

氧气氧化法合成促进剂 NS 的应用研究

杜孟成,李云峰,宋彦哲,赵红霞,杨振林

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:研究氧气氧化法合成的促进剂 NS 在不同橡胶配方中的应用。结果表明,与传统工艺合成的促进剂 NS 相比,氧气氧化法合成的促进剂 NS 的各项理化性能均达到国家标准要求,胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能基本相当,可减少环境污染。

关键词:促进剂;氧气氧化法;环境保护

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)05-0290-03

次磺酰胺类橡胶硫化促进剂 NS 属于伯胺类促进剂,分解产生叔丁胺,叔丁胺与空气中的氧化氮反应生成叔丁醇和异丁烯,不会产生亚硝胺,对人体无致癌危害,是环境安全型促进剂,现已成为国际上通用的主流促进剂^[1]。

目前国内外主要采用次氯酸钠法合成促进剂 NS,该方法的特点是工艺成熟,反应条件温和,产品质量较好,收率较高,技术难度小,开发容易,可快速实现工业化,但是会产生大量废水,每吨产品产生 6~8 t 的高含盐废水,难以直接生化处理,废水处理费用相当高^[2]。

随着环保费用和环保压力的增大,环境污染问题将成为制约我国橡胶助剂及中间体发展的“瓶颈”之一,橡胶助剂生产企业治理环境污染的根本出路在于开发和推广应用清洁工艺,将污染消灭在合成工艺中^[3-4]。

山东阳谷华泰化工股份有限公司及国家橡胶助剂工程技术研究中心多年来一直致力于橡胶助剂的环保清洁工艺研究,目前已经形成了多项专利及工业化成果。本工作研究其氧气氧化法合成的促进剂 NS 在不同橡胶配方中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限责

任公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号 1502,中国石油吉林石化公司产品;氧气氧化法和次氯酸钠法促进剂 NS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

配方一:NR 100,炭黑 N220 55,氧化锌(ZnO-80) 5,硬脂酸 2,防老剂 3,芳烃油 4,硫黄(S-80) 2.5,促进剂 NS 1,其他 4.5。

配方二:NR 70,BR 15,SBR 15,炭黑 N220 52,ZnO-80 5,硬脂酸 2,S-80 1.5,促进剂 NS 1,其他 4.5。

1.3 主要设备和仪器

XSK-160 型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;X(S)M-1.5 L 智能实验密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;Instron 3365 型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型无转子硫化仪,美国阿尔法科技公司产品;GT-7012-D 型 DIN 磨耗试验机、GT-7017-NM 型老化试验机和比重直读天平,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Rheomix 30000S 型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在密炼机中进行,依次加入生胶、炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂等,混炼至 $(145\pm 5)^{\circ}\text{C}$,在开炼机上出片,冷却待用;二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶

作者简介:杜孟成(1973—),男,山东聊城人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发、应用和科研管理工作。

在开炼机上 3 mm 辊距包辊 1 min,加入硫黄、促进剂 NS,吃料 1 min,左右各割刀 3 次,最小辊距打 6 个包,3 mm 辊距打 4 个卷,下片待测。

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 理化分析

氧气氧化法和次氯酸钠法促进剂 NS 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 两种工艺合成促进剂 NS 的理化分析结果			
项 目	实测值		指标 ¹⁾
	氧气氧化法 促进剂 NS	次氯酸钠法 促进剂 NS	
外观	淡黄色粒状	奶白色粒状	白色或淡黄色 粉末、粒状
初熔点/℃	108.5	107.1	≥104.0
加热减量(70℃)/%	0.15	0.20	≤0.40
灰分质量分数	0.001	0.002	≤0.003
甲醇不溶物质量分数	0.004 5	0.001 3	≤0.01
游离胺质量分数	0.002 3	0.002 2	≤0.005 0
纯度/%	99.0	98.5	≥96.0

注:1)GB/T 21840—2008。

从表 1 可以看出,氧气氧化法和次氯酸钠法合成促进剂 NS 的各项理化性能均达到国家标准要求。

2.2 硫化特性和物理性能

采用氧气氧化法或次氯酸钠法合成促进剂 NS 对配方一和二胶料性能的影响对比分别如表 2 和 3 所示。

从表 2 和 3 可以看出,在不同橡胶配方中,与传统的次氯酸钠法合成的促进剂 NS 胶料相比,氧气氧化法合成的促进剂 NS 胶料的硫化特性及硫化胶的物理性能和耐老化性能均基本相当,可以实现绿色化替代。

3 结语

氧气氧化法合成促进剂 NS 是一条绿色清洁的生产工艺路线,基本没有废水产生,从根本上消除了复杂的末端废水治理。日益严峻的环境问题迫使我们必须加快各项产业的节能环保和绿色化进程;轮胎的绿色化、橡胶助剂的环保清洁化也迫

表 2 两种工艺合成促进剂 NS 对配方一胶料性能的影响对比

项 目	氧气氧化法 促进剂 NS	次氯酸钠法 促进剂 NS
门尼焦烧时间(140℃)/min		
t_5	14.02	14.04
t_{35}	16.54	16.54
硫化仪数据(151℃)		
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	19.68	19.67
t_{10}/min	4.41	4.35
t_{50}/min	6.75	6.77
t_{90}/min	10.88	10.94
硫化胶性能(151℃×15 min)		
邵尔 A 型硬度/度	66	66
100%定伸应力/MPa	3.6	3.6
300%定伸应力/MPa	18.7	18.6
拉伸强度/MPa	24.17	23.92
拉断伸长率/%	396	398
DIN 磨耗量/cm ³	0.108	0.113
回弹值/%	49	50
100℃×48 h 老化后		
拉伸强度/MPa	19.91	19.77
拉伸强度变化率/%	—18	—17
拉断伸长率/%	275	277
拉断伸长率变化率/%	—31	—30

表 3 两种工艺合成促进剂 NS 对配方二胶料性能的影响对比

项 目	氧气氧化法 促进剂 NS	次氯酸钠法 促进剂 NS
门尼焦烧时间(140℃)/min		
t_5	16.85	16.68
t_{35}	19.67	19.35
硫化仪数据(151℃)		
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	14.25	14.32
t_{10}/min	6.21	6.08
t_{50}/min	8.99	9.07
t_{90}/min	14.42	14.31
硫化胶性能(151℃×15 min)		
邵尔 A 型硬度/度	64	64
100%定伸应力/MPa	1.9	1.9
300%定伸应力/MPa	10.9	10.8
拉伸强度/MPa	22.3	21.7
拉断伸长率/%	547	540
DIN 磨耗量/cm ³	0.175	0.179
回弹值/%	34	34
100℃×48 h 老化后		
拉伸强度/MPa	19.8	19.3
拉伸强度变化率/%	—11	—11
拉断伸长率/%	417	410
拉断伸长率变化率/%	—24	—24

在眉睫。氧气氧化法绿色环保工艺合成的促进剂 NS 的成功推广与应用势必会对橡胶行业的绿色化进程起到积极的作用。

参考文献:

- [1] 余传文. 促进剂 NS 绿色环保工艺催化氧化法的制备[A]. 第九届全国橡胶工业新材料技术论坛论文集[C]. 北京: 中国橡

胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 2009: 130-135.

- [2] 刘俊宝. 促进剂 TBBS 的评价[J]. 兰化科技, 1998, 12(4): 194-198.

- [3] 许春华. 我国橡胶工业主要原材料的绿色化进展[J]. 轮胎工业, 2011, 31(3): 131-138.

- [4] 许春华. 中国橡胶助剂工业在绿色浪潮中前进[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(3): 1-9.

收稿日期: 2015-03-06

Application of Accelerator TBBS Produced by Oxygen Oxidation Method

DU Meng-cheng, LI Yun-feng, SONG Yan-zhe, ZHAO Hong-xia, YANG Zhen-lin

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of accelerator TBBS produced by oxygen oxidation method in different rubber formula was investigated. The experimental test results showed that the physical and chemical properties of accelerator TBBS made by the oxygen oxidation method met the requirements of national standards. Compared with the accelerator TBBS from the traditional synthesis process, the curing behavior of the compound and the physical properties of the vulcanizates using TBBS from oxygen oxidation process changed little, and the environmental pollution could be reduced by using the new process.

Key words: accelerator; oxygen oxidation; environmental protection

肯天推出 3 款无硅轮胎内喷涂剂

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

美国肯天公司于 2015 年 2 月 10—12 日在德国科隆轮胎技术展上隆重推出 3 款新型无硅轮胎内喷涂剂。

用于轮胎硫化工艺的全新的无硅内喷涂剂系列包括以下 3 类产品。①无粉轮胎内喷涂剂: 硫化前喷涂在轮胎内部, 提供卓越的润滑性及硫化均匀性。②含粉轮胎内喷涂剂: 采用特殊配方, 提供最佳的润滑性和排气性。③持久性无粉轮胎喷涂剂: 为硫化胶囊表面带来存储型润滑及脱模功能, 一次喷涂可对多条未硫化轮胎进行脱模。

即用型无硅内喷涂剂系列产品可使轮胎生产商非常方便地实现轮胎个性化功能延伸, 如增加抗穿刺密封胶、吸音垫或电子传感器。过去在添加此类个性化功能件之前, 需要清除硫化后残留在轮胎内侧的含硅类喷涂剂, 清洗过程耗时、增成本。使用无硅内喷涂剂只需要简单的水洗即可清除硫化轮胎内侧的残留物, 有时甚至不需要水洗。这样轮胎生产商可以显著节约成本, 提高生产效

率, 并改善工厂环境。

[肯天(上海)贸易有限公司 李 丹]

一种二氧化硅接枝氧化石墨烯/橡胶复合材料的制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332; TQ336.1 文献标志码: D

由中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司申请的专利(公开号 CN 104262700A, 公开日期 2015-01-07)“一种二氧化硅接枝氧化石墨烯/橡胶复合材料的制备方法”, 涉及的二氧化硅接枝氧化石墨烯/橡胶复合材料以天然橡胶为主料, 以高超耐磨炭黑、高分散白炭黑、白炭黑分散剂、二氧化硅接枝氧化石墨烯纳米粒子、硅烷偶联剂、热稳定剂 HS-80 和抗硫化返原剂 WK-901 为辅料, 以一定的用量比混合, 经密炼机混炼, 制备出混炼胶, 用挤出机挤出的方式将混炼胶制备成半成品胶。该复合材料具有生热低、抗拉强度高、撕裂强度高、耐磨性能好、热稳定性好等特点, 应用于航空轮胎胎面胶, 安全性及寿命均有提高。

(本刊编辑部 马 晓)