

新产品 新技术

现代硫黄硫化剂技术前沿 开发高分散 热稳定 不喷硫 不产生毒性 亚硝胺的硫化剂

顾铭权

(上海京海化工有限公司 上海 201321)

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。近些年来,公司在完成不溶性硫黄新工艺建设和 DTDM 扩产的同时,分析了国际硫化技术的现状和发展新趋势,把握住技术开发的新方向,瞄准了一批属于现代硫化技术前沿的国际性产品,纳入开发计划并组织实施。目前已开始见到成效。其中,高分散、热稳定、低静电的新型不溶性硫黄产品 IS-HD 系列已经投产;不产生毒性亚硝胺的 DTDM 的替代品 DTDC 和新型不喷霜硫黄 PAS-80 不久将进入市场。

1 S-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、IS-HD-6033 多个产品,是轮胎工业的首选硫化剂。IS-HD 系列不溶性硫黄的生产,融入了不溶性硫黄新概念,实施了新工艺,采用了新稳定技术,配加特性添加剂,填充高压加氢—溶剂精制的绿色环烷烃油。IS-HD 系列产品具有高分散、热稳定、低静电的特点。

经测试结果表明:

按照国际通行的“白胶片分散性试验”对比测试,IS-HD 型不溶性硫黄与国际同类先进产品可以相比,在新鲜胶片和存放 10 日后的胶片上,几乎观察不到分散不良的硫黄色斑。

在 105℃/15min 热稳定试验中,IS-HD 型产品与 IS-HS 型产品相比,不溶性硫黄含量不下

降。国际同类先进的 HD 产品具有高细度和高分散性,但 105℃/15min 热稳定测试时,不溶性硫黄含量比其 HS 产品下降 10~16%。

在法拉第筒静电实验中,IS-HD 型产品的静电荷为 6~8nc,国际同类先进产品为 18~20nc,IS-HD 型产品的静电荷量明显低。

IS-HD 系列不溶性硫黄产品,由于配加特性添加剂,可以提高不溶性硫黄粒子的流动性,增加与橡胶的相容性。这种添加剂与新稳定体系配合,显著降低了产品的静电荷量,这不仅避免了胶料混炼时硫黄粒子结团,提高了产品的分散性,而且确保了产品的操作安全性。

IS-HD 型产品在胶料中的配合量与相应油含量的 IS-HS 产品相同。尽管 IS-HD 产品采用新的稳定体系,但因不溶性硫黄自身是一种亚稳态物质,仍然要尽量降低混炼温度,在 100~130℃ 温度下加工,显然会加快返原为可溶性硫黄。

IS-HD 型产品应储存于 30℃ 以下的通风干凉处。切不可与胺类和碱类化学品共存一处,特别是胺类促进剂和 DTDM 硫化剂。因为胺和碱会促进不溶性硫黄转化为可溶性硫黄。

2 不产生毒性亚硝胺的硫黄给予体 N,N'-二硫代二己内酰胺,DTDC

硫黄给予体 DTDC 因在硫化过程中不会产生致癌的亚硝胺而备受国际关注,被认为是有致

癌之嫌的现行硫黄给予体硫化剂 DTDM(4,4-二硫代二吗啉)和二硫化或六硫化秋兰姆的最佳替代品。由于 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、二个胺基、二乙胺基、二丁胺基、二戊胺基等)会与亚硝酸供体结合,产生致癌性亚硝酸胺物质,因此 DTDM 和秋兰姆类硫黄给予体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 2003 年 5 月,在欧盟发表的《未来化学品政策战略》白皮书中把硫黄给予体 DTDM 和秋兰姆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是我国最早也是现今产量最高的 DTDM 生产企业。根据近年来国际橡胶同行对 DTDM 硫化剂的毒性及对环境影响的研究成果,早就开始了对 DTDM 替代品的开发。现在,不产生毒性亚硝酸胺的 DTDM 的替代品 DTDC 在本公司的开发已进入到环境试验阶段,将在不长的时间内投放市场。

新型硫黄给予体 DTDC,化学名 N,N'-二硫代二己内酰胺,白色结晶,熔点 120~122℃,活性硫含量 >19%。

DTDC 可以等量替代 DTDM,无需改变胶料的配方和工艺。同 DTDM 一样,DTDC 可以全部或部分替代硫黄,组成有效(EV)或半有效(SEV)硫化体系。由于 DTDC 在一般的硫化条件下就可以释放出活性硫,与配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赋予了硫化胶优良的耐热性,抗压缩性和高定伸模量。DTDC 还具有不喷霜、焦烧安全、硫化速度快的特点。因此,DTDC 是轮胎等大体积模型橡胶制品、耐热橡胶制品、卫生橡胶制品和彩色橡胶制品的最佳硫化剂。

3 加成-聚合不喷霜硫黄 PAS-80

尽管普通硫黄(斜方硫)用作橡胶硫化剂已有 160 年历史,由于硫黄的性能价格比占绝对优势,时至今日它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,年耗生胶量已达 320 万 t,普通硫黄硫化剂年耗量约 7~8 万 t,其中不溶性硫黄只占硫黄硫化剂的 17%。

普通硫黄用作硫化剂的主导地位是不容动摇

的。但是从现今硫化技术发展分析,普通硫黄硫化剂容易发生喷霜、焦烧、硫化胶耐热性差等缺陷。特别是喷霜,是现代高性能轮胎绝对不容许发生的,因为喷霜将严重影响胶层之间以及胶与骨架材料之间的粘合,破坏轮胎整体的力学结构和力学性能。

为了克服普通硫黄硫化剂的喷霜,有两条技术改造路线。

第一条技术路线是对硫分子的硫-8 环结构进行改造,使其发生开环聚合,制造出具有特征尺寸的长链聚合硫,即不溶性硫黄。这是上世纪 40 年代以来橡胶硫黄硫化技术的重大成就。现今不溶性硫黄已经在橡胶工业中得到普遍应用,但因其成本是普通硫黄的 5~15 倍,所以现在以至将来不溶性硫黄始终不可能完全替代普通硫黄。

第二条技术路线是用化学方法将硫-8 环与一种或几种加成剂在特定条件下经催化反应,制成加成-聚合硫的不喷霜性能可以与不溶性硫黄相比。

加成-聚合硫通常含硫 80%~87%,因为在二硫化碳中的溶解度约 50%,有文献称产品中的游离硫含量为 39%~45%,据此,有人也称这种加成-聚合硫黄为不溶性硫黄。

上海京海化工有限公司开发出的加成-聚合硫黄 PAS-80 为琥珀色,不规则粒状,用作橡胶硫化剂,因游离硫含量接近不溶性硫黄 IS-60,所以具有良好的不喷霜性能。分子中的 S-C 加成键合结构具有增进橡胶与钢丝粘合的特性,同时能显著改善硫化橡胶的热老化性能。加成-聚合硫黄性能独特、价格比较便宜,将在我国得到发展。

上海京海化工有限公司紧跟我国橡胶工业发展,正在安徽建设不溶性硫黄第二个生产企业,两年内将形成年产万吨不溶性硫黄的生产能力。与此同时,京海开发多种橡胶硫化剂,将建设成为多品种、有特色、上水平的中国橡胶硫化剂生产企业,为国内外橡胶工业服务。

▲2003 年 1~9 月,徐工集团装载机厂生产装载机 6000 台,平均每月需要 23.5-25、20.5-25 和 17.5-25 三种规格的工程轮胎 2500 条。

苏超