



氧气氧化法合成促进剂 NS 的性能评价

杜孟成, 刘 红, 张新风, 李云峰

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:对氧气氧化法合成的促进剂 NS 中试产品结构和性能进行研究。结果表明:氧气氧化法合成的促进剂 NS 中试产品具有与次氯酸钠法合成的促进剂 NS 结构相同以及熔点高、纯度高的特点;氧气氧化法合成的促进剂 NS 在天然橡胶/丁苯橡胶并用胶中的应用效果优于次氯酸钠法合成的促进剂 NS。

关键词:促进剂 NS; 氧气氧化法; 红外光谱; 差示扫描量热法; 高效液相色谱; 天然橡胶; 丁苯橡胶

随着橡胶工业低碳、绿色、环保、高效的发展, 橡胶助剂行业以环保、安全、节能为中心, 开发清洁工艺技术, 发展绿色化工, 调整产业结构, 开发新产品的工作取得了重大成效。具有毒害性的促进剂 NOBS 已逐步退出市场, 次磺酰胺类促进剂 NS 凭借其优异使用性能和安全性能, 成为国内外替代促进剂 NOBS 的主流环保促进剂, 其产能和产量已位居次磺酰胺类促进剂首位。

但是, 目前促进剂 NS 成熟的工业化合成方法主要为次氯酸钠法, 这种生产方法的每吨产成品废水量为 8~10 t, 且废水含盐量高, 环境治理成本较高。研究开发促进剂 NS 清洁生产技术, 尤其是新型的氧化工艺技术成为从源头上杜绝高含盐废水产生, 真正实现促进剂 NS 的环保生产和应用的重中之重。“十一五”期间, 国家橡胶助剂工程技术研究中心承担了国家科技支撑计划项目——橡胶促进剂 NS 清洁生产技术及废水资源综合利用技术开发。自承担该项目以来, 该技术研究中心对促进剂 NS 的氧气氧化法合成技术进行了攻关, 实现了促进剂 NS 生产基本没有废水产生、生产效率和收率高、毒害性原料用量小的清

洁生产。氧气氧化法合成促进剂 NS 技术现已中试成功, 即将转向产业化生产。

本课题对采用氧气氧化法合成的促进剂 NS 中试产品进行了结构和性能研究。

1 实验

1.1 原材料

氧气氧化法合成的促进剂 NS, 国家橡胶助剂工程技术研究中心产品; 天然橡胶(NR), 牌号 SCR5, 云南农垦集团有限责任公司产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号 1502, 中国石油吉林石化公司产品; 其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验仪器和设备

LC-20AT 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司产品; Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪, 美国尼高力公司产品; DSC1/200 型差示扫描量热(DSC)仪, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品; XSM-1/10~120 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XSK-160 型开放式炼胶机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; AGS-5KN 型拉力试验机, 岛津仪器(苏州)有限公司产品;

GT-7080-S2型门尼黏度试验机、GT-M200-A型密闭模硫化仪和GT-7012-D型磨耗试验机,高铁检测仪器有限公司产品;YS-Ⅲ型压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.3 试验配方

SCR5,70;SBR1502,30;氧化锌(ZnO-80),6.25;炭黑,50;硫黄(S-80),2.125;促进剂,1.2;其他,7.5。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为90℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑→清扫、压砣→排胶(140℃)。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→下片。

1.5 性能测试

采用FTIR仪分析促进剂NS结构;采用DSC仪测试促进剂NS熔程;采用高效液相色谱仪分析促进剂NS纯度;其它性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂NS的FTIR分别如图1和2所示。

物质分子中的基团在红外线的照射下会发生特定频率的振动,可以根据分子基团的振动频率推测物质的结构,确定分子基团的信息。从图1可以看出:在3242.43 cm⁻¹处的吸收峰为促进剂NS的氮-氢仲胺结构伸缩振动吸收峰;在

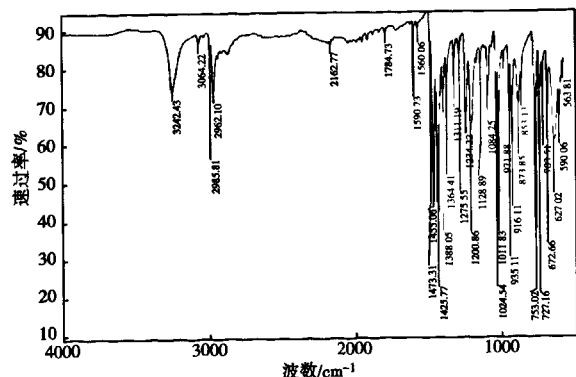


图1 氧气氧化法合成的促进剂NS的FTIR

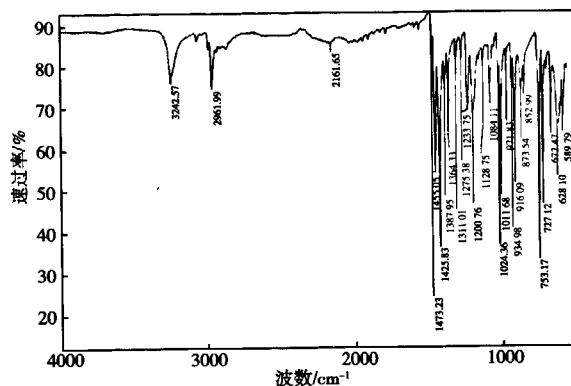


图2 次氯酸钠法合成的促进剂NS的FTIR

2962.10 cm⁻¹处的吸收峰为促进剂NS中碳-氢键振动吸收峰;在3064.22 cm⁻¹处的吸收峰为芳环上碳-氢键振动吸收峰;在1450~1600 cm⁻¹处有4个吸收峰,均为芳环碳-碳双键骨架伸缩振动吸收峰,由于芳环与氮的孤对电子共轭,故谱带强度较大;753.02 cm⁻¹处的吸收峰为芳环邻位二取代特征吸收峰;振动偶合使对称弯曲振动列分为强度差别较大的2条谱带分别在1388.05和1364.41 cm⁻¹处,且低频带强度较大,可以判断有叔丁基存在。对比图1和2得出,两图的相似性较高,由此可以确定氧气氧化法合成的促进剂NS的结构与次氯酸钠法合成的促进剂NS结构一致。

2.2 DSC分析

氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂NS的DSC曲线分别如图3和4所示。

熔点是纯度的直接反应。从图3和4对比可以看出,图3的DSC曲线峰形比图4细长;氧气氧化法合成的促进剂NS的熔程为109.80~113.67℃,次氯酸钠法合成的促进剂NS熔程为

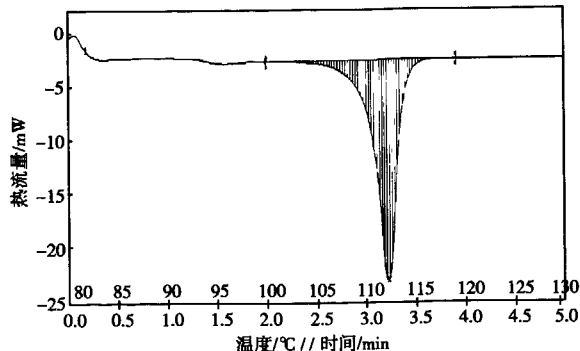


图3 氧气氧化法合成的促进剂NS的DSC曲线

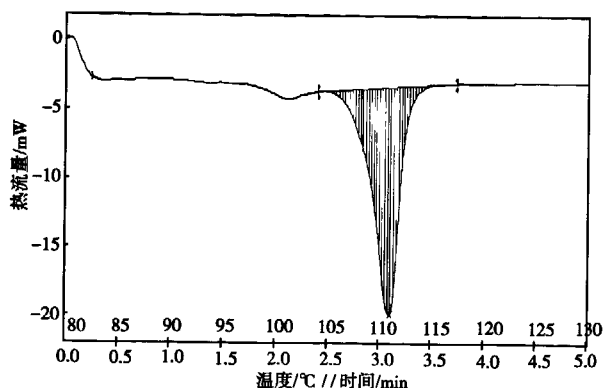


图4 次氯酸钠法合成的促进剂NS的DSC曲线

107.87~112.35℃。氧气氧化法合成的促进剂NS具有初熔点高(比次氯酸钠法合成的促进剂NS初熔点高2℃)、熔程短(比次氯酸钠法合成的促进剂NS熔程短0.61℃)的特点。因此,氧气氧化法合成的促进剂NS的纯度比次氯酸钠法合成的促进剂NS的纯度高。

2.3 高效液相色谱分析

氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂NS的高效液相色谱如图5和6所示。

对比图5和6可以看出,图6的曲线峰少且面积小,即与次氯酸钠法合成的促进剂NS相比,氧气氧化法合成的促进剂NS的促进剂M和DM

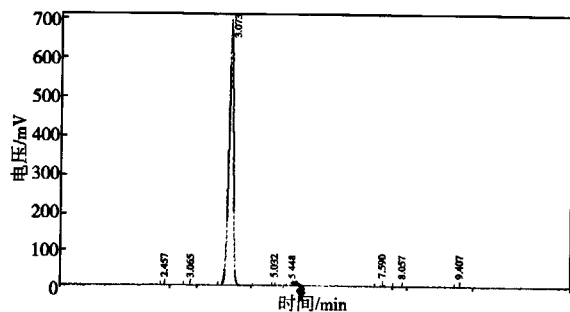


图5 氧气氧化法合成的促进剂NS的高效液相色谱

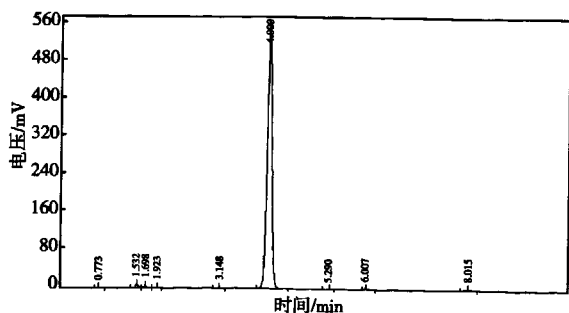


图6 次氯酸钠法合成的促进剂NS的高效液相色谱

等杂质品种少、含量小,这与DSC分析结果相同。计算得出,氧气氧化法合成的促进剂NS的有效含量比次氯酸钠法合成的促进剂NS高1.2%。

2.4 理化性能测试

氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂NS的理化性能见表1。

表1 促进剂NS的理化性能

项 目	氧气氧化法 合成产品	次氯酸钠法 合成产品	国家标准
外观	淡黄色粉末	奶白色粉末	白色或淡黄色 粉末、颗粒
加热减量/%	0.16	0.22	≤0.40
灰分含量/%	0.09	0.12	≤0.30
甲醇不溶物含量/%	0.07	0.11	≤1.0
游离胺含量/%	0.13	0.13	≤0.50

从表1可以看出,氧气氧化法合成的促进剂NS的理化性能均达到国家标准要求,而且优于次氯酸钠法合成的促进剂NS。

2.4 应用试验

氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂NS用于NR/SBR胶料中,胶料性能见表2。

从表2可以看出:与添加氯酸钠法合成的促进剂NS胶料相比,添加氧气氧化法合成的促进剂NS胶料焦烧时间略长,加工安全性较好;正硫化时间相当,硫化速度略快,这与DSC分析得出的熔点高、纯度高结果一致;拉伸强度和拉断伸长率略高,耐老化性能较好,其余性能相近。说明氧气氧化法合成的促进剂NS的使用性能略优于次氯酸钠法合成的促进剂NS。

3 结论

(1)氧气氧化法合成的促进剂NS中试产品具有结构与次氯酸钠法合成的促进剂NS相同以及熔点高、纯度高的特点。

(2)将促进剂NS用于NR/SBR并用胶中,添加氧气氧化法合成的促进剂NS的胶料焦烧时间比添加次氯酸钠法合成的促进剂NS胶料略长,加工安全性较好,硫化速度略快,拉伸强度和拉断伸长率略高,耐老化性能较好。氧气氧化法合成的促进剂NS的使用性能略优于次氯酸钠法

表2 促进剂 NS 在 NR/SBR 胶料中的应用试验结果

项 目	氧气氧化法合成产品			次氯酸钠法合成产品		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	28.80			27.68		
硫化仪数据(150 ℃)						
$M_H/(dN \cdot m)$	15.2			14.9		
$M_L/(dN \cdot m)$	0.67			0.65		
t_{10}/min	5.99			5.61		
t_{90}/min	14.86			15.08		
$t_{90} - t_{10}/min$	8.87			9.47		
硫化时间(150 ℃)/min	20	40	60	20	40	60
邵尔 A 型硬度/度	66	67	67	66	66	66
300%定伸应力/MPa	11.2	12.1	11.4	11.1	11.4	11.2
拉伸强度/MPa	23.4	24.2	23.9	22.7	23.6	23.4
拉伸伸长率/%	531	506	499	529	502	491
拉伸永久变形/%	23	19	20	22	20	21
阿克隆磨耗量/cm ³	0.122			0.128		
回弹值/%	39	39	39	38	38	39
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	69	71	70	68	68	68
压缩疲劳试验 ¹⁾						
温升/℃	47.8			48.2		
永久变形/%	9.4			9.7		
屈挠龟裂等级(10 万次)	1.2			1.2		
热空气老化后(100 ℃×48 h)						
拉伸强度变化率/%	-10.7			-13.2		
拉伸伸长率变化率/%	-22.5			-25.3		
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	45			45		

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃。

合成的促进剂 NS。

(3)采用氧气氧化法合成促进剂 NS,大幅度

减小了生产过程中水消耗量,解决了高含盐废水产生问题,实现了促进剂 NS 的清洁、环保生产。

行业动态

海南天然橡胶集团拟收购 泰国泰华橡胶公司 25% 股权

海南天然橡胶工业集团计划收购泰国泰华橡胶公司 25% 的股权,以增加天然橡胶资源控制总量,提高在国际天然橡胶市场的话语权。该集团拟从泰华橡胶公司的大股东林立盛手中收购这部分股权,后者持有泰华橡胶公司的 60% 股权。经双方商定,若泰华橡胶公司在 2012 年 9 月底之前在泰国证券交易所(SET)上市,且每股发行价不低于 12 泰铢(约合人民币 2.67 元),林立盛愿意以

12 泰铢的 7.5 折即 9 泰铢出让;若发行价低于 12 泰铢,则按实际发行价的 7.5 折计算;若泰华橡胶公司不能如期上市,每股的转让价格为 6.9 泰铢。

泰华橡胶公司是泰国第三大橡胶生产商,在泰国拥有 12 家橡胶厂,天然橡胶月产量达 3.9 万 t,2010 年营业收入为 333.6 亿泰铢(约合人民币 74.1 亿元),净利润 4.4 亿泰铢(约合人民币 9814 万元)。

芦 荻