

天然橡胶硫化体系新的发展

D. G. Lloyd 和 A. Gergely 著 曾泽新译 涂学忠校

过去4年中,德国制订的关于在工作场所某些N-亚硝胺含量的法规,对天然橡胶和合成橡胶硫化体系的选择有很大的影响。世界各地的研究和开发机构发表的大量文献和专利反映了这一影响。

影响范围从德国到希望向德国出口橡胶产品和原材料的橡胶生产厂和原材料供应厂以及世界各地与工作场所的安全和人体健康有关的各个公司。

本文讨论配方工艺的现状,说明这种影响如何激发人们应用高精技术来解决这一问题。这样又产生了增进对硫化过程了解的新信息。

本文使用的化学助剂的缩写列于表1。

1 N-亚硝基胺的产生和避免

某些弹性体、补强填充剂和大气能产生亚硝基化合物。它们不但能在橡胶中与仲胺发生反应,而且随着胺的扩散还能在大气中发生反应。Stevenson 和 Viridi^[1]评述了它在毒性方面的问题。Loadman^[2]指出,NR 作为不管是固体还是胶乳形式的弹性体,实际上是清洁的。白色和黑色的填充剂在其生产和贮存期间吸收了氮的氧化物以后,在硫化期间能作为亚硝基化合物的来源^[3-6]。用氨或胺对填充剂如 N220 炭黑进行化学处理,使 N-亚硝基吗啉的产生降低到 3%^[7]。

在德国规定了工作场所大气中化学物质含量极限值的 MAK 一览表^[8]中包括了 12 种 N-亚硝胺。当含仲胺的橡胶助剂分解时,可能是文献^[9,10]指出的 N-亚硝胺的来源,见表 2。

为满足这些规定的要求,配方人员有 3

表 1 化学助剂缩写词含义

缩写	化学品名
CBS	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺
CHA	环己胺
CTP	N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺
CuDMC	二甲基二硫代氨基甲酸铜
DIBS	N,N'-二(异丙基)-2-苯并噻唑次磺酰胺
DMA	二甲基胺
DPG	N,N'-二苯胍
DPTD	二硫化二亚戊基秋兰姆
DTDC	二硫化二己内酰胺
DTDM	4,4'-二硫化二吗啡啉
MBS	2-吗啉基硫代-苯并噻唑
MBSS	2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑
MBT	2-巯基苯并噻唑
MBTS	2,2'-二硫化二苯并噻唑
MPTD	二硫化-N,N'-二甲基-N,N'-二苯基秋兰姆
OTOS	N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酸-N'-氧联二亚乙基次磺酰胺
OTTBS	N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酸-N'-叔丁基次磺酰胺
TABS	N-叔戊基-2-苯并噻唑次磺酰胺
TBA	叔丁胺
TBBS	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺
TBSI	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺
TeDMC	二甲基二硫代氨基甲酸碲
TETD	二硫化四乙基秋兰姆
TMT	四甲基硫脲
TMTD	二硫化四甲基秋兰姆
TMTM	一硫化四甲基秋兰姆
TOBS	N-叔辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺
ZBPD	O,O-二正丁基二硫代磷酸锌
ZDBC	N-二丁基二硫代氨基甲酸锌
ZDEC	N-二乙基二硫代氨基甲酸锌
ZDMC	N-二甲基二硫代氨基甲酸锌
ZEPC	N-乙基苯基二硫代氨基甲酸锌
ZMPC	N-甲基苯基二硫代氨基甲酸锌
Z5MC	N-亚戊基二硫代氨基甲酸锌
6PPD	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺

表 2 胶料分解时可能产生亚硝胺的助剂	
化学品名	英文缩写
次磺酰胺	MBS DIBS OTOS OTTBS
秋兰姆	MTD TMTM TETD MPTD DPTT
二硫代氨基	ZDMC ZDEC ZDBC 25MC ZEPC
甲酸盐	ZMPC TeDMC CuDMC
硫黄给予体	DTDM MBSS

种选择:

(1) 当在大气中的含量可以达到规定的要求时, 可以继续使用含这些化学助剂的配方。

(2) 使用可降低有关 N-亚硝胺含量的助剂, 以满足规定要求。

(3) 改变配方, 取消由仲胺衍生的助剂。
如果仅仅为转移 N-亚硝胺, 保证充足的通风将在第 1 和 2 种方法中起重要作用。

目前已提出几种助剂以抑制橡胶中 N-亚硝胺的产生。配方设计人员是否使用这一方法, 将部分地取决于有关法规对 N-亚硝胺含量的态度, 部分取决于一个不含仲胺的体系是否能满足对成品成本和使用性能的要求。

Lheureux 等人^[11]通过对一些产品进行考察, 对于抑制橡胶中甲基苯基亚硝胺的形成进行了大量研究, 这些产品能够:

- (1) 封闭或减少氧化氮类物质;
- (2) 降解亚硝胺;
- (3) 封闭甲基苯基胺。

已发现聚甲醛是最活泼的产品, 它通过醛基与胺进行反应。但是也已发现, 当橡胶中的亚硝胺减少 96% 时, 硫化机周围环境中的亚硝胺没有明显减少。这是因为胺与大气中氮的氧化物反应之故。这些研究者如同其他几位研究者^[12]一样, 寻求使用抗坏血酸来减少 N-亚硝胺的努力都失败了。

表 3 列出的产品据称加到配方中时, 可减少 N-亚硝胺含量。

人们已观测到这些产品功效的显著差异。正如 Lheureux 的研究所证实的, 这个方法的局限性在于它不能消除在大气中产生的

表 3 形成 N-亚硝胺的抑制剂		
产 品	参考文献	机理
聚甲醛	11	醛与胺反应
α -维生素 E	3, 12	酚与 NO _x 反应
脲衍生物	12	胺与 NO _x 反应
4804 凝胶	13	实验室产品
CaO, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂		机理至今不清楚

N-亚硝胺, 这些助剂会影响胶料的性能, 而且它们可能是昂贵的。

消除 N-亚硝胺问题唯一可靠的方法是取消亚硝基化合物或者使用不含仲胺的助剂, 仲胺是表中所列危险的 N-亚硝胺的母体。适当产品的选择取决于加工安全性、硫化特性和物理性能满足成本以及使用性能标准的程度。

迄今还没有产品可直接取代 TMTD, ZDC 和 DTDM 这 3 种对于橡胶制品特别重要的化学助剂。由于大多数新开发的产品是以既定的“安全胺”为基础并通过对硫化速度较慢的硫化体系进行活化而起作用的, 因此, 必须对配方进行综合考虑。

增加了用量的 3 种产品是: 作为噻唑和次磺酰胺类活化剂的 DPG; 在天然橡胶中起活化和抗返原作用的 ZBPD; 作为调整加工安全性的 CTP。近年开发的较重要的产品有二苯基二硫代氨基甲酸锌^[15]、二硫化二苯基秋兰姆^[16]、二氨基二异氰酸锌^[18]和 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺^[19]。前 4 种产品基本上用于要求加工安全时间短、硫化速度快的配方, 而后者(TBSI)(应为 TBBS, 原文有误)则迟延时间较长、硫化较慢。

Streif^[20]和 Lupfert^[21]两人都提到了在获得无 N-亚硝胺的半有效和有效硫化体系中存在的问题。在这种情况下, 中等到较长的硫化时间需要选用 DTDC 或者较常用的低硫黄高促进剂体系。孟山都有一套可供橡胶制品厂采用的初始配方^[22]。

因此, 希望将现有的配方改变为无 N-亚硝胺配方的配方设计人员, 可以从现有的或

新的产品中进行选择。进行这些研究时,常常必须采用试验设计^[23]和客观需要概念^[24]以便适应促进剂产品品种和用量的变化。使用这些技术并经过优化能使问题获得非传统的解决办法。

虽然橡胶制品厂期望从助剂厂获得一批新产品进行试验,而且这时立法已迫在眉睫,但是些助剂生产厂却假定了一些“这不会发生”的理由。例如,Davies 等人^[8]指出,因为有不适宜的胺存在,潜在的新型次磺酰胺 TABS 和 TOBS 商品化是不大可能的。Engels^[9]报道了 TMTD 的一个有吸引力的磷酰基替代物的分解产物的有害毒性结果。

在上述情况下,为继续进行橡胶制品的生产和开发新的助剂的研究中,一个必要的关键因素是更充分地了解所涉及的助剂反应的手段,分析从加热胶料中释放出来的蒸汽的能力。

2 分析技术的发展

对环境的关心促进了对硫化期间释放的挥发物的性质进行大量的研究。这些研究包括从对使用 Chafer^[4]用的空气取样筒吸收的亚硝胺进行专项分析,到使用 RAPRA 气体转移模^[25]进行更全面的分析,从开模^[26]的主空隙分析到用烧结法玻璃板作为一传压垫让气体透过^[27]进行分析。这些研究者使用了 GC(气相色谱法)或 GC/MS(质谱法)技术分析收集到的各组分。

Aarts 和 Davies^[28]使用等电泳法和 GC 检验了在 160—177℃ 下加热的标准 NR 胶料上方流过的气流中夹带的蒸汽和冷凝物试样。对于以 2.5 份硫黄加 0.6 份 CBS 或 TBBS 为基础的硫化体系,他们发现理论上分别有 2.5%—4% 和 10%—13% 的游离胺供释放。这与早期一部分胺被键合到聚合物主链上的观点大体上是一致的^[29]。然而,这些研究认为胶料重量损失仅占 10% 左右,他们怀疑水是主要的组分。

Gergely A 等人继续论证了一种将烟气直接导入质谱仪中的新方法。

这些初步结果表明,对天然橡胶常规的 S/CBS 硫化,水是蒸汽的主要成分,在相当于硫化起步的时间其含量达到最大值。在交联过程结束时环己胺几乎完全放出。使用 S/MBTS/DPG 体系观测到 DPG 产生少量苯胺。

这个技术的吸引力在于可当时鉴别挥发物的种类,并可使人透彻地了解硫化反应机理,而用抽提技术则不可能。用 3 个实例证明了这一潜力。

3 质谱法在胶料蒸汽分析中的应用

3.1 试验

将约 100mg 的胶料样品在密封的样品室内,在氮载体气流中加热。对释放出的挥发物连续取样,并通过 VG7070EQ 质谱仪离子源,在那里气体受到电子撞击而离子化。质谱仪每 3s 扫描一次整个质量范围并记录和贮存数据。接着便能够根据这些数据产生随时间变化的总的离子轨迹和每个单一离子色谱图。

使用以 SMR L 母炼胶 100; 炭黑 N330 50; 氧化锌 4; 硬脂酸 2 为基础的胶料,不加加工油以便减少质谱的峰数。如使用 6PPD,则将其混入母炼胶中。所用的选择峰的特征列于表 4。

3.2 解释质谱图的基础

质谱图中的一个峰是由分子或其离子化的碎片产生的,代表一特定的质量电荷(m/z)

表 4 质谱峰的特征

m/z 值	产物	m/z 值	产物
18	DMA	132	BTH
45	TBA	135	MBT
72	CS ₂	167	TBBS
76	吗啡啉	238	硫(S ₈)
87	CHA	256	6PPD
99	TMT		

z)。碎片的图谱是给定的分子所特有的,涉及到强度和 m/z 值;然而同样的 m/z 值可能由不同的结构产生。一个给定峰的强度基本上由离子化的难易程度以及产生的离子的稳定性所确定,而不是由离子本身的浓度所决定。

为了确定一特定的离子是来源于蒸汽里存在的某一特定产物还是来源于碎片,需作下列检验:

- (1) 一个纯标准的质谱;
- (2) 与其它配合剂混合物的质谱;
- (3) 与存在的其它碎片强度/时间曲线的对比。

在这阶段,所得结果将进行定性处理,但在适应位置上的重叠线和最大计时以及拐折之间有极好的一致性。对同一种类,能进行全面综合对比。

3.3 结果

图1示出含2.5份硫黄、0.5份TBBS和2份6PPD的NR母炼胶在140℃硫化约17min后测得的MS谱。为了说明该项技术能力和分析的复杂性,鉴定了一系列的 m/z 值。

图2描绘出在图1的胶料中的硫黄、TBBS和6PPD强度/硫化时间的关系曲线。温度在140℃时三者都出现了。6PPD正如对大批量销售的一种产品所预期的那样,曲线先上升,然后出现一个平台。TBBS显示出的一极陡的最高峰在流变仪大约达到 t_{s1} 值时(让样品预热)消失。

硫黄在硫化时间相当于 t_{s1} 值时,达到其峰值,然后稳定地下降,在后半硫化周期呈现出一转折。Wise^[30]和Sullivan^[31]在以前观察到同样的情况。这个转折与多硫化物达到它们最大浓度的点相一致。

释放水的扫描曲线(图3)表明,从加热时开始大幅度上升,在硫化曲线的前部分便达到一最大值。Davies^[23]报道的第2个最高峰也是很明显的。水能从橡胶和填料中产生,也能从氧化锌/硬脂酸反应中产生。这条曲

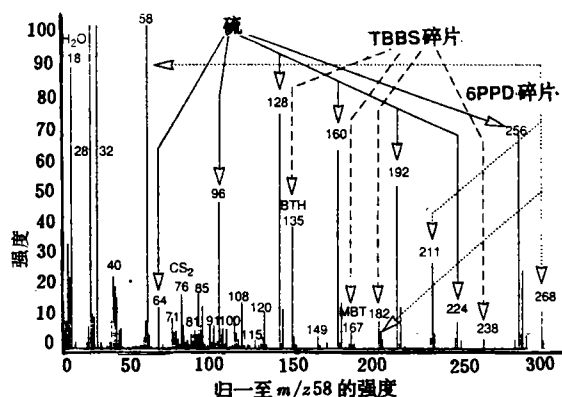


图1 含普通的S/TBBS/6PPD体系的NR母炼胶在140℃×17min后挥发物的质谱

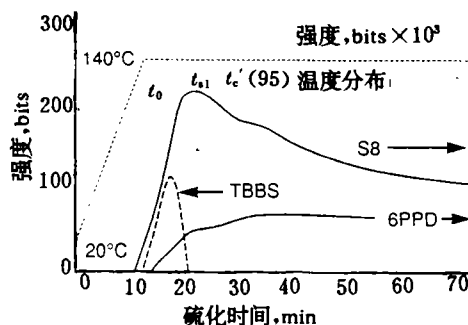


图2 图1胶料在140℃下助剂的释放

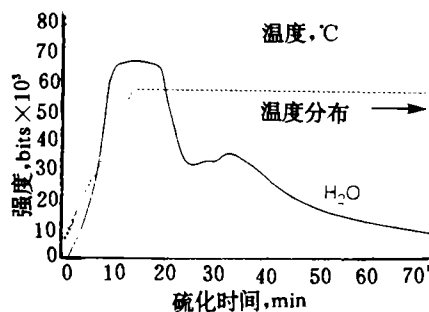


图3 图1胶料在140℃下水的释放

线突出了在硫化初始阶段水的潜在作用。我们的研究认为,第2个峰与氧化锌/硬脂酸反应有关。

图4说明硫化期间某些反应产物的产生情况,BTH首先出现。Sullivan^[31,32]等人在他们最近的报告中利用高效液相色谱(HPLC)来研究硫化反应,结果表明BTH在硫化的

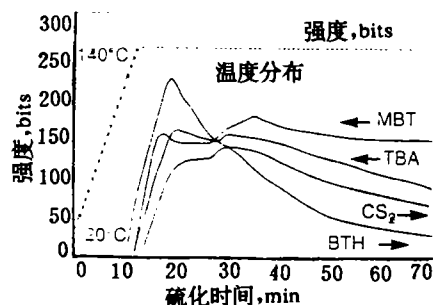


图4 图1胶料在140℃下副产物的释放
初期产生, 归因于次磺酰胺可能被存在的水水解。显然, MBT, TBA, CS_2 和硫黄都显示出第2峰或朝硫化周期的终点并在与第2个水峰相同的时间区内拐折。

产生的数据促使对在母炼胶中有或没有2份6PPD时含CBS, DTDMD和TMTD(1:1:1)3种不同助剂的有效硫化体系中胺产生的研究。

图5示出在温度接近加工条件的120℃下胶料中游离胺的释放。叠加到这些曲线上的的是在与质谱仪中样品相同的温度分布下用可变D型流变仪测得的硫化曲线。

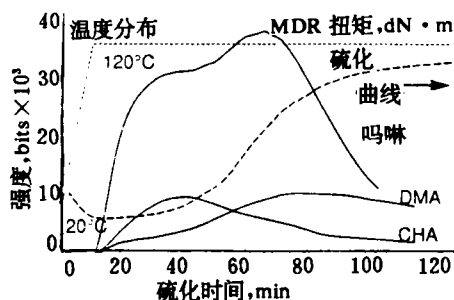


图5 NR母炼胶中CBS/DTDMD/TMTD有效硫化体系在120℃硫化时的胺释放

用MS技术能把在释放量最大时胺释放量之间的差异区分开来。显然, 吗啉曲线示出了一个拐折和一个最大值, 即包含有两个阶段。这一拐折相当于从环己胺(例如CBS)观测到最大值和从TMTD的甲胺观测到的最大值。人们可能会预计CHA和DMA的释放顺序是颠倒的, 因为TMTD是一种比次磺酰胺(CBS)更活泼的硫化助剂。然而, 这可能

反映出同秋兰姆中的胺相比, 硫代氨基甲酸次磺酰胺中的胺比较容易断裂^[4]。

图6示出了一些反应产物。水的曲线显示出在焦烧期开始时的一个陡峰, 表明在DMA最大值区有第2个最高值。BTH与MBT在硫化曲线的第一部分较早地出现。TMT和 CS_2 皆在接近硫化终点时显示出高峰, 在 CS_2 曲线上具有明显的拐折。这与吗啉最大值的时间周期相同。在存在6PPD的情况下, 胺全部在较早时释放出来。这与硫化反应较快相一致。

Sullivan等人证实, 在普通、半有效和高促-低硫有效硫化体系中, TBBS和TBSI之间有重大区别。

图7比较了以2.5份硫黄为基础, 分别添加0.5份TBBS和0.55份TBSI的普通硫化体系NR胶料和以0.5份硫黄为基础, 分别添加5.0份TBBS和4.25份TBSI的低硫-高促有效硫化体系BR胶料的MBT释放情况。选择填充量要使定伸应力相等。

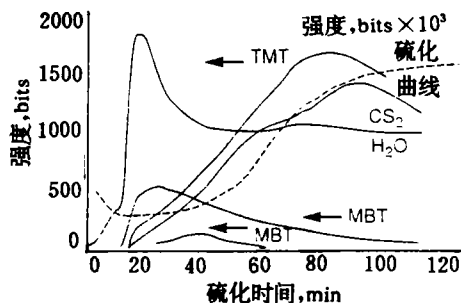


图6 图5所示胶料在120℃硫化时副产物的释放

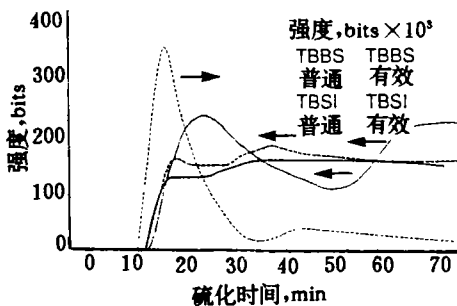


图7 以TBBS和TBSI为基础的普通和高促-低硫有效硫化体系在140℃硫化时MBT的释放

所有胶料都含 2.0 份 6PPD。

两种普通硫化体系胶料释放 MBT 的曲线非常相似。而两种有效硫化体系显示出的主要区别在于从 TBBS 产生 MBT 的强度高近 30 倍。两种体系都显示出第 2 个强度峰,但与第一个相比,相对强度不同。两种有效硫化体系硫化曲线在硫化初期都出现拐折,含 TBSI 的胶料更明显。但是,在本研究中,MBT 比在 HPLC 研究中出现得更早。目前我们正在研究这种结果是与分解 MBT 所用的技术有关,还是胶料中存在的 MBT 不同状态的反映。

根据 Sullivan 报告,BTH 的释放仅有微小的差别(图 8),但在此例中,促进剂/硫黄比例稍大。普通硫化体系之间几乎没有差别,但是在有效硫化体系中,观测到一明显的 TBBS 峰,其强度为 TBSI 的 1/3,而 TBSI 的强度比普通硫化体系高 5 倍。Sullivan 发现,在有效硫化体系中的 BTH 量可以忽略不计。

这些结果可以表明,质谱技术与抽提技术相结合可作为加深了解硫化过程的一种手段。

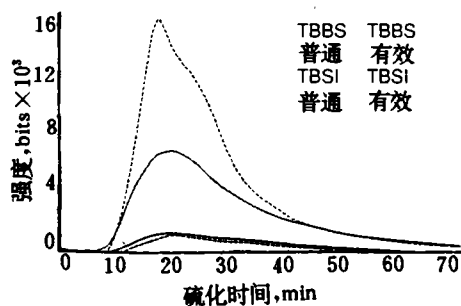


图 8 以 TBBS 和 TBSI 为基础的普通和高促-低硫有效硫化体系在 140℃ 硫化时 BTH 的释放

(上接第 241 页)

烧坏或碰伤型腔与撕边槽相交的地方,这些在安排热处理和精加工工序时都应引起重

4 结论

本文考察了配方设计人员根据最近有关 N-亚硝胺争论的发展面临的各种选择。这些选择主要是:

- (1) 依靠充足的通风;
- (2) 减少 N-亚硝胺的产生量;
- (3) 改变胶种。

如果维持胶料不变,在整个加工生产线上设置足够的通风设备则是必要的。

用助剂抑制 N-亚硝胺形成有许多难题,而且很可能是较短暂的解决办法,因为就橡胶加工环境而言,其效果是不完善的。

替换以仲胺为基础有潜在危险的助剂是最安全的解决办法,但在保持加工、硫化和物理性能方面可能有困难。建议进行这项研究时利用最新的统计学方法,这还有可能带来采用传统方法配合可能达不到的好处。

利用先进的 MS 分析技术,现在有可能实时监控胺和其它挥发物的释放。这特别关系到沿加工流水线发生的状况,在加工流水线上,随着与存在的助剂的反应,胶料中的焦烧延迟剂被耗尽了。

本研究使用 MS 技术的结果表明,它能用于使用其它方法不能鉴定的硫化工工艺中的某些方面,例如水的监控,并作为以前的技术如 HPLC 的补充。

根据这项研究,我们不仅可预期对在生产中发生的情况有更好地了解,而且对了解硫化机理也有促进。

译自美国“Rubber World”,210[2],
25—29(1994)

视。为提高模具的强度和表面硬度,可采用材料调质后精加工、型腔表面镀铬等方法处理。

收稿日期 1994-05-03