

# TCY 的应用开发现状

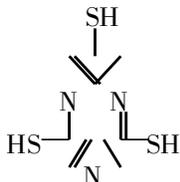
许炳才 王晓冬

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 介绍了三聚硫氰酸(TCY)在橡胶加工中的应用现状(即用作橡胶交联剂和橡胶与金属硫化粘合中的增粘剂的情况)以及作为二次电池正极材料的开发动向,并对TCY的应用前景进行了展望。认为TCY是一种多功能的精细化工材料,还有可能在过渡金属(重金属)离子的分离与富集及环氧树脂等耐热聚合物的交联固化等方面得到重大应用。

**关键词** 三聚硫氰酸, 交联剂, 增粘剂, 正极材料

TCY的化学名称是三聚硫氰酸,其结构式如下:



它一般可以通过三聚氯氰与硫氰化钠在适当的条件下反应而得,其理化性能特点主要表现为高熔点,很难溶于一般有机溶剂中,但易溶于碱中而形成相应的盐。本文对TCY在橡胶加工中的应用现状和作为二次电池正极材料的开发动向作一简介。

## 1 橡胶硫化剂

80年代初,美国氰胺公司针对当时活性氯型丙烯酸酯橡胶硫化过程中存在硫化速度慢,需高温长时间二段硫化,以及硫化胶压缩永久变形大等问题,开发了一种高效快速硫化剂——三聚硫氰酸(TCY)。它对以氯代醋酸乙烯酯作为硫活性单体的胶种而言,在提高硫化速度和改善硫化程度方面有着非常显著的效果。与其它取消二段硫化的硫化体系相比,TCY硫化的丙烯酸酯硫化胶的性能是最佳的,且在降低压缩永久变形方面达到了新水平。

用TCY硫化丙烯酸酯橡胶时,要求与二烷基二硫代氨基甲酸盐类超促进剂并用。从防焦烧效果来看,以二丁基二硫代氨基甲酸锌为最

好,同时为了提高TCY胶料加工安全性,要求加少量防焦剂。使用该硫化体系与早期的皂/硫黄硫化体系的丙烯酸酯硫化胶性能对比见表1<sup>[1]</sup>。

从表1可以看出,丙烯酸酯橡胶使用TCY/二丁基二硫代氨基甲酸锌作为硫化体系,不但可以省去高温长时间二段硫化,而且一段硫化时间也可以缩短1/3。所得硫化胶的硬度、拉伸强度、扯断伸长率、耐热空气老化、耐热油等性能基本上与以皂/硫黄硫化体系经历二段硫化时的性能相当,有些性能(如抗压缩永久变形性能)甚至更优。由此可以看出,丙烯酸酯橡胶以TCY作为硫化剂,不但可以获得良好的硫化胶性能,而且可以大幅度提高工作效率,节约能源,降低成本。

美国氰胺公司于90年代初又推荐用多脲类化合物代替二硫代氨基甲酸盐与TCY配合,即用1份TCY+2份多脲化合物代替1份TCY+1.5份二丁基二硫代氨基甲酸锌。据称,用此法可获得贮存稳定性好的胶料(可贮存1个月以上),且硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率基本保持不变,而压缩永久变形还有所降低<sup>[2]</sup>。

日本ソクトロン公司开发了TCY/三甲基硫脲/金属氧化物硫化体系,它既适合于活性氯型丙烯酸酯橡胶,也适合于一般含氯型交联单体丙烯酸酯橡胶。TCY/三甲基硫脲/金属氧化物所得硫化胶的压缩永久变形比皂/硫黄硫化体系和TCY/二硫代氨基甲酸盐体系的硫化胶都要低<sup>[3]</sup>。

国内原化工部西北橡胶工业制品研究所早

**作者简介** 许炳才,男,1965年9月出生。工程师。1987年毕业于武汉大学化学系。现在《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部工作。已发表论文3篇。

表1 使用 TCY 与皂/ 硫黄硫化体系的丙烯酸酯  
硫化胶性能对比

项 目	硫化体系	
	TCY	皂/ 硫黄
配方组分用量/ 份		
丙烯酸酯橡胶	100	100
快压出炉黑	60	60
辛基二苯胺	2.0	2.0
硬脂酸	1.0	1.0
氯乙烯硫代酞酰亚胺	0.1	0
TCY	1.05	0
二丁基二硫代氨基甲酸锌	1.5	0
低分子聚乙烯	3.0	0
皂类硫化剂	0	3.5
硫黄	0	0.25
合计	168.65	166.75
硫化条件		
模压硫化时间(165 °C)/min	12	18
二次硫化时间(165 °C)/min	—	4
硫化胶物理性能		
邵尔 A 型硬度/ 度	74	76
拉伸强度/MPa	11.7	13.2
扯断伸长率/ %	190	180
压缩永久变形(150 °C× 70 h)/ %	30	38
177 °C× 168 h 老化后		
硬度变化/ 度	+11	+10
拉伸强度变化率/ %	-35	-40
扯断伸长率变化率/ %	-53	-56
ASTM 3# 油中浸泡(150 °C× 70 h)		
硬度变化/ 度	-6	-8
拉伸强度变化率/ %	-10	-12
扯断伸长率变化率/ %	-7	-5
体积变化率/ %	+20	+20
汽车变速器油中浸泡(150 °C× 70 h)		
硬度变化/ 度	0	0
拉伸强度变化率/ %	-4	-5
扯断伸长率变化率/ %	-22	-7
体积变化率/ %	+10	+8

在 1985 年也合成了第一批 TCY, 并与美国氰胺公司生产的 TCY 进行了对比试验(包括老化前后的性能变化及上二段与不上二段的性能对比试验)。试验结果表明, 该所合成的 TCY 除焦化时间比美国产品长些以外, 其它性能基本相同<sup>[3]</sup>。

马文石等<sup>[4,5]</sup>研究了 TCY 对丙烯酸酯橡胶硫化特性及加工性能的影响。试验结果表明, TCY 对活性氯型丙烯酸酯橡胶具有低温快速硫化能力, 其硫化反应活化能仅约 60.52 kJ·mol<sup>-1</sup>。添加少量的硫黄作为其助硫化剂, 可以有效地提高硫化速度和交联度。硫化胶可

以获得良好的综合性能。

罗宁等<sup>[9]</sup>还就 TCY 对聚氯乙烯/丁腈橡胶(PVC/NBR)共混物的动态硫化进行了研究, 并用 TCY 离子型交联 PVC 和自由基型交联 NBR 的机理合理地解释了 PVC/NBR 共硫化的事实和动力学特征。

由此可以说明, TCY 不但可以作为含氯型聚合物的交联剂, 而且可以对像 NBR 一样含有 C=C 双键的橡胶进行硫化交联, 使其获得某些特殊性能或者改善加工条件, 从而扩大了 TCY 的应用范围。

## 2 橡胶与金属硫化粘合中的增粘剂

Yanabe H<sup>[7]</sup>以三聚硫氰酸单钠盐的水溶液对不锈钢表面进行处理, 进行了抗湿粘合强度和耐湿老化的研究。他采用拉曼-傅立叶变换红外光谱(RA-FTIR)和 X-射线光电子能谱(XPS)对界面增粘机理进行研究, 结果发现三聚硫氰酸单钠盐的聚合物中部分硫原子与不锈钢表面金属原子发生了化学结合, 而另一部分巯基与环氧树脂胶粘剂反应, 大幅度提高了环氧胶粘剂粘接不锈钢的体系在高湿度环境中的粘合强度和耐湿老化寿命。

平原英俊·森等<sup>[8]</sup>也曾研究采用三聚硫氰酸单钠盐改善 NBR 与镍片直接硫化粘合, 并取得了较好的结果。他提出的界面模型如图 1 所示。

由于橡胶表面上三聚硫氰酸中的部分硫原子与镍原子发生了化学作用, 而另一部分巯基与 NBR 反应形成化学键, 因此在 NBR 与镍片之间形成了一个增强层, 使其粘合强度提高。即其中三聚硫氰酸单钠盐起了一个“偶联剂”的作用, 从而达到界面增强的效果。

## 3 二次电池的正极材料<sup>[9~12]</sup>

三聚硫氰酸分子结构中含有 3 个巯基(-SH), 这些巯基在适当的条件下被氧化成三聚硫氰酸的聚合物 P(TCY), 该聚合物中有大量的“S-S”结构, 故该类聚合物称为聚有机二硫化物(polyorganodisulfide)。这种“S-S”键在获得电子时又可以变成“-S”基团, 即三聚硫氰酸的聚合物在得到电子时解聚成三聚硫氰酸盐

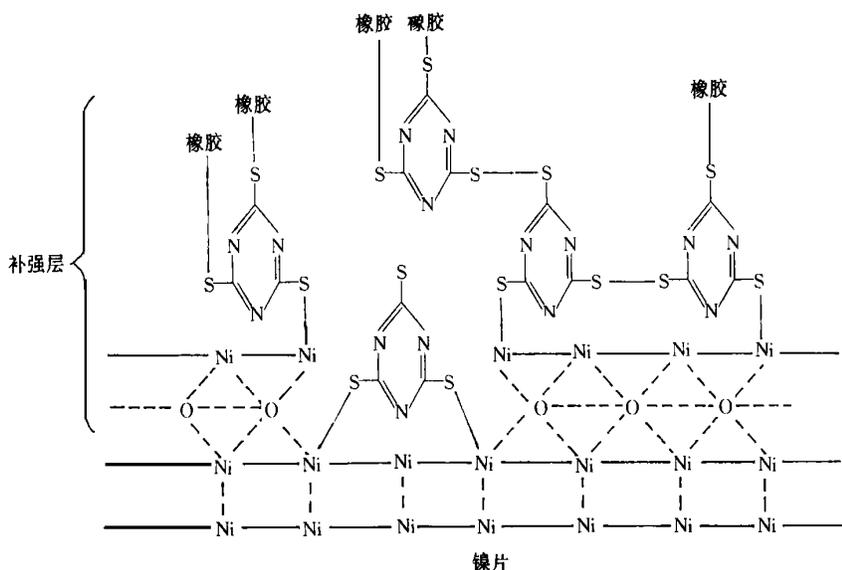
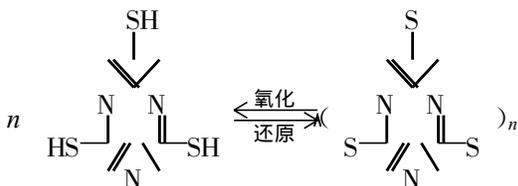


图1 镍片/TCY/NBR之间界面结构

及其二聚体或多聚体。整个过程可用下式表示:



这一过程如果是在电的作用下完成,相当于进行了一次充电-放电周期,实现了能量转换,则可以作为二次电池的电极材料。当以聚合物P(TCY)与金属锂或钠等活泼金属组成电池时,其氧化还原的摩尔质量和电池开路电压见表2<sup>[10]</sup>。

表2 以P(TCY)为正极材料的电池开路电压

电 池	TCY氧化还原的摩尔质量/(kg <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	开路电压/V
Na/β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P(TCY)	0.058	2.8
Li/PEO <sub>8</sub> -LiPF <sub>6</sub> /P(TCY)	0.058	3.0

因P(TCY)的氧化还原的摩尔质量仅为0.058 kg·mol<sup>-1</sup>,所以其能量密度高,而且正极材料具有毒性低、生物降解等优点。但是,以P(TCY)为代表的聚有机二硫化物组成的电极也还存在不少问题,如氧化还原电势较低、电子转换速率慢以及容易发生过氧化等等。近年来,科研工作者已发现一些电催化剂如过渡金属的硫醇盐和共轭导电聚合物(导电聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)都具有增强S—S键电荷的转移能力,对提高其电池电动势、功率密度和电荷

转换速率均有较明显的效果。同时,还开展了以TCY与其它含巯基单体的共聚改性研究,以克服均聚脆性大等弱点。因此,对这类材料开展深入研究,具有极大的理论价值和实际意义。

#### 4 结语

综上所述,TCY已经在橡胶加工,尤其是在丙烯酸酯橡胶硫化应用中产生明显的经济效益,作为二次电池正极材料在能源贮存与转换中也表现出极大的潜在应用前景。而且由于TCY分子结构中存在3个活性较大的巯基和热稳定性较高的碳-氮杂环,还有可能在过渡金属(重金属)离子的分离和富集及环氧树脂等耐热聚合物的交联固化等方面取得重大应用。由此可见,TCY是一种多功能的精细化工材料,国内有关部门、单位应大力推广应用,并投入更多的人力物力支持其应用开发研究,以获得更多的应用成果。

#### 参考文献

- 1 赵平. TCY——聚丙烯酸酯橡胶的新型硫化剂. 化工新型材料 1985(2): 30~32
- 2 杨永成. 改善丙烯酸酯橡胶抗压永久变形性能的技术进展. 弹性体, 1991, 1(2): 54
- 3 徐传俭. 丙烯酸酯橡胶应用研究报告. 特种橡胶制品, 1988, 9(3): 5~8
- 4 马文石, 吴绍吟. 硫化剂对丙烯酸酯橡胶的硫化特性. 橡胶工业 1999, 46(6): 339~342

5 吴绍吟, 马文石. 丙烯酸酯橡胶的加工与性能. 特种橡胶制品, 1999, 20(3): 1~5

6 罗 宁, 张隐西. 用 2, 4, 6-三巯基-1, 3, 5-三嗪共硫化聚氯乙烯/丁腈橡胶共混物的研究. 橡胶工业, 1991, 39(7): 394~399

7 Yamabe H. Improvement of wet-adhesion on stainless steel by electrolytic polymerization treatment with triazine-thiol compounds. Polymeric Materials Science and Engineering, 1996, 74(2): 159

8 平原英俊·森, 邦夫·大石, 好行·相田, 等. トリアジントリチオールま用いたニツケルめつきと软化剂配合 NBR の直接加硫接着. 日本ゴム協会誌, 1998, 71(7): 394

9 Liu M, Visco S J, Jongle C D. Novel solid redox polymerization

electrodes; All-solid-state thin-film, rechargeable lithium batteries. J. Electrochem. Soc., 1991(7): 1 891

10 Liu M, Visco S J, Jongle C D. Novel solid redox polymerization electrodes; Electrochemical properties. J. Electrochem. Soc., 1991(7): 1 896

11 Doeff M M, Lemer M M, Visco S J, *et al.* The use of polysulfides and copolymeric disulfides in the Li/PEO/SRPE battery system. J. Electrochem. Soc., 1992(8): 2 077

12 Yang X Q, Xue K H, Lee H S, *et al.* In situ X-ray absorption studies of polymeric electrodes. J. Electrochem. Soc., 1993(4): 943

收稿日期 1999-06-09

### 生产装置的优化

英国《1998 年国际橡胶技术》99 页报道:

对现有生产装置进行扩建规划时, 反复不断地提出了诸如以下一类问题: 装置容量如何在何处怎样调整, 方可获得最高效率及达到将来(产品配方和生产产量)要求等。由于原材料范围广、品种多, 现今的原材料储运装置变得越来越复杂。结果用人工方法无法可靠预测将来生产过程何处再会发生瓶颈制约, 更不用说某一个装置改造后会受到何等影响。

针对这种困境, 布勒公司开发成功名为“RUSIM”的模拟计算机(见图 1)。它是分析现有的储运装置和模拟各种改造变型装置在将来生产条件下运行效果的一种独一无二的工具。该软件程序可对一装置作快速和有效地模块化设计并制定产品配方和生产计划。因此, 可以对一段自由可选的时段内的未来生产过程进行模拟。这使装置操作者能配置并预试其装置, 以使其能最完美地满足将来需要。

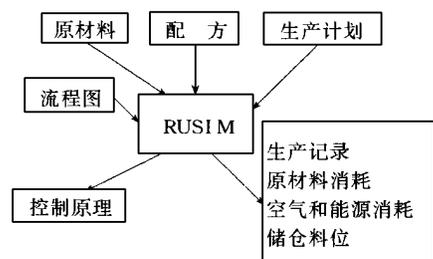


图 1 RUSIM 概念

为了能进行有意义的模拟计算, 必须考虑采用与现实生产装置相同的前提条件。

从装置设计和所用的原材料到混炼配方和生产计划, 都必须规定精确的数据。

在非常简单和快速图形输入的基础上, 该程序可以完成对装置的设计(以流程图的形式)。

至于个别装置的零部件, 有关的参数(例如储仓尺寸)按照预定义掩码输入。

原材料表包括密炼机加工的全部原材料(除小料外)以及它们的物理参数, 比如松散密度等。

配方表包括全部混炼胶配方, 并附带原材料表中选出的组分的相对份额。

生产计划详细规定必须按照多少数量和什么顺序来生产哪一配方。该计划覆盖的时段必须至少包括随后模拟所要包括的时段。

生产记录允许对模拟作精确的验证。每一步均按精确规定的时间顺序执行。

气力输送装置的空气消耗统计信息是确定压缩空气供给系统规格(确定零部件规格)的基础。

详细的统计数据(部分由图形支持)可以在模拟完成时按装置各部件调出。材料统计可提供原材料总消耗信息, 并能用来校验整个生产计划。

(瞿光明摘译)