

# 硫黄交联的技术和环境问题

Thomas Kleiner 等著 许炳才编译 萧 仪校

交联剂是使橡胶线型大分子之间形成永久共价交联点的助剂。它们使弹性体具有硫化胶的性能。绝大多数含有双键的橡胶使用硫黄和有机促进剂交联。硫黄交联体系的优势在于它们具有优越的成本/效益比,以及它们不仅可使加工性能,而且可使成品性能在较大范围内得到改变和控制。

目前,市售的促进剂约有 80 个不同的高效品种<sup>[1]</sup>,可粗略地分为 6 类[见表 1,略(可查看手册)]。

这些促进剂中用途最广、数量最大的是次磺酰胺类,其后依次是噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、胍类、硫脲类及二硫代磷酸盐类特种促进剂等。迄今,次磺酰胺类和噻唑类一直是轮胎工业最重要的促进剂。过去开发新型助剂的重点是优化其技术性能并提高经济效益,而现在促进剂对人类健康及生存环境的影响越来越成为关注的焦点。

## 1 对环境的影响

在原材料的生产过程中不应有废水或空气污染。如果不能通过工艺优化消除剩余物,就必须在特定的控制场所把它们处理掉。处理有毒原材料时,必须采取安全预防措施,例如避免皮肤接触和防止粉尘产生。有害物质既不能通过沥滤释出,也不能在橡胶制品使用过程中释放出来。当制品的使用寿命结束时,如果材料不能回收利用,应尽可能焚化或采用适当的安全方式处理掉。

## 2 立法

在这些领域已经有了立法,但是如果这些法规不在所有销售这些产品的国家采用,

就可能引起不公平竞争。不过我们可以设想这些法律迟早会被绝大多数工业化国家采用。在合理保护人类健康和环境与最大限度地采用经济解决办法之间找到平衡是至关重要的。

环保法对原材料和橡胶制品生产过程中产生的大气排放物和废水作了规定。硫化烟气一方面含有来自原材料和添加剂的挥发性组分,另一方面也含有如亚硝酸胺那样在硫化过程中由促进剂和硫黄给予体等所产生的挥发性物质<sup>[2]</sup>。

橡胶助剂对环境造成的影响见表 2(编者加)。

表 2 橡胶助剂对环境可能造成的影响

方 面	影 响
原材料的生产	废水、空气污染
原材料	有害物质的毒害、皮肤接触、 卫生保健、粉尘的形成
橡胶制品的生产,如硫化	烟气、转化产物
橡胶制品的使用	有害物质的滤出(婴儿奶嘴、 医用塞)、橡胶粉尘
橡胶制品的处理	回收

## 3 N-亚硝酸胺

有充足的理由认为橡胶制品在仓库储存时产生的 N-亚硝酸胺比橡胶厂大气排放物中的 N-亚硝酸胺更多。这是因为 N-亚硝酸胺不仅由正在硫化的胶料生成,而且可在胶料的硫化过程中或硫化后由释放在空气中的胺类物质生成。

在上述场合发现的 N-亚硝酸胺的浓度很大程度上取决于亚硝化反应的收率、胺和亚硝酸胺的挥发性及促进剂体系(普通、半有效、

有效)、橡胶和填料基体的属性(见表3,略),这就意味着仅仅靠减少给定的促进剂用量来降低大气中N-亚硝胺的浓度是不可能的。

表4示出了促进剂中所含主要胺类物质的沸点。前已述及,胺(由促进剂产生)的挥发性及由胺产生的亚硝胺的挥发性对大气中亚硝胺的浓度有影响。环己胺和叔丁胺属伯胺,不产生稳定的亚硝胺。仲胺中的二环己胺和二苄胺的沸点较高,分别为256和300,这样高的沸点即使在硫化条件下也很难达到,而其相应的N-亚硝胺熔点分别为105(二环己基亚硝胺)和61(二苄基亚硝胺),因此这两种亚硝胺可归入非致癌物一类。另外,二环己胺及其所产生的亚硝胺的低挥发性也降低了暴露在较高亚硝胺浓度下的危险性。

表4 N-亚硝胺的物性数据及其致癌性

胺类	沸点/	N-亚硝胺		
		熔点/	沸点/	致癌性*
环己胺	134	—	不产生	无
叔丁胺	44	—	不产生	无
二环己胺	256	105	—	无
二苄胺	300	61	—	无
吗啉	128	29	224	有
二异丙基胺	84	46	195	有
二正丁胺	159	—	234	有
二甲胺	7	—	154	有
二乙胺	56	—	177	有

注: \*Preussmann and Stewart. 化学致癌物. 美国化学学会(华盛顿), 专论, 1984; 182:643~828。

#### 4 二环己胺——一种安全型胺

对二环己胺或N-亚硝基二环己胺的潜在危险进行任何评估时都必须考虑到暴露浓度、毒性、诱变或致癌危险性。促进剂DCBS用量为1.5份时,NR胶料硫化过程中所产生的N-亚硝胺的测试结果如表5所示。

采用4个不同的试验评估亚硝胺二环己胺的诱变和致癌可能性(见表6),其中以引发剂t-RNA的试验作参比试验的测定结果与致癌性相关。在所有这些试验中,TRGS

表5 亚硝基二环己胺的危险性  
——暴露浓度评估

潜在危险 = 暴露浓度 × 毒性
在下列条件下检测无N-亚硝基二环己胺(检测极限为 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
在Vulkacit DZ(DCBS)含量高的NR胶料实验室
平板硫化机上硫化时产生的硫化蒸汽中
在生产区域的硫化蒸汽中
根据关于婴儿奶嘴的BGA试验方法得到的抽提物中

表6 亚硝基二环己胺的危险性  
——毒性评估

潜在危险 = 暴露浓度 × 毒性	
Ames 试验	无诱变活性
微核子试验	无重大诱变可能性
引发剂 t-RNA 验收	由NDCHA得出的结果表明
检定	无重大致癌可能性
致癌性的长期生物	未产生肿瘤
鉴定	

(有害物质技术法规,德国)中所列的亚硝胺显示出具有致癌的可能性。

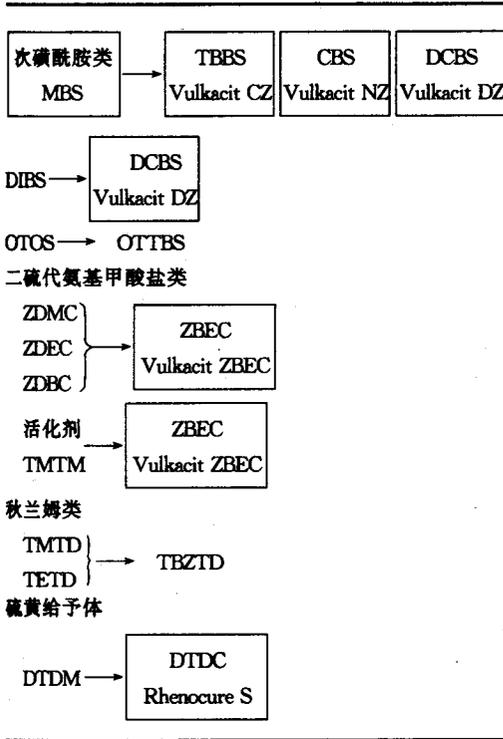
由上述这些发现可以得出如下结论,即二环己胺不产生任何致癌性的N-亚硝胺,因而DCBS是基于一种安全型胺的促进剂。因此没有要寻找一种替代品去取代DCBS的理由。

#### 5 产生有害亚硝胺的促进剂的替代品

已从商品角度讨论了大多数主要的促进剂品种。表7列出可引起涉及亚硝胺问题的促进剂及其可能的替代品。

就次磺酰胺类促进剂而言,MBS可用其它次磺酰胺促进剂,如TBBS,CBS或DCBS替代,其中TBBS最接近MBS。不过CBS与DCBS并用的硫化特性也可达到与MBS相同的水平。对于粘合胶料而言,DCBS是最佳的选择。其焦化时间长,硫化速度慢,不仅可以替代MBS,而且也是DIBS极好的替代品。OTOS的替代品目前只有OTTBS,而OTTBS分子中虽有一个吗啉基团被叔丁胺

表7 产生有害物质的促进剂的替代品



注: Vulkanit CZ, NZ, DZ, ZBEC 和 Rhenocure S 均为拜耳/莱茵化学公司产品。

取代,但分子中仍存在第二个吗啉基团。

二硫代氨基甲酸盐类和秋兰姆类只能由仲胺衍生而来,这就意味着它们只能采用“安全型”胺类的路线生产,二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)和二硫代四苄基秋兰姆是它们可能的替代品。

对硫黄给予体而言,二硫代二吗啉(DTDM, Sulfasan R, Rhenocure M)可用二硫代二己内酰胺(DTDC, Rhenocure S)替代。

### 6 带束层覆胶用“安全型”促进剂

轮胎带束层覆胶对促进剂的要求是:

- 在硫黄、特殊粘合剂,如间-甲-白和钴盐添加剂等用量较高的情况下赋予胶料较高的焦烧安全性;
- 使硫化速度降低,从而改善胶料对帘线

结构的渗透性<sup>[3]</sup>,减轻因钢丝帘线引起的过量热传递产生的过硫,保证有足够的时间形成网络。

·粘合既不受硫化过程中胺释放的影响(胺的释放可能引起钢丝帘线表面湿老化后被腐蚀,或者引起聚酯的水解降解),也不会影响环境。

次磺酰胺类促进剂 DCBS(Vulkacit DZ)可完全达到上述所有要求。这就是目前为止它在带束层覆胶中被大量应用的原因(见表8)。

表8 DCBS在粘合胶料中的优点

Vulkacit DZ(DCBS)	
·提供最长的焦烧时间;	
·具有最低的硫化速度,以便胶料充分地渗入帘线结构,并形成最佳粘层;	
·聚酯帘线降解程度最低;	
·DCBS及其所产生的二环己胺迁移性低	

在所有次磺酰胺类促进剂及其它种类促进剂中,DCBS 具有最大的焦烧安全性和最低的硫化速度。

采用 DCBS 可使聚酯帘线的强度损失降到最低,而其它次磺酰胺类促进剂对聚酯帘线降解有较大影响。这是因为二环己胺的迁移性低,当它在硫化过程中释放时,从胶料中迁移至帘线表面的速度较低<sup>[4]</sup>。

由于将来在胎面和胎侧胶中仍将采用 DCBS,因此它的用量还会增加。当它与 CBS(Vulkacit CZ)并用时,可获得与 MBS 相近的焦烧时间和硫化速度,且无需使用任何延迟剂。

### 参考文献(略)

译自英国“Tire technology International 1995”, P110~113