

最近硫化体系的开发动向

小林幸夫著 刘登祥摘译

为适应硫化胶提高耐热性和耐久性的要求,国际上对硫化剂和促进剂开展了广泛的开发研究。通过对近5年(1984—1988年)国际上6种主要橡胶杂志(即《日本橡胶协会志》、《橡胶化学与工艺》、《生胶、橡皮与塑料》、《橡胶世界》、《欧洲橡胶杂志》、《弹性体》)检索的结果,将国际上对硫化剂和促进剂的开发动向归纳如下^[1]。

(1)提高硫化胶性能的研究。有关提高硫化胶性能的论文最多,占总篇数的46.8%。其中涉及改进疲劳老化和硫化返原的论文(包括改进聚合物、改进交联剂和促进剂)占20.7%,提高强度(提高补强性)的论文占7.2%,提高耐热性的论文占7.2%,其它论文占11.7%。

(2)有关分析的研究。有关分析的论文篇数占总篇数的31.5%,居第2位。其中涉及交联键结构分析的论文(包括疲劳老化、硫化返原及老化的分析)占15.3%,主链变化的论文占3.6%,硫化中橡胶配合剂变化的论文占6.3%,其它论文占6.3%。

(3)关于制造工艺的研究。关于制造工艺的论文篇数占总篇数的21.7%。其中有关硫化方式(包括微波硫化等)的论文占8.1%,有关防焦剂的论文占5.4%,有关卫生性的论文占3.6%,其它论文占4.6%。

关于卫生性的问题过去一直被忽视,直至5年前(1988年),当时西德发现从硫化胶中挥发出来的N-亚硝胺对人体有害之后,才引起有关方面重视,有关国家(如德、美、日等)还制定了法规,规定了车间空气中N-亚硝胺的允许浓度(TRGS552),并着手研究改变配方,研制新型硫化促进剂。

1 耐热硫化剂的动向

自1893年固特异发现硫黄作天然橡胶的硫化剂以来,直到现在硫黄依然被用作天然橡胶和合成橡胶的主要硫化剂。

硫黄硫化的优点是耐疲劳性、耐屈挠龟裂性等动态特性较好,其缺点是抗硫化返原性、耐热性较差。为提高硫黄硫化的耐热性,采取少用硫黄(0.5份)的有效硫化体系,使之形成结合能较大的单硫键及多硫键。这样虽然耐热性提高了,但动态特性却变差了,故不适于用作轮胎、减震橡胶、胶带等要求动态特性好的制品。为此,仍需开发耐热及动态特性兼优的硫化剂。

1973年前后,曾有人介绍天然橡胶用聚氨酯硫化剂^[2],但由于其存在硫化速度慢、压缩永久变形差、成本高、产生毒性大的异氰酸酯等诸多缺点,未能得到普及。

最近出现的耐热硫化剂有N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(商品名Varnoc PM),它可作为过氧化物的共硫化剂,还可用作氯磺化聚乙烯的硫化剂。它很早就已用作二烯类橡胶的交联剂^[3]。最近有报告指出,它与硫黄并用,可提高轮胎的耐热性^[4],进一步提高钢丝帘线与橡胶的粘合,从而提高了轮胎的耐久性^[5]。

另外还有二硫代硫酸钠Duralink HTS^[6-8]和Si69^[8],将它们与通常的硫黄硫化体系(硫黄、氧化锌、促进剂、硬脂酸)并用,形成中间夹有烷基的硫交联键,可有效地改进抗硫化返原性(详见表1、图1)。

总之,作为代替硫黄的硫化剂,已研究开发了很多化合物,但从性能和价格方面考虑,还未出现比硫黄更好的硫化剂。

表1 耐热硫化剂

结构式	商品名
	Varnoc PM (大内新化学)
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{SS}(\text{CH}_2)_6\text{SSO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Duralink HTS (Monsanto)
	Si69 (Degussa)

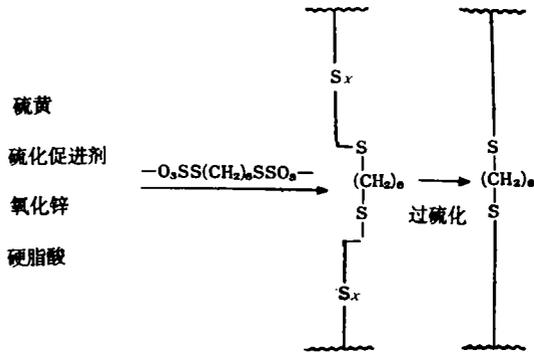


图1 采用二硫代硫酸盐类硫化剂的交联体系

2 与N-亚硝胺问题对应的促进剂动向

以仲胺为原料的促进剂,在硫化过程中发生分解而放出仲胺,与空气中的氮氧化物

(NO_x)及产生亚硝基(-NO)的药剂反应,生成N-亚硝胺(见图2)。

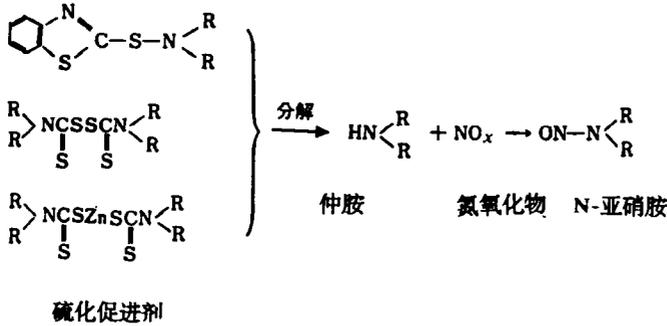


图2 在硫化胶中N-亚硝胺的生成

1981年西德癌病研究中心的P. Preusman发现哺乳用奶瓶的橡胶奶嘴及玩具橡胶奶嘴中含有N-亚硝胺,并在日本首先发表^[9]。

也逐步予以法制化,详见表2^[9,10]。

1982年西德对橡胶奶嘴及玩具奶嘴中可能抽出N-亚硝胺的浓度作了规定。1988年西德又对硫化车间现场空气中的特定N-亚硝胺的浓度基准值(TRGS552)作了规定。可据此来选用促进剂。

表2 各国对可能抽出的N-亚硝胺规定的浓度基准值(适用橡胶制奶嘴及玩具奶嘴)

国别	抽出方法	N-亚硝胺最大 10 ⁻⁹	可转化为N-亚 硝胺的胺最大 10 ⁻⁹
德国	人工唾液	10	200
瑞士	人工唾液	10	200
丹麦	人工唾液	5	100
荷兰	人工唾液	1	100
美国	二氯甲烷	10(60个试样)	—
加拿大	二氯甲烷	10(60个试样)	—

2.1 橡胶奶嘴及玩具奶嘴中的代用促进剂(取代可能抽出N-亚硝胺的促进剂)

对橡胶制奶嘴及玩具奶嘴中所含的N-亚硝胺及可能转化成N-亚硝胺的胺的浓度基准值作了法规的创始国是西德,以后各国

作为替代品,可采用表3所示的不生成N-亚硝胺的促进剂,但由于促进剂M味苦,不适于作奶嘴。促进剂CZ和NS分解后则分

德国曾研究过改进作业现场换气及变更加工工艺的问题,结果发现连续硫化作业现场,要使N-亚硝胺的浓度低于 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 是不可能的^[14]。其根本的解决办法应是改变配方,不使用能生成特定N-亚硝胺的促进剂。

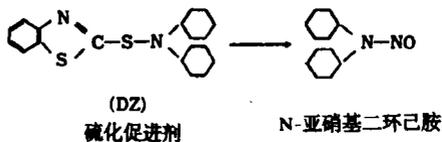
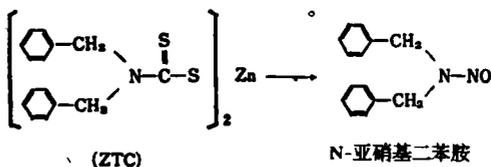


表4 TRGS 552 规定限制的12种N-亚硝胺

序号	N-亚硝胺名称
1	N-亚硝基二正丁胺
2	N-亚硝基二乙胺
3	N-亚硝基二异丙胺
4	N-亚硝基乙基苯胺
5	N-亚硝基甲基苯胺
6	N-亚硝基哌啶
7	N-亚硝基二乙醇胺
8	N-亚硝基二甲胺
9	N-亚硝基二正丙胺
10	N-亚硝基甲乙胺
11	N-亚硝基吗啉
12	N-亚硝基吡咯烷

表5 橡胶工业中TRGS 552限制的N-亚硝胺和代表性促进剂

限制的亚硝胺	硫化促进剂
N-亚硝基二甲胺	TT, TS, PZ, TTCU, TTFE, S, TMU
N-亚硝基二乙胺	TET, EZ, TTTE, SDC, 64
N-亚硝基二丁胺	TBT, BZ, TP, NBC(防老剂)
N-亚硝基哌啶	TRA, ZP, PPD
N-亚硝基甲基苯胺	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C-S} \end{array} \right]_2\text{Zn}$
N-亚硝基乙基苯胺	PX
N-亚硝基吗啉	R(硫化剂)

2.2.1 符合TRGS 552规定要求的原有促进剂

采用前述表3及图3所示不产生N-亚硝胺的促进剂以及图4所示的ZTC, DZ(N, N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)类促进剂,可满足TRGS 552规定的要求。ZTC和DZ均有生成N-亚硝胺的可能,但这些N-亚硝胺经试验证明对人体无害^[16-18],而且由于挥发性较低,属TRGS 552限定的产品之外。

次磺酰胺类促进剂MSA(N-氧联二亚

乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺),因其耐焦烧性好,是橡胶工业中的主要促进剂。但由于它产生TRGS 552限定的N-亚硝基吗啉,因而制定配方时应改用其它促进剂。作为其代用促进剂可选择促进剂CZ及NS。

如图5所示,促进剂CZ和NS比MSA的耐焦烧性差,要获得与MSA同等的耐焦烧性,可与图6所示的防焦剂CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)并用或增大防焦剂用量。

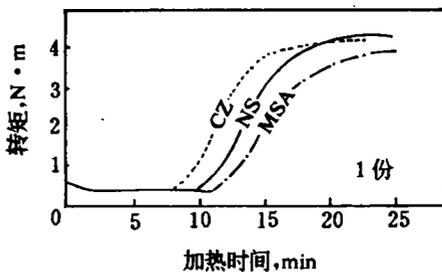


图5 次磺酰胺类促进剂(CZ, NS, MSA)的硫化行为(140℃, ODR-100硫化仪)

配方:天然橡胶 100;硬脂酸 3;氧化锌 5; HAF 40;硫黄 2.5;促进剂 1

另外,以高速硫化为特征的TT, TET, TBT等秋兰姆类促进剂和PZ, EZ, BZ等二硫代氨基甲酸类促进剂,在原有的促进剂中很难找到其代用品。特别是在乙丙橡胶胶料、低硫丁腈橡胶胶料和丁基橡胶胶料中,不能获得充分的硫化速度和满意的物性是个较大的问题。以往市售的二硫代磷酸锌系促进

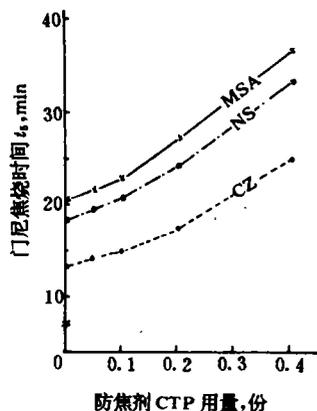


图 6 防焦剂 CTP 对次磺酰胺类促进剂的效用(ML-1 硫化仪, 125℃)

配方:天然橡胶 100;硬脂酸 3;氧化锌 5; HAF 40;硫黄 2;促进剂 1

剂显示较高的硫化速度,它作为非胺类促进剂引人注目,但缺点是易焦烧。另外,图 4 所示的 ZTC 可以期待作为高速促进剂使用,但仅此还不够,还需要新型促进剂的出现。

2.2.2 符合 TRGS 552 规定要求的新型促进剂

新型促进剂要具有加工安全性和高速硫化性,最近商品化的新型促进剂如表 6 所示。现分别介绍如下。

(1)Perkacit DP-TBzTD(二硫化四甲基秋兰姆)^[19-22]。与前述的 noccera-ZTC 一样,分解后变成仲胺的二苯胺,有可能生成 N-亚硝胺。但是这种 N-亚硝胺对人体是安全的^[18],不属于 TRGS 552 限定的新产品。采用 TBzTD 取代 TT, TET, TBT 等秋兰姆类促进剂,在德国及欧洲其它地方最令人注目。

采用 TBzTD 的 EPDM 配方例及 NBR 配方例分别列于表 7 和 8^[22]。在 EPDM 的配方中, TBzTD/ZBzDC/TBBS/MBTS/Urea(尿素)的并用体系与以 TT 为基础的并用体系具有同等的硫化特性。

但在低硫 NBR 配方中, TBzTD 体系的硫化速度比 TT 体系的慢,硫化胶的定伸应力低,而且低硫 NBR 配方所企图改善的压缩

表 6 符合 TRGS 552 要求的新型促进剂

化学结构	商品名(公司名称)
(1) $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \end{array} \right] \text{NCS} \text{S} \text{S}$	Perkacit DP-TBzTD (Akzo)
(2) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right] \text{CHOCS} \text{S}$ S _x	Robac AS100 (Robinson Brothers)
(3) $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{array} \right] \text{P} \text{S}$ S _a	KA9131 (Bayer)
(4) 混合促进剂	Deovulc BG187 (D.O.G)
(5) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{S}-\text{C}-\text{S}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Vulkacit AMZ (Bayer)
(6) $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{S}-\text{C}-\text{S} \right)_2 \text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Santocure TBSI (Monsanto)
(7) $\left[\left(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \right) \text{NCS} \text{S} \right]_2$	Noccera TOT-N (大内新兴化学)

表 7 TBzTD 在 EPDM 胶料中的配方例^[22]

组分及性能	A	B
EPDM-3	75	75
EPDM-2	25	25
炭黑 N650	175	175
石蜡油	75	75
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
ZBDC(即 BZ)	1.50	0
DTDM(即 R)	1.00	0
TMTD(即 TT)	0.80	0
MBTS(即 DM)	4.00	4.0
TBBS(即 NS)	0	0.75
ZBzDC(即 ZTC)	0	1.50
TBzTD	0	0.40
尿素(表面处理)	0	1.20
硫黄	1.25	1.00
总计	364.55	364.85
门尼焦烧(135℃), min	7.7	8.0
t ₉₀ (硫化仪, 165℃), min	7.6	7.7
平板硫化(165℃×15min)		
拉伸强度, MPa	13.9	12.8
扯断伸长率, %	280	350
压缩永久变形, %	59/73	52/69

注: * 100℃×22h/70h。

表8 TBzTD在低硫NBR胶料中的配方例^[22]

组分及性能	A	B	C
NBR-1	100	100	100
炭黑 N990	100	100	100
硬脂酸	1	1	1
氧化锌	5	5	5
CBS(即 CZ)	2	2	2
硫黄	0.25	0.25	0.25
TMTD(即 TT)	3	0	0
TBzTD	0	3	0
ZDBzC(即 ZTC)	0	0	3
硫化仪(170℃)			
t_{90} , min	4.5	7.0	6.7
扭矩(M_H), dN·m	56.5	39.5	44.8
平板硫化(170℃×10min)			
邵尔 A 型硬度, 度	71	71	68
300%定伸应力, MPa	12.8	7.6	9.2
拉伸强度, MPa	13.4	11.9	12.5
压缩永久变形*, %	31	44	36

注: * 125℃×70h.

永久变形也大,必须增大TBzTD的配合量。

(2) Robac AS100(多硫化黄原酸酯)^[23,24]。AS100对天然橡胶硫化性能的影响如图7所示,它与TBzTD并用可取代TT,但在EPDM配方中,硫化胶物性(特别是压缩永久变形)较差,尚不足以代替促进剂

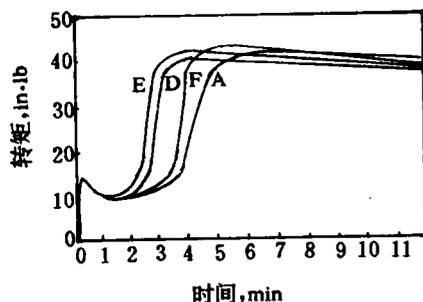


图7 Robac AS100在天然橡胶中的配方例(150℃硫化行为)^[23]

配方:天然橡胶(切片胶) 100;硬脂酸 0.6;活性氧化锌 0.6;硫黄 2.0;防老剂 2246 1.6;A—促进剂 TMTD(即 TT) 0.4 或 ZPD(即 ZP) 0.1;D—促进剂 AS100 1.5;E—促进剂 AS100 1.5 或 ZBeD(即 ZTC) 0.1;F—促进剂 AS100 1.5 或 Perkacit DP-TBzTD 0.4

TT。

(3)KA9131(三硫代双乙氧基三磷酸酯)。该促进剂在EPDM胶料中的配方例列于表9^[25]。KA9131与DPG并用体系的硫化特性和以TT为基础的并用体系之硫化特性相同。

表9 KA9131在EPDM胶料中的配方例^[25]

组分及性能	A	B
Buna AP451(EPDM)	100	100
硫黄	1.5	1.5
MBT(即 M)	1.5	1.5
ZDEC(即 EZ)	1.5	—
TMTD(即 TT)	0.7	—
KA9131	—	4.0
DPG(即 D)	—	0.5
t_{90} (180℃), min	4.2	4.9
拉伸强度, MPa	10.1	10.4
扯断伸长率, %	273	334
100%定伸应力, MPa	3.7	3.2
邵尔 A 型硬度, 度	67	66
压缩永久变形*, %	41.8	38.3

注: * 100℃×72h.

(4)Deovalc BG 187(噻唑、二硫代磷酸酯与碱式促进剂的混合物)^[15,18,26]。该促进剂为EPDM专用的混合促进剂,已商业化生产。通过它与TBzTD并用,可实现高速硫化。

(5)Vulkacit AMZ(N-异戊基-2-苯并噻唑次磺酰胺)^[27]。系已商业化生产的迟效性促进剂。

(6)Santocure TBST(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)^[28-30]。系已商业化生产的迟效性促进剂,在日本已注册,正在开展销售。

综上所述,尽管TBzTD在国际上令人注目,但由于在日本尚未批准注册,因此有关其制造、销售、使用,在日本均受限制。

(7)Noccera TOT-N[二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆]。系日本大内新兴化学工业公司于1993年3月开始工业化生产的产品。TOT-N分解后,变成仲胺的二- α -乙基己胺,有可能生成N-亚硝胺。但此N-亚硝胺是低

挥发性的,不会从硫化胶中挥发产生,因此不是 TRGS 552 限定的产品。

用 TOT-N 及 TT 硫化的硫化胶挥发产生的 N-亚硝胺的测定结果列于表 10^[31]。其中 TOT-N 单用及 TOT-N/ZTC/CZ 并用的胶料均未检出 N-亚硝胺。

TOT-N 对 EPDM 硫化性能的影响如图 8 所示,其中 TOT-N/ZTC/CZ 并用体系的抗焦烧性良好,当要求高速硫化时,再与 M

表 10 从 EPDM 硫化胶中挥发产生的 N-亚硝胺的测定结果^[31]

硫化体系编号	1	2	3	4
硫黄	1.5	1.0	1.5	1.0
TOT-N	3.95	2.0	—	—
CZ	—	1.5	—	—
ZTC	—	0.5	—	—
TT	—	—	1.0	0.5
TRA	—	—	—	0.5
BZ	—	—	—	1.0
DM	—	—	—	1.0
硫化温度, C	160	160	160	160
硫化时间, min	40	30	40	30
亚硝胺含量, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	无	无	1.82	1.16

基本配方: EPDM 100;硬脂酸 1;氧化锌 5; FEF 炭黑 150;石蜡油 120。

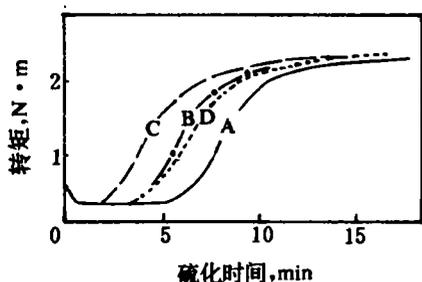


图 8 Noccera TOT-N 在 EPDM 胶料中的配方例(硫化行为)

配方: EPDM 100;硬脂酸 1;氧化锌 5; FEF 炭黑 150;石蜡油 120;硫黄 1; A—促进剂 TOT-N/ZTC/CZ=2.0/0.5/1.0; B—促进剂 TOT-N/ZTC/CZ/M=2.0/0.5/1.0/1.0; C—促进剂 TOT-N/ZTC/CZ/8-N=2.0/0.5/1.0/1.0; D—促进剂 TT/TRA/BZ/DM=0.5/0.5/0.5/1.0。硫化曲线(ODR, 160°C)

或 8-N 并用效果较好。

TOT-N 与 TBzTD 一样,其分子量远大于 TT,因此,其配合量必须是 TT 的 2—5 倍。TOT-N 与 EPDM 的相容性良好,无喷霜之虞。

TOT-N 在高硫(1.5 份)NBR 配方及低硫(0.5—0.7 份)NBR 配方中的硫化特性分别见表 11、图 9 及表 12 和图 10。在高硫 NBR 配方中, TOT-N 与 CZ 并用,可获得充分的硫化速度和硫化胶物性。在低硫 NBR 配方中, TOT-N/ZTC/DM 三者并用,可获得与 TT/DM 并用同等的硫化速度和硫化

表 11 Noccera TOT-N 在高硫 NBR 胶料中的配方例

硫化促进剂编号	E	F	G
TOT-N	2.0	2.0	—
CZ	—	1.0	—
TS	—	—	0.4
硫化条件: 160°C × 15min			
拉伸强度, MPa	15.8	16.4	15.0
扯断伸长率, %	560	430	520
300%定伸应力, MPa	8.3	12.7	9.7
邵尔 A 型硬度, 度	58	63	60
压缩永久变形, %	55	41	51

注:基本配方: NBR 100;硬脂酸 1;氧化锌 5;SRF 炭黑 65;增塑剂 DOP 10;硫黄 1.5;促进剂见表。压缩永久变形条件为: 160°C 硫化 20min, 压缩 25%(100°C × 70h)。

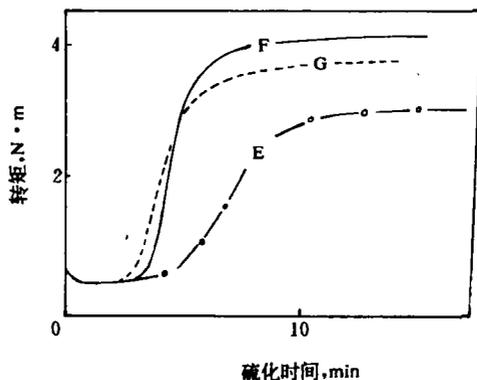


图 9 Noccera TOT-N 在高硫 NBR 配方中的硫化行为

配方见表 11;硫化曲线(ODR, 160°C)

表 12 Noccera TOT-N 在低硫 NBR
胶料中的配方例

硫化体系	H	I	J	K
硫黄	0.5	0.7	0.7	0.5
TOT-N	4.0	6.0	6.0	0
ZTC	0	0	1.0	0
DM	1.0	2.0	2.0	1.0
TT	0	0	0	1.5
硫化条件: 160°C × 15min				
拉伸强度, MPa	14.4	14.1	13.7	14.9
扯断伸长率, %	520	390	380	420
100%定伸应力, MPa	2.1	2.9	3.1	2.8
300%定伸应力, MPa	8.7	11.7	12.1	11.4
邵尔 A 型硬度, 度	58	62	63	62
压缩永久变形, %	58	62	63	62

注: 基本配方: NBR 100; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; SRF 炭黑 65; 增塑剂 DOP 10; 硫化体系见表。压缩永久变形条件为: 160°C 硫化 20min, 压缩 25% (100 × 70h)。

胶物性(特别是压缩永久变形), 但缺点是, 在低硫 NBR 配方中, TOT-N 的用量必须是 6 份左右的高用量。

综上所述, 新开发的各种新型促进剂要取代促进剂 TT, 实现高速硫化, 其配合量必须提高, 这就带来了配方成本增加的问题。

3 结语

本文以硫化体系的最近开发动向为题, 阐述了提高硫化胶耐久性和耐热性的硫化

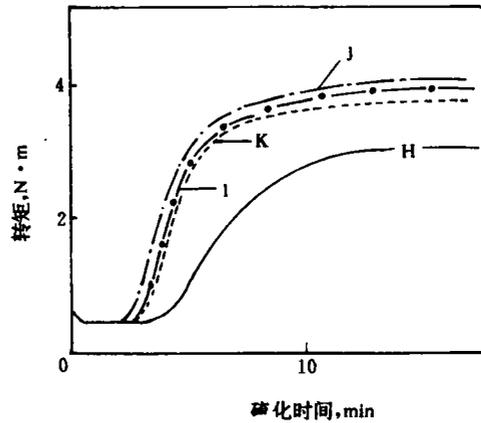


图 10 Noccera TOT-N 在低硫 NBR 配方
中的硫化行为

配方见表 12; 硫化曲线(ODR, 160°C)

剂, 以及预防 N-亚硝胺危害的促进剂, 特别对后者的动向进行了重点阐述。

日本的橡胶工业界对 N-亚硝胺问题的关心将日益提高, 今后变更促进剂配方及随之而来的新型促进剂的配方研究将更加活跃。本文所介绍的内容对其若能有所帮助, 本人将感到幸运。

参考文献(略)

译自日本《橡胶文选》, [10], 42—63(1993)

LEE 白滑粉在布面胶鞋中的应用

近年来胶鞋行业遇到了前所未有的天然橡胶及布类原材料大涨价, 其它如钛白粉、白炭黑等价格也普遍上浮, 使胶鞋生产成本大幅度上升。为降低成本, 上海新沪橡胶厂在胶鞋浅色大底及白色胶料配方中采用 LEE 白滑粉代替部分钛白粉、白炭黑和立德粉进行了试验, 取得了一定的效果, 现将生产配方及经济效益情况作简要介绍。

原生产配方为: 天然橡胶 80; 丁苯橡胶 20; 硫黄 2; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 促进剂 1.8; 黑母胶 3.3; 防老剂 1; 树脂 2.5; 白机油 10; 白陶土 20; 碳酸钙

16.49; 钛白粉 20; 二甘醇 2; 白炭黑 15; EM4211 22; 立德粉 15, 合计 238.09。试验配方如下: 白机油 12; 白陶土 33; 碳酸钙 27.49; 钛白粉 15; LEE 白滑粉 33; 其余同原生产配方, 合计 238.09。

白滑粉价格为 900 元 · t⁻¹, 钛白粉价格为 1.4 万元 · t⁻¹, 白炭黑价格为 7200 元 · t⁻¹, 按年产 180 万双布面胶鞋计, 采用 LEE 白滑粉后, 全年可节约资金 24.66 万元, 具有明显的经济效益。经检验, 采用试验配方生产的布面胶鞋成品质量优于原生产配方。

(上海新沪橡胶厂 俞保扬供稿)