

国外橡胶助剂新品种简介

王作龄

(青岛橡胶工业研究所 266002)

近年来,硫化剂和硫化促进剂等橡胶助剂因受各国有关法规的制约而发展缓慢,如噻唑类促进剂,其基本结构至今没有改变。但随着特种橡胶消耗量的不断增加,相应地也开发了一些高性能橡胶助剂。此外,考虑到安全卫生问题,以往的游离亚硝酸胺类硫化剂将逐渐被新型助剂替代。

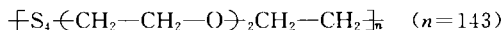
本文着重介绍了国外近年来开发和应用的橡胶助剂新品种,并简要介绍了某些在安全卫生方面存在问题而有待重新评价及被其它品种替代的传统产品。

1 硫化剂(交联剂)

1.1 多硫化合物

化学名称:3,6-二羟基辛酯四硫化物

结构式:



对变动结构式中 S 或 O 进行研究表明,该产品在其硫化胶物性与硫化速度的平衡方面较好。它含有硫黄成分,其用量一

般为普通硫黄的 2 倍。

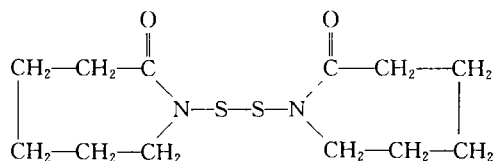
1.2 Vultac 710

本品由美国 Pennwalt 公司制造,其主要成分是二硫化烷基苯酚,市售品为含有陶土的粉末,可用作硫黄给予体。本品的系列产品有 Vultac 2, 3, 4, 5 和 7 号(硫黄含量为 15%—30%),Vultac 710 是低熔点化的分散性改良型 Vultac 7 号。本品一般用于 NR / CIIR 并用胶气密层的配合。

1.3 Rhenocure S

化学名称:二硫化-N,N'-二己内酰胺

结构式:



本品由德国 Rhein 公司制造。与 Vultac 5 号相比,其硫化胶的物性优异,耐热老化性能也良好。由于以往使用的硫化剂 DTDM (4,4'-二硫化二吗啉)存在着亚硝酸胺不卫生

影响基本可以忽略。

影响基本可以忽略。

参考文献

- 1 Perry R H *et al.* Chemical Engineers' Handbook. 5th ed. New York:Mc Graw-Hill Book Co., 1973:8
- 2 Schuly D N *et al.* Solution - SBR Powders. Rubber Chem. Technol., 1976;49(1):126
- 3 潘祖仁,孙经武. 高分子化学. 北京:化学工业出版社, 1980:125
- 4 张 开. 高分子物理. 北京:化学工业出版社, 1981: 205

收稿日期 1995-06-21

3 结论

用丁苯胶乳制备粉末 SBR 时,糊状 PVC 树脂的防粘效果优于滑石粉,橡胶粒径随防粘剂用量、分散剂用量的增加而减小。提高凝聚温度时,橡胶粒径增大。凝聚剂滴加速率在 16.4—7.7mL · min⁻¹ 范围内对橡胶粒径的

问题,期望由其它品种替代。可以认为,本品同 Vultac 系列一样是有待重新评价的硫化剂。

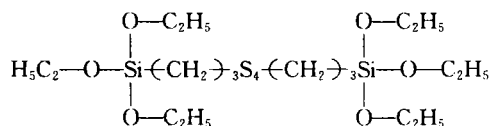
1.4 Vulcar

本品由日本东洋化学公司制造。与上述 Vultac 和 Rhenocure S 一样,也是以前市售的高分子多硫化合物系硫化剂。本品熔点为 69—95℃,于硫化温度下分解出游离活性硫而起硫化剂的作用。当其用量比普通硫黄多 20% 时,即可得到与普通硫黄相同的硫化胶物性,而且耐喷霜性优异,但其耐老化性能却远比促进剂 TMTD 和硫化剂 DTDM 差。

1.5 Si-69

化学名称:双(3-三乙氧基硅烷基丙基)
四硫化物

结构式:

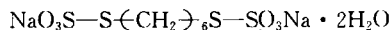


本品由德国迪高莎公司制造,单独作为硫化剂使用时效果较差,若并用于 NR 的硫黄/促进剂硫化体系,则可防止硫化返原或改善各种耐疲劳性能。本品用于防止硫化返原时,采用半有效硫化体系效果特别好。

1.6 Duralink HTS

化学名称:亚己基-1,6-双(硫代硫酸钠)
二硫化物

结构式:

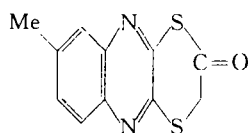


本品为孟山都公司近年生产出售的硫化剂。其用途与上述 Si-69 相同,用于提高普通硫黄配合硫化胶的耐热老化、耐硫化返原和耐疲劳性能,对于提高轮胎帘线的粘合力也起到一定作用。在 NR 配合的各种硫化体系中,本品的耐硫化返原性能虽然比 EV(有效硫化)硫化体系差,但其耐疲劳性能良好。

1.7 グイソネット XL-21

化学名称:6-甲基-喹啉-2,3-二硫代碳酸盐

结构式:

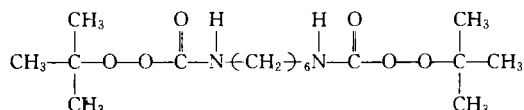


本品为氯醚橡胶用的硫化剂。以往氯醚橡胶一般采用亚乙基硫脲/铅丹硫化体系进行硫化,但亚乙基硫脲和铅丹在卫生方面都存在问题,因此开发了本品,当然也可用三嗪类化合物代替。从试验数据看,本品硫化胶的一般物性、耐金属腐蚀性和耐溶剂性都优于以往亚乙基硫脲/铅丹硫化体系。

1.8 HBTBP

化学名称:亚己基-N,N'-双(叔丁基过
氧化氨基甲酸酯)

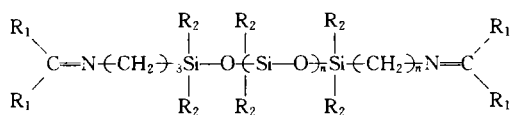
结构式:



本品是氟橡胶用交联剂新品种,其硫化胶的常态物性较差,但在耐热老化性能方面却近于有机磷盐/二羟基芳香族化合物并用体系。此外,耐溶剂性并不很差,耐压缩永久变形性不是很好。

1.9 有机硅系化合物

结构式:



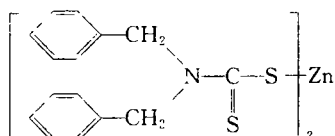
本品为日本信越化学公司的专利产品,是氟橡胶用交联剂。它可改善一般使用多胺类交联剂胶料的混炼加工性能和交联橡胶的物理机械性能。

2 硫化促进剂

2.1 Perkacit ZBEC

化学名称:四苄基二硫代氨基甲酸锌

结构式:

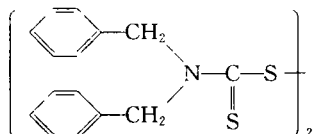


这是一种传统促进剂,因存在亚硝胺的致癌问题,近年正考虑对其进行重新评价。本品由荷兰阿克苏公司制造,此外美国尤尼罗伊尔和英国 Robinson 公司也都生产。

2.2 Perkacit DP-TBzTD

化学名称:二硫化四苄基秋兰姆

结构式:

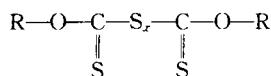


本品也是因危害人体健康问题而作为促进剂 TMTD 的代用品开发的。当它用于 NR 时,需要通过增加硫黄用量来调整配方;而当用于 NBR 时,用量与促进剂 TMTD 相同也可制得物性较好的硫化胶。此外,本品与表面经特殊处理的尿素并用,可获得物性与促进剂 TMTD 相同的硫化胶。

2.3 Robac AS100

化学名称:多硫化黄原酸

结构式:

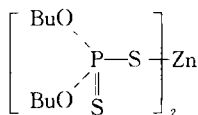


本品由英国的 Robinson 公司制造。当它单独使用时效果并不太理想,而需要与秋兰姆类或二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用。

2.4 VOCOL

化学名称:O,O-二丁氧基二硫代磷酸锌

结构式:



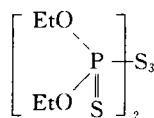
本品为美国孟山都公司的传统产品。它可用于替代促进剂 TMTD,但其用量须为促进剂 TMTD 的 3 倍。本品的锌盐或镉盐以往曾用作润滑油的稳定剂,最近因危害人体健

康问题而有待重新评价。据该公司的产品样本介绍,本品作为噻唑类促进剂的第二促进剂使用,可提高耐硫化返原性和耐热老化性,并且无喷霜现象。

2.5 KA 9131

化学名称:二乙氧基硫代磷酸三硫化物

结构式:



本品也是一种符合卫生要求的促进剂。当硫黄用量为 1.5 份时,将本品与促进剂 DPG 并用即可得到与以往硫化体系近似的性能。

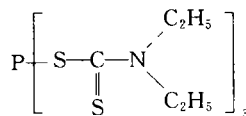
2.6 Deovulc BG187

本品是一种混合型促进剂,由噻唑类促进剂、二硫代磷酸酯和碱性促进剂三种成分混合而成。本品作为游离亚硝胺类促进剂使用。

2.7 Tridiphos

化学名称:三(二乙胺羰基硫代)膦

结构式:

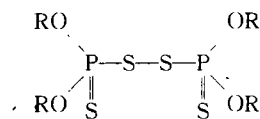


本品毒性很小,适用于食品、医药卫生方面的浅色橡胶制品。在 IR 纯胶配合中,本品的硫化速度比促进剂 TMTD, PZ 快。在 IR 白色配合中,本品以促进剂 DM(1.2 份)为第二促进剂使用时,其用量会对硫化速度产生影响。

2.8 DIPDIS

化学名称:双(异丙基)硫代磷酸二硫化物

结构式:



(式中 R 为异丙基)

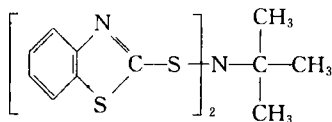
本品与噻唑类促进剂并用的效果优于单独使用。并用比适宜,可提高硫化胶物性和胶料耐焦烧性能。此外,本品产生的单硫键较多,因此耐热老化性能也优异。

关于二硫代磷酸类促进剂,试样采用二硫代磷酸衍生物结构式中的R为2,4,8三种进行对比,结果表明,二硫代磷酸衍生物的稳定应力和压缩永久变形都优于促进剂DM/TMTD。因此说,二硫代磷酸衍生物不仅具有促进剂的作用,而且还可与白炭黑表面相互作用。

2.9 Santocure TBSI

化学名称:N-叔丁基-双(2-苯并噻唑硫代)次磺酰亚胺

结构式:

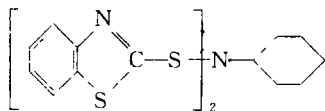


本品是一种安全性和卫生性均好的促进剂。由于促进剂NOBS危害人体健康,导致现在日本的轮胎生产厂家几乎不再使用,而由本品与促进剂NS并用(50:50)来替代,其硫化性能基本上与促进剂NOBS相同。

2.10 CBBS

化学名称:N-环己基-双(2-苯并噻唑硫代)次磺酰亚胺

结构式:

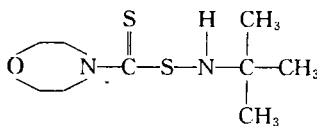


本品为美国尤尼罗伊尔公司的产品,单独使用或与防焦剂CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)并用,其焦烧时间和硫化速度与促进剂NOBS大致相同。

2.11 Cure-Rite XL(促进剂OTTBS)

化学名称:N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-叔丁基次磺酰亚胺

结构式:

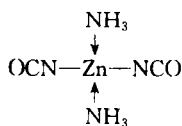


本品由美国阿克隆化学公司制造,用以替代Cure-Rite 18(促进剂OTOS)。促进剂OTOS(N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-氧联二亚乙基次磺酰亚胺)中的氧联二亚乙基吗啉由叔丁基取代而制成卫生的促进剂OTTBS。因此也可以说本品是促进剂OTOS的改良品种。

2.12 Geniplex A

化学名称:二异氰酸锌二铵盐

结构式:



本品是Schering Ltd化学公司为解决亚硝胺问题而生产的一种以母炼胶出售的促进剂。在NR,NBR和EPDM等的配合中,本品作为硫黄硫化的第二促进剂使用,它与次磺酰亚胺类促进剂并用可得到协同效应。

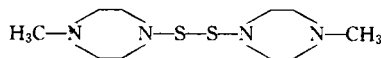
2.13 N-甲基哌嗪衍生物

本品现有以下4个品种:

(1)促进剂DTMP

化学名称:1,1'-二硫代双(4-甲基哌嗪)

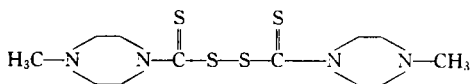
结构式:



(2)促进剂MPTD

化学名称:二硫化双(N-甲基哌嗪)秋兰姆

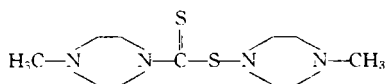
结构式:



(3)促进剂MPTS

化学名称:N-甲基哌嗪硫代氨基甲酰-N'-甲基哌嗪次磺酰亚胺

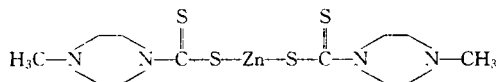
结构式:



(4) 促进剂 ZPDC

化学名称: N-甲基哌啶基二硫代氨基甲酸锌

结构式:



上述 4 个品种促进剂都是针对亚硝胺问题而制造的,在硫黄硫化体系中作为第二促进剂使用,与传统促进剂并用可获得协同效应。本品并用硫化体系与传统促进剂相比,其焦烧时间差别不大,硫化速度较快,硫化胶物性近似,效果良好。

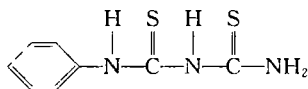
2.14 缩二脲类

本品有以下两个品种:

(1) 促进剂 DTB-I

化学名称: 1-苯基-2,4-二硫代缩二脲

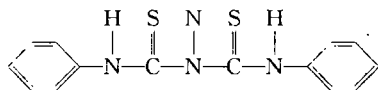
结构式:



(2) 促进剂 DTB-III

化学名称: 1,5-二苯基-2,4-二硫代缩二脲

结构式:

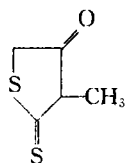


缩二脲化合物以前是作为活性剂使用的,而本品作为硫黄硫化体系的第二促进剂,与促进剂 CZ 并用于 NR/SBR 并用胶,可改善硫化胶的耐热老化和耐硫化返原性能。

2.15 噻唑啉衍生物

化学名称: 2-硫代-3-甲基-4-一氧噻唑啉 (促进剂 TMO)

结构式:

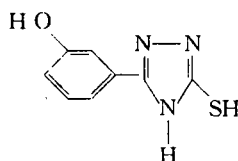


本品在炭黑配合 CR 中与促进剂 NA-22 的对比试验结果表明,本品的基本物性(如硬度、100%定伸应力、拉伸强度等)与 NA-22 差别不大,而其撕裂强度、压缩永久变形及未硫化胶的耐焦烧性能则优于 NA-22。目前用于替代 NA-22 的促进剂约有 50 个品种,经过实际试验市售的促进剂 TMU 和 Vulkacit CRV 已基本达到 NA-22 具有的物理机械性能、耐热老化性能及耐压缩永久变形性能,但用量有所不同。

2.16 三唑类化合物

化学名称: 5-(邻羟基苯基)-2-巯基-1,3,4-三唑(HMT)

结构式:



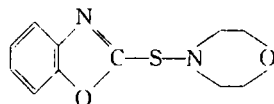
本品是作为促进剂 NA-22 的代用品而开发的。当其用量为 1.1 份时所得性能与 0.5 份促进剂 NA-22 相当,但物性稍低一些。本品耐热老化性能无问题,由于缺少 90℃ 下耐压缩永久变形的试验数据,因此还不能说是完善的产品。

2.17 促进剂 MBOS 和 MMBIS

(1) 促进剂 MBOS

化学名称: N-氧代二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺

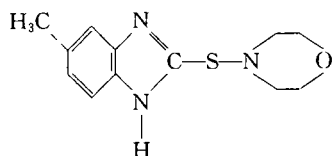
结构式:



(2) 促进剂 MMBIS

化学名称: 2-(N-氧代二亚乙基)-5-甲基
苯并咪唑次磺酰胺

结构式:



以上两种新产品为多功能硫化助剂,既可用作硫化促进剂又可用作防老剂。从它们与促进剂 M 的 NR 配合的比较结果来看,在硫化胶物性方面促进剂 MBOS 与促进剂 M 接近,而在耐热老化性能方面二者均优于促进剂 M(其中促进剂 MMBIS 更为优异)。

3 其它橡胶助剂

3.1 防老剂

近年来,随着用户对高性能防老剂的要求,胺类和苯酚类防老剂均趋向于高分子量化或反应性化。新开发的防老剂多为非污染型抗臭氧剂,如三丁基硫脲衍生物和三噻硫代衍生物。此外,作为新型防老剂的市售品有

Vulnax 公司制 Permanax OZNS(己内酰胺)、Mobay 公司制 Vulkazon AFS[双(1,2,3,6-四氢化苯甲醛)季戊四醇缩醛]、尤尼罗伊尔公司制 Durazone 37[2,4,6-三(N-1,4-二甲苯基苯基对苯二胺)-1,3,5-三嗪]等。

3.2 化学增塑剂(塑解剂)

现在用量最多的增塑剂,其主要成分是三邻苯甲酰胺苯基二硫化物。该类增塑剂单独使用时塑炼温度要求较高,目前各公司都在出售混有金属化合物的低温塑炼增塑剂。在未出现新型增塑剂的情况下,通过将脂肪酸金属盐,特别是不饱和脂肪酸锌单独使用或与市售增塑剂并用,可减小波动和硫化返原等,取得良好效果。

3.3 防焦剂

国外橡胶企业使用的防焦剂一般多为美国孟山都公司制 Santogard PVI(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺,即防焦剂 CTP)。该公司还市售新型防焦剂 Santogard HTM(六异丙基硫代-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺),以及甲醇类和环烷基硫胺类防焦剂。

收稿日期 1995-06-27

河北省科学院激光研究所

塑料螺旋管的最新设备和技术

塑料螺旋管是橡胶抽吸管的替代产品,造价低、寿命长、用途广,受到橡胶塑料生产厂家的青睐

我研究所参考国外设备,研制成功 WSL-C 型无带塑料螺旋管生产线。可生产 $\Phi 51\text{mm}$ (2 英寸)以上各口径塑料螺旋管,质量达到国外同类产品的要求。每班产 $\Phi 76\text{mm}$ (3 英寸)管 450m 以上,造价仅为进口设备的 1/10。我研究所提供设备、配方、技术秘诀、人员培训、试车等全面服务,有可行性报告备索参考。

另外,我所求购高速搅拌机一台。

地 址 石家庄友谊南大街 22 号

联系人 刘风景

邮 编 050081

电 话 0311-3026249