

现代硫黄硫化剂技术前沿

——高分散、热稳定、不喷硫、不产生亚硝胺的硫化剂

顾铭权

(上海京海化工有限公司, 上海 201321)

摘要:介绍 IS-HD 系列不溶性硫黄、新型硫化剂 DTDC 和加成-聚合硫黄 PAS-80 的性能特点。IS-HD 系列不溶性硫黄具有高分散、热稳定和低静电的特点;硫化剂 DTDC 具有不喷霜、焦烧安全性好、硫化速度快的特点,且不产生亚硝胺,是硫化剂 DTDM 的理想替代品;加成-聚合硫黄 PAS-80 不产生喷霜,可提高橡胶与钢丝帘线的粘合性能,改善硫化胶的耐热老化性能。

关键词:硫化剂;不溶性硫黄;硫给予体;加成-聚合硫黄

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)04-0222-02

上海京海化工有限公司是我国最早、也是现今最大的不溶性硫黄生产企业。近年来,公司在完成不溶性硫黄新工艺开发和硫化剂 DTDM(化学名称为 4,4'-二硫代二吗啉)扩产的同时,分析国际硫化技术的现状和发展趋势,将一批属于现代硫化技术前沿的国际型产品纳入开发计划并组织实施,目前已初见成效。其中 IS-HD 系列不溶性硫黄已经投产,新型硫化剂 DTDC(化学名称为 N,N'-二硫代二己内酰胺,为硫给予体)和加成-聚合硫黄 PAS-80 不久也将进入市场。

1 IS-HD 系列不溶性硫黄

IS-HD 系列不溶性硫黄包括 IS-HD-8510, IS-HD-7020 和 IS-HD-6033 等产品,在生产中融入了不溶性硫黄的新概念,实施了新工艺,采用新稳定技术,加入特性添加剂,并填充高压加氢、溶剂精制的绿色环烷烃油。它们都具有高分散、热稳定和低静电的特点,是轮胎工业的首选硫化剂。

IS-HD 系列产品的测试结果如下。

(1)在国际通行的“白胶片分散性试验”中,新鲜胶片和存放 10 d 后的胶片上几乎观察不到分散不良的硫黄色斑。可见 IS-HD 系列产品可与国外同类先进产品相媲美。

(2)在 105 °C × 15 min 热稳定性试验中,与 IS-HS 系列产品相比,IS-HD 系列产品的不溶性硫黄含量未下降,而国外同类先进 HD 产品的不溶性硫黄含量却比其 HS 产品下降 10%~16%。

(3)在法拉第筒静电试验中,IS-HD 系列产品的静电荷为 6~8 nC,明显低于国外同类先进产品(静电荷为 18~20 nC)。

IS-HD 系列产品中因加入特性添加剂,可以改善不溶性硫黄粒子的流动性,提高其与橡胶的相容性。这种添加剂与新稳定体系相配合,可以明显减少产品的静电荷,不仅避免胶料混炼时硫黄粒子的结团现象,提高产品的分散性,还可确保产品的操作安全性。

IS-HD 系列产品在胶料中的用量与相应油含量的 IS-HS 系列产品相同。尽管 IS-HD 系列产品采用了新稳定体系,但因不溶性硫黄本身是一种亚稳态物质,仍然需尽量降低混炼温度,若在 100~130 °C 下加工,明显会加快其返原为可溶性硫黄。

IS-HD 系列产品应储存于 30 °C 以下的通风干燥处,切不可与胺类或碱类化学品共存一处,特别是胺类促进剂和硫化剂 DTDM,因为胺和碱会促进不溶性硫黄转化为可溶性硫黄。

2 新型硫化剂 DTDC

新型硫化剂 DTDC 因在硫化过程中不产生

亚硝胺而备受国际关注,被认为是硫化剂 DTDM 和二硫化或六硫化秋兰姆的最佳替代品。由于硫化剂 DTDM 和秋兰姆产品在硫化温度下裂解释放出的仲胺基分子残片(吗啉基、二甲胺基、二乙胺基、二丁胺基、二戊胺基等)可与亚硝基供给体结合,产生致癌性亚硝胺物质,因此硫化剂 DTDM 和秋兰姆产品的生产和应用受到欧美国家、政府、国际组织及环境法规的限定与警告。特别是在 2003 年 5 月,在欧盟发表的《未来化学品政策战略》白皮书中将硫化剂 DTDM 和秋兰姆产品列入限期淘汰的有致癌作用的化学品。

上海京海化工有限公司根据近年来国际橡胶同行对硫化剂 DTDM 的毒性及其对环境影响的研究成果,正在研制硫化剂 DTDM 的替代品。目前,对硫化剂 DTDC 的开发已进入环境试验阶段,不久将投放市场。

硫化剂 DTDC 呈白色结晶形,熔点为 $120\sim 122\text{ }^{\circ}\text{C}$,活性硫质量分数大于 0.19。用其等量替代硫化剂 DTDM,无需改变胶料的配方和工艺。与硫化剂 DTDM 相同,硫化剂 DTDC 可以全部或部分替代硫黄组成有效或半有效硫化体系。由于硫化剂 DTDC 在一般硫化条件下可以释放出活性硫,与加入的硫黄在橡胶分子间形成单硫键和双硫键,这种橡胶硫化网络结构可赋予硫化胶优良的耐热性、耐压缩性和高定伸应力。硫化剂 DTDC 还具有不喷霜、焦烧安全、硫化速度快的特点,是轮胎等大型模型橡胶制品、耐热橡胶制品、卫生橡胶制品及彩色橡胶制品的最佳硫化剂。

3 加成-聚合硫黄 PAS-80

尽管普通硫黄(斜方硫)用作橡胶硫化剂已有 160 年的历史,但由于硫黄的性能/价格比占绝对优势,至今仍是国际橡胶工业的主导硫化剂,约占数十种有机和无机硫化剂总构成的 85%。在我国,生胶年消耗量已达 320 万 t,硫黄的年消耗量为 7 万~8 万 t,其中不溶性硫黄只占 17%。

普通硫黄容易产生喷霜、焦烧、硫化胶耐热性差等问题。特别是喷霜,它将严重影响胶层之间以及橡胶与骨架材料之间的粘合性能,破坏轮胎整体的力学结构和物理性能。为了解决普通硫黄的喷霜问题,有两条技术改造路线:一条路线是对硫分子的 S_8 环结构进行改造,使之发生开环聚合,制造出具有特征尺寸的长链聚合硫,即不溶性硫黄。这是 20 世纪 40 年代以来橡胶硫黄硫化技术的重大成就。目前不溶性硫黄已在橡胶工业中得到广泛应用,由于其成本为普通硫黄的 5~15 倍,因此它始终不能完全替代普通硫黄。另一条路线是采用化学方法将 S_8 环与一种或几种加成剂在特定条件下经过催化反应制成加成-聚合硫黄。这种硫黄不会产生喷霜,可与不溶性硫黄相媲美。

加成-聚合硫黄的硫质量分数通常为 0.80~0.87,由于其在二硫化碳中的溶解度约为 50%,产品中的游离硫质量分数为 0.39~0.45,因此也有人称其为不溶性硫黄。

上海京海化工有限公司开发的加成-聚合硫黄 PAS-80 呈琥珀色、不规则粒状,用作橡胶硫化剂。由于其游离硫含量接近不溶性硫黄 IS-60,因此不会产生喷霜;因分子中具有 S-C 加成键合结构,可提高橡胶与钢丝帘线之间的粘合性能,改善硫化胶的耐热老化性能。加成-聚合硫黄 PAS-80 性能独特,价格便宜,预计今后将在我国得到快速发展。

4 结语

上海京海化工有限公司紧跟我国橡胶工业的发展步伐,目前正在安徽建设第 2 家不溶性硫黄生产企业,计划在两年内形成年产万吨不溶性硫黄的生产能力。与此同时,公司还开发了多种橡胶硫化剂,力争建成多品种、有特色、上水平的中国橡胶硫化剂生产企业,为国内外橡胶行业服务。

收稿日期:2003-12-08

启事 由全国橡胶工业信息总站轮胎分站和《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部举办的第十三届全国轮胎技术研讨会将于 2004 年 6 月在四川省成都市召开。本次会议的征文启事刊登在本刊 2004 年第 3 期广告页,敬请读者关注。