

次磺酰胺类硫化促进剂热裂解行为初探

董彩玉, 苍飞飞

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:采用热重分析法(TG)和裂解气质联用法(PGC-MS)对3种典型的次磺酰胺类橡胶硫化促进剂的热裂解行为进行初步研究。结果表明:在选定的分析条件下,TG法和PGC-MS法分析结果有一定的一致性;TG分析中,促进剂NS的质量损失初始温度、质量损失最快温度和质量损失终止温度均最低,促进剂CZ其次,促进剂DZ最高,促进剂CZ质量损失速率最大;PGC-MS分析中3种促进剂均可以检测到其原分子,小分子胺为区分3种次磺酰胺类硫化促进剂的主要标志物。

关键词:次磺酰胺类促进剂;热重分析;裂解气质联用;热裂解行为

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-04

次磺酰胺类硫化促进剂是目前世界上使用最广泛的一类硫化促进剂,其具有焦烧时间长、硫化活性大的特点,胶料具有较宽广的硫化平坦期,硫化胶的硫化程度比较高、物理性能优良,且耐老化性能相当好。随着合成橡胶的发展及高分散性炉法炭黑的推广应用,该类硫化促进剂成为近年来发展最快,也是最有前途的一类硫化促进剂。其中大量应用的有促进剂CZ,NS,NOBS,DZ和OTOS等,它们均为硫醇基(也称巯基)苯并噻唑的衍生物^[1]。

据报道以仲胺为基础的硫化促进剂(如促进剂NOBS,OTOS和DZ)和硫黄给予体分解后会产生仲胺,并与空气中或者配合剂中的氮氧化物NO_x在酸性条件下生成稳定的N-亚硝胺。国外许多国家已经尝试用其他促进剂代替这些物质^[2],相对而言促进剂CZ和NS属于环保类促进剂。但由于促进剂DZ的焦烧时间长,故操作安全性更高,其硫化胶物理性能和动态性能较好,有利于改善橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合性能。因此,硫化促进剂DZ现在仍被广泛应用于子午线轮胎的胎体帘布胶和胎圈补强带附胶等配方中^[3],在轮胎各部件配合剂分析中也经常检测到促进剂DZ及其残留物。

本工作通过热重分析法(TG)及裂解气质联用

法(PGC-MS)对橡胶中常用的3种次磺酰胺类硫化促进剂NS,CZ和DZ的热裂解行为进行了初步研究,给相关技术人员一些参考,同时为绿色橡胶行业助剂检测积累原始数据。

1 实验

1.1 试验样品

硫化促进剂NS,CZ和DZ,均来源于国内知名品牌助剂生产商。依据产品标准测试为优级品。

1.2 试验仪器

Discovery TGA 550型TG分析仪,美国TA仪器公司产品;PY-2020iD型热裂解仪,日本Frontier公司产品;Agilent 7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品。

1.3 试验方法

TG分析:在程序控制温度下,测量物质在给定气氛中质量的变化与温度之间的函数关系,即可得到物质的TG曲线,其对温度(或时间)求导得到微商热重(DTG)曲线。

PGC-MS分析:样品经热裂解仪进入气相色谱柱分离,经质谱检测,得到各组分质谱图及样品总离子流色谱(TIC)。每个试样至少重复测定2次。将TIC谱中各峰对应的质谱利用NIST标准谱库检索进行各主要化学成分的鉴定,并结合有关文献数据和相关专业背景进一步加以确认。

1.4 试验条件

TG分析仪:设置空坩埚为空白,将少量样品

作者简介:董彩玉(1982—),女,河北唐山人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶分析检测工作。

E-mail:dey1017@163.com

放入坩埚内,精确称取样品质量,40 mL·min⁻¹高纯氮气气氛,起始温度为20℃,升温速率为5℃·min⁻¹,终止温度为550℃。

热裂解仪:裂解温度为300℃,接口温度为280℃,惰性气氛为高纯氮气。

气相色谱仪:色谱柱DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气,流速为1.0 mL·min⁻¹,气化温度为280℃,接口温度为280℃。柱温采用程序升温,初始温度为50℃,以10℃·min⁻¹速率升温至280℃,保持20 min。

质谱条件:EI源,电子能量为70 eV,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,离子扫描采用全扫描方式,扫描范围为30~500 amu。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

硫化促进剂NS,CZ和DZ的热裂解TG和DTG曲线如图1—3所示。从TG和DTG曲线可以观察到3种硫化促进剂均具有热不稳定性,这与其硫化促进剂的用途一致。

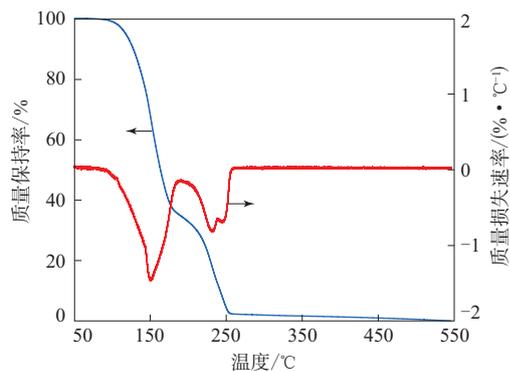


图1 硫化促进剂NS的TG和DTG曲线

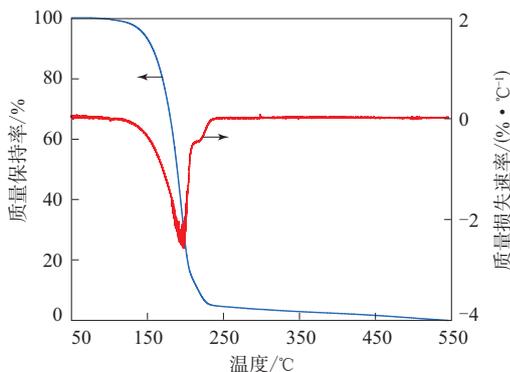


图2 硫化促进剂CZ的TG和DTG曲线

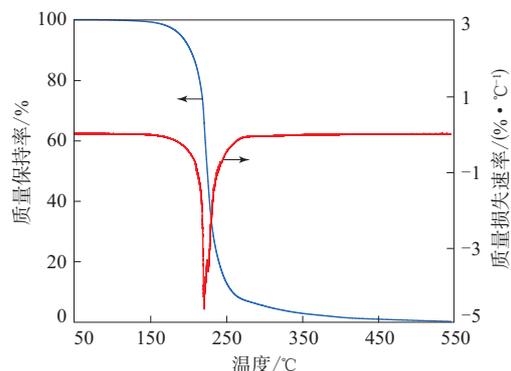


图3 硫化促进剂DZ的TG和DTG曲线

3种硫化促进剂在50~550℃范围内随温度升高显示出非常明显的质量损失,具有相似但不同的热裂解特性,典型数据列在表1中。

表1 3种硫化促进剂的TG和DTG热裂解特性参数

项目	促进剂NS	促进剂CZ	促进剂DZ
$T_e/^\circ\text{C}$	128.12	166.94	213.18
$T_{\max}/^\circ\text{C}$	147.47	198.15	233.39
$T_f/^\circ\text{C}$	253.10	324.25	486.90
$r/(\% \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	1.46	2.67	1.73
$W_{200}/\%$	68.42	77.06	8.36
$W_{300}/\%$	99.88	98.60	94.31

注: T_e —质量损失初始温度(以外推起始温度计); T_{\max} —质量损失最快温度; T_f —质量损失终止温度(以质量损失99%计); r —质量损失最大速率; W_{200} —200℃时质量损失率; W_{300} —300℃时质量损失率。

从表1可以看出:促进剂NS的 T_e 、 T_{\max} 和 T_f 均最低,且热裂解明显提前;促进剂DZ的 T_e 、 T_{\max} 和 T_f 均最高;促进剂CZ居中。推断是因为促进剂NS相对于促进剂CZ和DZ有更强的分解活性,从而使其热稳定性相对较差。3种硫化促进剂同为迟延性促进剂,配方实践中使用促进剂DZ的胶料焦烧时间最长,操作安全性更高,DG和DTG数据与其一致。质量损失速率最大的是促进剂CZ,表明其在裂解温度下反应更剧烈。

一般的硫化温度均不会超过200℃,计算此温度的质量损失率,对分析硫化时起促进作用的促进剂比例有一定的参考价值。常规的橡胶有机配合剂在300℃均可以汽化或分解,而此温度不会破坏橡胶的结构,计算此温度的质量损失率,对橡胶配合剂的分析有指导意义。从表1还可以看出,200℃时,促进剂NS和CZ的质量损失率均达到70%左右,而促进剂DZ不足10%,差异显著。这

与促进剂DZ在迟延类促进剂中属于后效型促进剂一致。在300 °C时,促进剂NS和CZ质量损失率近100%,促进剂DZ也达到94.31%。

3个样品的试验条件相同。因为影响TG法测定结果的因素不少,包括仪器因素、试验条件、参数的选择和试样的影响因素等。因此,测定值与实际有一定的差异。

2.2 PGC-MS分析

3种硫化促进剂的TIC谱分别如图4—6所示,

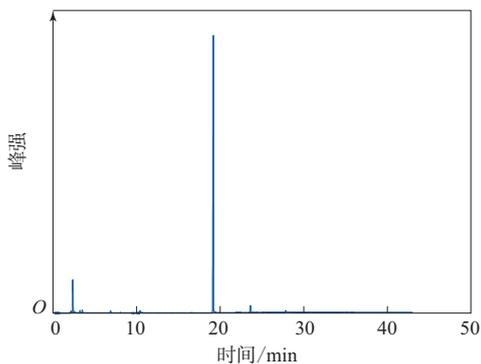


图4 硫化促进剂NS在300 °C下的TIC谱

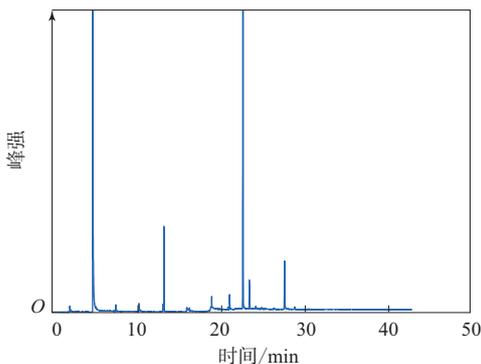


图5 硫化促进剂CZ在300 °C下的TIC谱

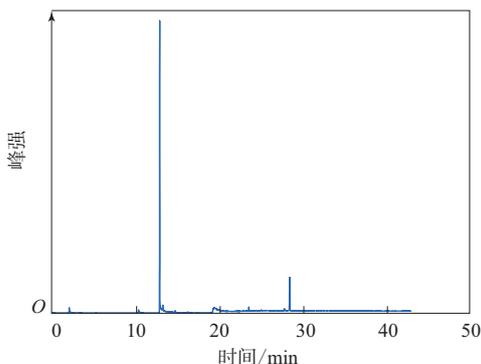


图6 硫化促进剂DZ在300 °C下的TIC谱

其定性结果比较见表2。裂解模式为样品在进样的瞬间裂解,温度为300 °C,此温度为PGC-MS仪器在分析橡胶类有机配合剂时常用的条件,也是仪器低温裂解的温度上限。

表2 3种硫化促进剂的裂解气质联用定性比较

项 目	促进剂NS	促进剂CZ	促进剂DZ
苯并噻唑	√	√	√
巯基苯并噻唑	√	√	√
小分子胺	叔丁胺	环己胺	二环己胺
原分子	√	√	√
其他组分	√	√	√

注:√表示检测存在。

从图4—6和表2可以看出,3种促进剂均可以检测到其原分子,促进剂NS,CZ和DZ热裂解产物特征峰分别对应3种小分子胺类化合物,叔丁胺、环己胺和二环己胺,同时3种硫化促进剂的裂解产物均存在苯并噻唑和巯基苯并噻唑(促进剂M)及其他组分。这就提示在气质分析中检测到苯并噻唑和巯基苯并噻唑时需要考虑次磺酰胺类促进剂和苯并噻唑类促进剂单一存在或同时存在的可能性,不能简单地判断为促进剂M。

样品采用微量固体直接进样,避免了溶剂对样品溶解度及稳定性的影响。在前期探索试验中发现溶剂溶解进样的结果平行性差,尤其是促进剂CZ在溶剂中极其不稳定,受环境影响很大。使用溶剂的另一个不足之处在于,谱图采集时的溶剂延迟对小分子胺的检出不利,尤其叔丁胺与溶剂峰混合在一起检测不到。

2.3 关联性

为使TG和PGC-MS两种方法的分析结果具有可比性,均采用惰性气氛。从TG分析中可见,以升温速率为5 °C·min⁻¹缓慢升至300 °C时3种硫化促进剂的绝大多数均已分解,表明此温度适于PGC-MS分析3种促进剂的热裂解残留物。

3种促进剂原材料直接裂解气质分析均可以检测到其原分子,因为裂解进样发生在瞬间,时间极短,热裂解发生不完全,裂解物与原物质并存。在硫化胶中的实际有机配合剂分析中,仅偶尔观测到促进剂NS和DZ原分子,尚未发现过促进剂CZ原分子。这种现象提示促进剂CZ受环境、配方及工艺等的影响较大,也与上述TG分析中促进剂CZ

的热降解速率最快一致。

3 结论

(1) TG和PGC-MS分析方法不具有直接可比性,某些方面有一定关联或可以相互印证。同一分析方法对不同样品的分析比较可以提供参考信息。但硫化促进剂属于活性组分,为保证结果稳定性及仪器使用条件限制均在惰性气氛下分析,与实际应用空气气氛有一定差异。

(2) TG分析中,在选定的分析条件下,促进剂NS的 T_e , T_{max} 和 T_f 均最低,促进剂CZ其次,促进剂DZ最高,促进剂CZ质量损失速率最大,在300 °C时3种促进剂绝大部分均已经分解。

(3) PGC-MS分析中,试验条件下3种促进剂均可以检测到其原分子,小分子胺为区分3种次磺酰胺类硫化促进剂的主要标志物,苯并噻唑和巯基苯并噻唑的存在可判断存在次磺酰胺类和/或苯并噻唑类促进剂。

参考文献:

- [1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 378-379.
- [2] 李淑娟, 范山鹰. 橡胶制品中N-亚硝胺研究综述[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(15): 6-9.
- [3] 王宇翔, 罗之祥. 促进剂DZ在子午线轮胎中的应用性能研究[J]. 轮胎工业, 2005, 25(1): 27-29.

收稿日期: 2017-05-27

Analysis of Pyrolysis Behavior of Sulfenamide-based Vulcanization Accelerators

DONG Caiyu, CANG Feifei

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The pyrolysis behavior of three typical sulfenamide-based vulcanization accelerators was investigated by thermogravimetric analysis (TG) and pyrolysis combined with CC-MS (PGC-MS). The result showed that, the analysis result by TG and PGC-MS methods had a certain consistency under the selected conditions. The initial weight loss temperature, the fastest weight loss temperature and the terminating weight loss temperature of the accelerator NS in TG analysis were the lowest, the accelerator CZ was followed and the accelerator DZ was the highest. The weight loss rate of the accelerator CZ was the largest. In the analysis of PGC-MS, the original molecules of the three accelerators could all be detected. The small molecule amines were the main markers for distinguishing three sulfenamide-based vulcanization accelerators.

Key words: sulfenamide accelerator; TG; PGC-MS; pyrolysis behavior