个混炼周期中，将温度保持在 $145\sim 150^\circ\text{C}$ 之间，延长混炼周期3分钟（热处理6min）。这一程序通常用于确认硅烷化过程是否完成，并确保胶料性能达到最佳。

在TAMV1门尼黏度计上测量了 $100^\circ\text{C}$ 下的门尼黏度和 $135^\circ\text{C}$ 下的门尼焦烧。在TA MDRone动模流变仪上测量了 $160^\circ\text{C}$ 下的硫化值。使用TA RPA和ARES G2 DMA测量未老化和老化的物理性能以及黏弹性性能。

## 3 结果和讨论

### 3.1 使用 Naugard Bio-XL 可加快硫化速度并提高焦烧安全性

表2中的数据表明，Naugard Bio-XL为加工带来了显著的益处，包括加快硫化速度和提高系统A的焦烧安全性。这是由于高效Naugard Bio-XL的用量增加，从而加快了交联反应速度。在两种Naugard

表1 胶料配方

单位：份

成分	DPG 对照组	Naugard Bio-XL25% DPG: 系统 A	Naugard Bio-XL 50% DPG: 系统 B
第一周期 (MB1)			
sSBR 丁腈橡胶 VSL 4526-2	48.13	48.13	48.13
丁腈橡胶 (丁腈橡胶 CB 24)	25.0	25.0	25.0
SLR 3402	40.0	40.0	40.0
HDS 硅胶, 160 CTAB	100.0	100.0	100.0
TDAE 油	20.0	20.0	20.0
TESPT, S4 硅烷	8.0	8.0	8.0
总计	241.13	241.13	241.13
第二周期 (Remill)			
N330 CB	10.0	10.0	10.0
TDAE 油	9.5	9.5	9.5
6PPD	2.5	2.5	2.0
TMQ	1.5	1.5	1.5
MC 蜡	2.0	2.0	2.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2.0	2.0	2.0
总计	271.13	271.13	271.13
最后周期 (final)			
硫磺	1.4	1.4	1.4
CBS	1.8	1.8	1.8
DPG	2.2	-	-
Naugard Bio-XL (70% 活性成分)	-	0.79	1.58
总计	276.53	275.12	275.91

Bio-XL 用量下, 总体交联密度 (如 MH-ML 扭矩 $\delta$ 值所示) 与对照 DPG 胶料非常接近。门尼黏度与基于 ML1+4 和 G'100°C 未硫化的对照组相似。七天后,

未硫化的成品胶料的货架贮存情况是稳定的, 这从 100°C 下未硫化的 G 值增加可以看出。

三种胶料的物理性质如表3所示。Naugard Bio-XL

表2 加工性能

加工性能	单位	DPG对照组	Naugard Bio-XL25% DPG: 系统 A	Naugard Bio-XL50% DPG: 系统 B
ML(1+4), 100 °C, FM	分钟	82.4	82.8	83.0
G' 未硫化, 100 °C, 14%, 0.83 Hz, 第 1 天		237	238	238
G' 未硫化, 100 °C, 14%, 0.83 Hz, 第 7 天		276	296	291
Tan $\delta$ , 100 °C, 14%, 0.167 Hz, 第 1 天		0.556	0.563	0.566
Tan $\delta$ , 100 °C, 14%, 0.167 Hz, 第 7 天		0.488	0.470	0.479
焦烧t5, 135 °C时	分钟	14.6	14.8	12.6
焦烧t, 最低黏度	分钟	40	42	42
MDR 160 °C, 30 分钟时				
最小扭矩 (门尼低扭矩)	分米	3.0	3.2	3.2
最大扭矩 (门尼高扭矩)	分米	19.7	19.4	19.4
$\Delta$ 扭矩	分钟	16.7	16.2	16.3
ts5	分钟	2.1	3.6	3.2
T10	分钟	0.7	0.7	0.8
T50	分钟	3.6	5.2	4.2
tc 90, 160 °C 时	分钟	16.2	14.5	13.4

以更高的剂量 (系统B) 应用, 表现出更有效的硫化系统的典型反应, 由于转向更单硫化物的网络, 从而降低了拉伸和断裂时的拉伸应力。另一方面, 根据增强指数 (RI=M300/M100), 300%模量进一步增加, 这表明在NaugardBio-XL存在的情况下, 聚合物与填料的相互作用更强, 导致硫化胶更硬。因此, 与DPG对

照和Naugard Bio-XLSystemA相比, 总撕裂能Ts\*E (如拉伸\*伸长率值所示) 降低到78%。如果以更高的剂量添加Naugard Bio-XL, 则需要对硫化剂进行一些调整, 以保持整体的促进剂/硫比。此外, 稍微增加填充油, 或添加工艺助剂或树脂, 可以平衡刚度的增加, 避免对拉伸强度和总撕裂能的不利影响。

表3 物理特性

物理特性, 未老化	单位	DPG 对照组	Naugard Bio-XL25% of DPG: 系统 A	Naugard Bio-XL50% of DPG: 系统 B
100% 模量	MPa	2.0	2.0	2.3
300% 模量	MPa	8.7	9.3	11.0
拉伸应力(Ts)	MPa	20.5	21.0	19.1
伸长率(E)	%	499	489	420
RT 时的硬度计 A	邵A	66	67	69
Ts*E		10, 255	10, 253	8, 030
Ts*E	正常 %	100	100	78
加固指数, RI(M300/M100)		4.3	4.6	4.8
RI (M300/M100) 标准化	正常%	100	106	112
DIN 磨损, 体积损失	mm <sup>3</sup>	136	124	125
磨损/磨蚀	正常%	100	110	109

图2和图3显示了基于Naugard Bio-XL负载的物理性能的趋势和差异, 以及在100°C下72h后老化性能的恢复。Naugard Bio-XL System A的性能最接近对照 DPG。总体而言, 热空气老化对所有试品的影响非常相似, 而Naugard Bio-XL不影响老化特性。有趣的是, 从表3中报告的DIN磨损质量损失(通过旋转法)结果可以看出, Naugard Bio-XL的影响结果提高了10%。Naugard Bio-XL观察到的聚合物-填料相互作用的改善对耐磨性有积极影响, 这弥补了Naugard Bio-XL在50%的较高负载下引起的更多单硫化物交联的不利影响。

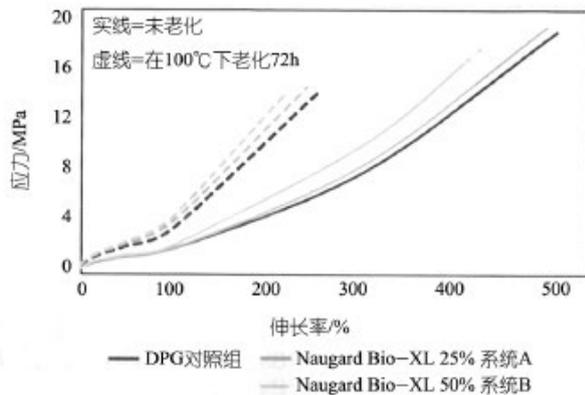


图2 应力/应变图(未老化与老化)

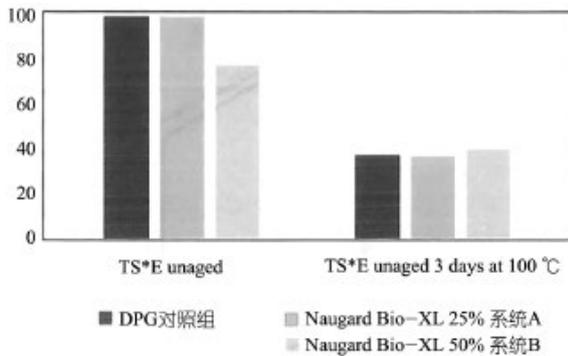


图3 抗拉强度(Ts\*E)指标

DIN 磨损率并不能完全代表轮胎在道路上的磨损情况。尽管如此, 所获得的积极结果表明, Naugard Bio-XL 的使用不会对最终应用中的磨损性能产生负面影响。

与白炭黑填充低滚动阻力轮胎的标准辅助促进剂 DPG相比, Naugard Bio-XL 促进剂在加工特性和物理性能之间实现了良好的平衡, 既能提高补强水平, 又能保持老化性能。圣莱科特国际集团预计, Naugard Bio-XL 将导致硫化网络在更高效的硫化体系(更高的促进剂/硫比率)中向更多的单硫链接转变, 他们还将在今后的工作中审查交联分布。

### 3.2 Naugard Bio-XL 改善了聚合物与填料的相互作用、滞后和相互作用参数

佩恩效应( $\Delta G$ )或应变引起的 G'模量降低通常与填料-填料相互作用或填料网络有关。较低的填料-填料相互作用表明聚合物填料的相互作用更强烈, 在动态加载条件下会导致滞后损失减少。表4 和图4、图5 中的数据与上述改进相一致。从系统 A 切换到系统 B 时, 佩恩效应( $\Delta G'$  at 60°C)和滞后( $\tan\delta_{max}$  at 60°C)都得到了显著改善。

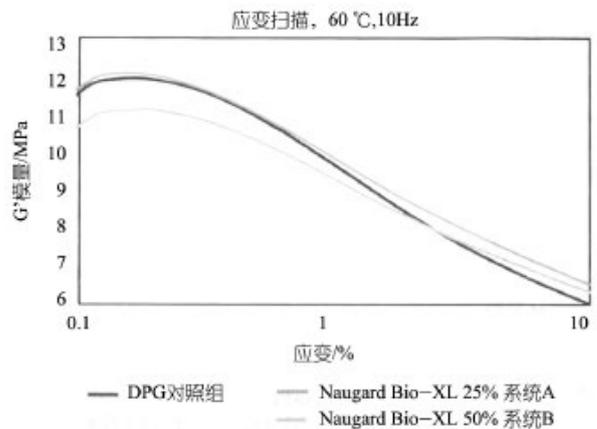


图4 佩恩效应

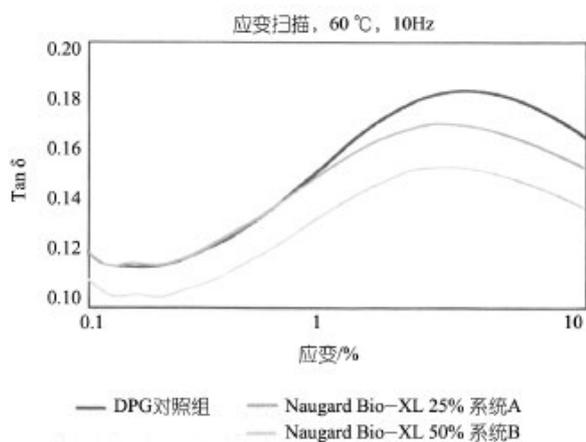


图5 滞后性

相互作用参数 (IP) 描述了弹性模量的静态变化与动态变化之间的关系, 该参数最初由 J. A. Ayala 确定, 并在 1989年 5月9~12 日于墨西哥城召开的美国化学学会橡胶分会会议上进行了介绍。这项工作的范围已经超出了 Ayala 所做的 CB 填充工作, 包括了二氧化硅填充胶料, 并继续考虑增强填料相互作用参数。

$$IP = (M300 - M100) / \text{佩恩效应}$$

与 DPG 控制相比, 系统 A 具有 13% 的 IP 和 10% 的滞后改进; 系统 B 比 DPG 具有 56% 的 IP 和 36% 的滞后改进。这些结果证实了引入 Naugard Bio-XL 后聚合物-填料相互作用的显著改善, 尤其是在更高的 50% 负载水平下。

表4 动态特性

	单位	DPG 控制	Naugard Bio-XL 25% DPG; 系统 A	Naugard Bio-XL 50% of DPG; 系统 B
应变扫描, 60°C, 10 Hz				
0.1% 时的 G'	MPa	11.5	11.8	10.8
10% 时的 G'	MPa	6.1	6.6	6.3
Tan δ 最大值		0.182	0.166	0.150
ΔG', 佩恩效应	MPa	5.3	5.2	4.5
佩恩效应标准化		100	103	119
交互参数(IP)		1.2	1.4	1.9
IP 标准化	%	100	113	156
温度扫描, 0.25% γ, 10 Hz				
60°C 时的 Tan δ		0.120	0.123	0.112
75 °C 时的 Tan δ		0.111	0.110	0.099
Tg 时的 Tan δ		0.451	0.464	0.478
0°C 时的 Tan δ		0.269	0.277	0.269
Tg 时的温度	°C	-33	-31	-32

图6 包含低温 tanδ 测试结果。损耗角δ的正切值是硫化胶在动态 (正弦) 载荷作用下的滞后损耗指标。较低的 tanδ 或滞后可归因于填料与填料之间的相互作用减弱以及聚合物与填料之间的相互作用增强。因此, 在 Naugard Bio-XL 中观察到峰值 Tg 时胶料 tanδ 值的降低也表明聚合物与填料的相互作用得到了改善, 而 Tg 值的轻微变化则表明牵引性能得到了改善。

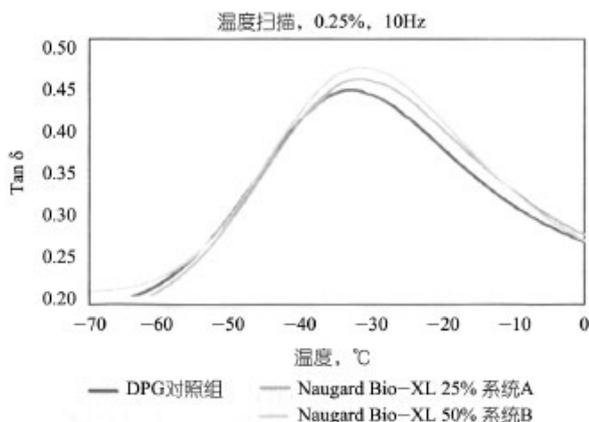


图6 低温下的tanδ

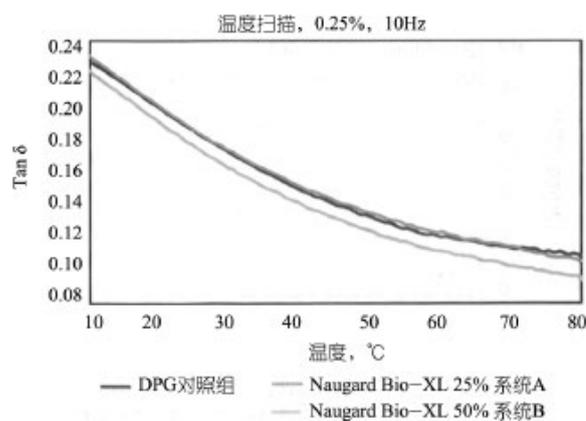


图7 高温下的tanδ

损耗角的正切值 (tanδ) 在 60°C 左右的高温下是实验室公认的轮胎胎面配方滚动阻力指标。图7 显示了用 Naugard Bio-XL 替代二级促进剂 DPG 时的结果。当对照组配方中的 DPG 含量达到 50% 时, tanδ 明显降低, 这反过来又会降低滚动阻力或提高公路轮胎的燃油效率。这一积极的结果再次表明, Naugard

Bio-XL 能够提高聚合物与填料之间的相互作用水平。

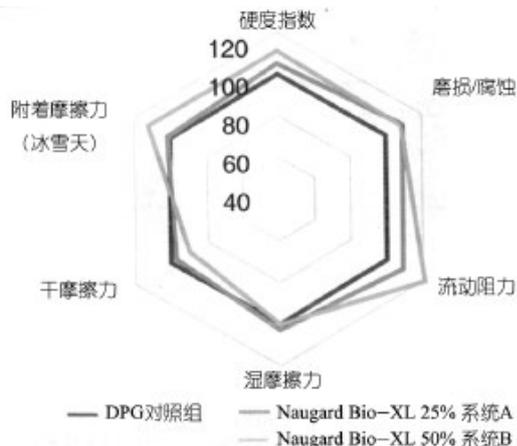


图8 轮胎性能图

表5 轮胎性能预测因素

属性 (标准化)	DPG对照组	Naugard Bio-XL	
		XL25% DPG: A 系统	50% DPG: 系统 B
佩恩效应	100	103	119
硬度指数	100	105	111
磨损/磨蚀	100	110	109
滚动阻力	100	109	121
抗湿滑性 (常规)	100	103	100
冰雪天抗湿滑性	100	101	112

表5 汇总了 Naugard Bio-XL 两个牌号和 DPG 对照胶料的性能指数，图8 的蜘蛛图对此进行了说明。这些指数基于已知的统一化实验室数据值（物理/动态），作为潜在的胎面性能指标。总体而言，用 Naugard Bio-XL 替代 DPG 后，高二氧化硅胎面配方的性能范围大幅扩大，轮胎性能的不同实验室预测指标

也证明了这一点。目前仍需在实际轮胎胎面测试项目中进行验证。

#### 4 结论

与白炭黑胎面胶中的 DPG 相比，Naugard Bio-XL 超促进剂可为轮胎制造商带来以下好处：

- (1) 在不影响焦烧安全性和诱导时间的情况下提高硫化率。
- (2) 门尼黏度和加工参数与 DPG 相似。
- (3) 提供相似的物理性能、更好的热老化保持性和更高的补强参数。
- (4) 根据DIN质量损失测量，耐磨性提高 10%。
- (5) 显著改善聚合物与填料之间的相互作用参数 (IP) 和滞后性。

这些结果是通过用 Naugard Bio-XL 简单地交换二级促进剂 DPG 而获得的。如果对促进剂的总用量、促进剂/硫的比例或扩展油的添加量稍作调整，还可以进一步优化拉伸性能。

总之，Naugard Bio-XL 可以方便地替代 DPG。它不会形成对工人造成危害的高挥发性亚硝酸胺，并有助于提高硅填充胎面胶的性能，包括允许用户在达到相同橡胶性能的情况下减少 50% 的添加剂用量。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.2/2024, by John Kounavis,Nancy Winchester;Joachim Kiesekamp and Ken Lauffer;SI Group

