

低亚硝胺的经济型超促进剂

Ferradino A and Zukowski R 著 李花婷摘译 曾泽新校

凡德比尔特(R. T. Vanderbilt)有限公司开发出两种新型超促进剂——二异丁基二硫代氨基甲酸锌(Isobutyl Zimate, 以下简称促进剂IZ)和二硫代四异丁基秋兰姆(Isobutyl Tuads, 以下简称促进剂IT)(结构如图1所示)。这两种超促进剂具有毒性低、亚硝胺质量分数低、制得的硫化胶力学性能良好等优点,并具有经济上的可行性,目前已经实现商品化。

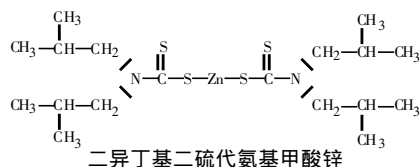
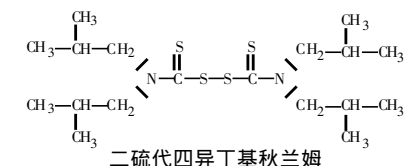


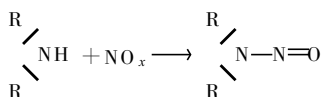
图1 两种新型促进剂的化学结构

这些超促进剂的技术曾是由固特里奇B F开发并受到专利保护的。本文介绍了基于二异丁胺的这类新型促进剂的独有特性。

1 目前橡胶工业要求降低亚硝胺的生成

橡胶工业中,使大气中的亚硝胺含量减至最小已成为一个重要课题,因为通常认为或怀疑亚硝胺会诱发致癌物生成。

亚硝胺是通过仲胺和亚硝化剂反应形成的,其反应式如下:



其中,仲胺是由各种促进剂和聚合物终止剂在高温硫化时分解产生的。 NO_x 主要来源

于内燃机排放的尾气、盐浴硫化和在制造和贮存过程中吸收了 NO_x 的填充剂,例如炭黑。

在橡胶制品的硫化过程中,已经使用了几种手段来减少亚硝胺的生成,主要包括:

(1)淘汰防焦剂N-亚硝基二苯胺,因为它会亚硝基化为挥发性仲胺;

(2)把基于仲胺的次磺酰胺类促进剂转换成基于伯胺的次磺酰胺类促进剂;

(3)使用亚硝胺抑制剂,如碱土金属氧化物和氢氧化物;

(4)使用亚硝胺清除剂,如 α -生育酚(维生素E)和抗坏血酸(维生素C);

(5)仅使用非胺类促进剂,如过氧化物、二硫代磷酸盐和黄原酸盐等。

然而,取代超促进剂(秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂)的任务十分艰巨。基于伯胺和叔胺的超促进剂至今还未商品化,而其它促进剂很少具有这些超促进剂所具有的快速和有效利用硫的特性。

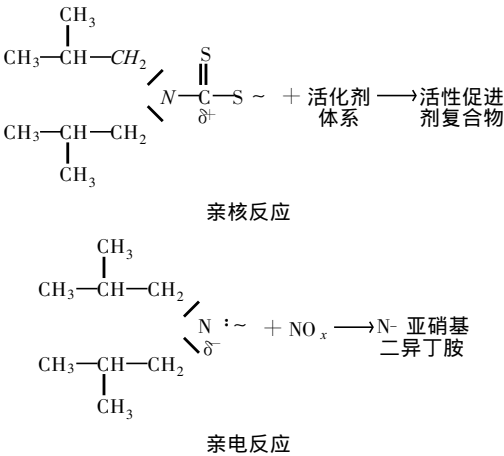
2 新型超促进剂的结构与特性

2.1 空间位阻

二异丁胺的支化结构提供的空间位阻可防止硫化时释放的少量胺与亚硝化剂反应。与通用的未支化的超促进剂相比,确信空间位阻可使生成的亚硝胺降低为原来的1/10~1/100。

另外,无论是亲核反应还是亲电反应都会导致亚硝胺的形成,如图2所示。然而从理论上讲,这两种过程都会因空间位阻而受到抑制。

无论胺是否有立构支化,硫化后都发现



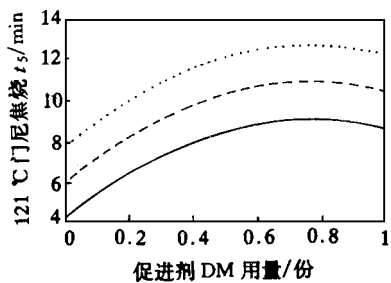


图 3 促进剂 IZ 对炭黑填充 NR 硫化速度的影响
促进剂 IZ 用量: ··· — 0.5 份; — — — 1.0 份;
—— — 1.5 份

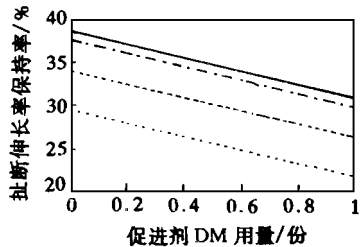


图 4 促进剂 IZ 对炭黑填充 NR 100 °C × 48 h 老化后性能的影响
促进剂 IZ 用量: ··· — 0.5 份; — — — 1.0 份;
—— — 1.5 份; — ° — 1.5 份 + 1.0 份硫黄

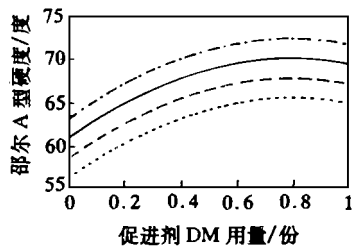


图 5 促进剂 IZ 对炭黑填充 NR 硫化状态的影响
注同图 4

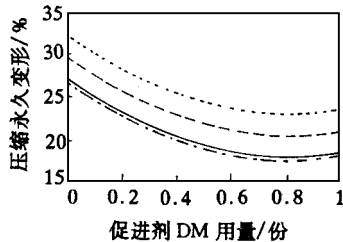


图 6 促进剂 IZ 对炭黑填充 NR 70 °C × 22 h 老化后压缩永久变形的影响
注同图 4

如果需要的话, 可以得到完整的示意图

和回归方程。通常, 像典型超促进剂那样, 如果改变硫化体系组分的用量, 促进剂 IZ 和 IT 在硫化和老化性能方面也具有相似的变化规律。稍微增加噻唑和/或硫用量(1.5~2 倍)硫化胶的性能便可与用促进剂 TMTD 或二甲基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 ZDMC)相比。比较结果如表 2 和 3 所示。

这两种新的促进剂用在 SBR/BR 配方中, 其特性如表 4 所示。同样, 硫黄和噻唑类

表 2 促进剂 IZ 用于 NR 中时胶料的性能

项 目	对照组	A	B	C	D	TMTD
配方组分用量/份						
SMR L	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
软化剂 VAN-PLAST R	5	5	5	5	5	5
防老剂 OD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
炭黑 N990	35	35	35	35	35	35
炭黑 N330	30	30	30	30	30	30
硫黄	2.5	2.5	2.5	3.5	3.5	2.5
促进剂 DM	0.5	1.0	0	1.0	0	0.5
促进剂 ZDMC	0.5	0	0	0	0	0
促进剂 IZ	0	0.5	1.5	1.5	0.5	0
促进剂 TMTD	0	0	0	0	0	0.5
143 °C 硫化仪数据						
$M_L/(N \cdot m)$	0.40	0.56	0.68	0.56	0.68	0.56
$M_H/(N \cdot m)$	9.49	9.83	7.00	12.54	6.78	10.62
$(M_H - M_L)/(N \cdot m)$	9.09	9.27	6.32	11.98	6.10	10.06
t_{50}/min	2.4	3.7	1.9	2.3	2.2	2.8
t_{90}/min	6.7	15.7	6.8	10.9	11.5	6.8
121 °C 门尼粘度	15.4	19.0	20.5	18.9	22.1	19.6
121 °C 的 t_5/min	7.5	12.8	5.2	7.7	7.0	9.2
硫化胶物理性能(143 °C × 15 min)						
200% 定伸应力/MPa	8.1	6.8	5.4	10.6	4.9	9.6
拉伸强度/MPa	19.3	21.9	21.0	14.2	22.0	18.8
扯断伸长率/%	395	495	530	265	570	360
邵尔 A 型硬度/度	68	65	60	72	58	69
压缩永久变形						
(70 °C × 22 h)/%	19.0	23.0	25.5	19.0	34.0	18.0
试管老化后性能(100 °C × 48 h)						
拉伸强度保持率/%	66	40	55	59	25	70
扯断伸长率保持率/%	53	22	40	30	30	50
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+12	+6	+10	+2	+5

表 3 促进剂 IT 用于 NR 中时胶料的性能

项 目	对照组	A	B	C	D	计算组
配方组分用量/份						
SMR L	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
软化剂 VAN-PLAST R	5	5	5	5	5	5
防老剂 OD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
炭黑 N990	35	35	35	35	35	35
炭黑 N330	30	30	30	30	30	30
硫黄	2.5	2.5	2.5	3.5	3.5	3.0
促进剂 DM	0.5	1.0	0	1.0	0	0.5
促进剂 TMTD	0.5	0	0	0	0	0
促进剂 IT	0	0.5	1.5	1.5	0.5	1.0
143℃硫化仪数据						
$M_L/(N\cdot m)$	0.85	0.85	0.85	0.79	0.85	0.85
$M_H/(N\cdot m)$	10.7	10.7	8.5	13.6	7.8	11.3
$M_H-M_L/(N\cdot m)$	9.83	9.83	7.68	12.77	6.95	10.45
t_{s2}/min	3.1	4.1	4.4	3.7	4.6	4.6
t_{90}/min	6.9	16.4	10.7	11.2	13.0	10.6
121℃门尼粘度	23.5	24.4	23.2	22.3	22.6	23.0
121℃的 t_5/min	9.5	15.6	15.8	12.6	19.6	16.0
硫化胶物理性能(143℃× t_{90})						
200%定伸应力/MPa	9.1	7.5	6.1	12.0	4.9	9.3
拉伸强度/MPa	17.6	18.9	21.1	13.1	20.8	14.5
扯断伸长率/%	360	410	500	225	550	300
邵尔 A 型硬度/度	67	65	60	70	57	66
压缩永久变形						
(70℃×22 h)/%	13.0	12.5	19.0	12.5	25.1	14.0
试管老化后性能(100℃×48 h)						
拉伸强度保持率/%	69	76	65	61	38	60
扯断伸长率保持率/%	57	60	55	41	43	50
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	+3	+4	+7	+1	+4

促进剂的用量只需稍微改变就可与用促进剂 TMTD 的硫化胶性能相比。表 5 和 6 提供的是在同样的 SBR/BR 并用胶中有关亚硝胺的数据。由表 5 和 6 可见,用促进剂 IT 和 IZ 硫化过程中所产生的亚硝胺是用促进剂 TMTD 的 1/10~1/100。

在天然胶乳中,这些超促进剂产生的亚硝胺是促进剂 ZDEC 的 1/5~1/10(见表 7)。

用这些超促进剂的纯天然胶乳的性能与用促进剂 ZDBDC 的天然胶乳的性能相同(见表 8)。二硫化秋兰姆的相对分子质量低

表 4 二烯类橡胶中的硫化剂

项 目	1	2	3	4	5	6
配方组分用量/份						
ESBR	89.4	89.4	89.4	89.4	89.4	89.4
BR	35	35	35	35	35	35
炭黑 N330	60	60	60	60	60	60
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
防老剂 AGERITE						
RESIN D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 NTOZI-TE 67P	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硫黄	2	2	2	2	2	2
促进剂 DM	1	1	1	1	1	1
促进剂 TMTD	0	0.5	0	0	0	0
促进剂 IT	0	0	0.5	0.85	0	0
促进剂 IZ	0	0	0	0	0.5	0.78
160℃硫化仪数据						
$M_L/(N\cdot m)$	1.52	1.52	1.47	1.41	1.52	1.41
$M_H/(N\cdot m)$	6.84	8.64	8.08	8.42	7.85	8.13
$M_H-M_L/(N\cdot m)$	5.32	7.12	6.61	7.01	6.33	6.72
t_{s2}/min	3.3	2.6	3.3	3.2	3.2	3.1
t_{90}/min	18.0	6.3	10.2	9.6	11.2	10.0
132℃门尼粘度	41.7	41	39.9	41.3	40.2	41.5
121℃的 t_5/min	16.2	10.5	16.1	15.1	14.7	14.3
硫化胶物理性能(160℃×15 min)						
300%定伸应力/MPa	5.48	9.27	6.89	8.44	6.51	7.58
拉伸强度/MPa	20.9	16.2	15.9	17.3	12.6	12.8
扯断伸长率/%	770	465	560	530	480	450
邵尔 A 型硬度/度	60	62	61	61	60	60
压缩永久变形						
(70℃×22 h)/%	23.5	14.0	18.5	15.5	19.5	15.5

使之具有较高的硫化胶硬度和定伸应力。

2.5 经济性与性能

两种新型超促进剂与二苄胺基的超促进剂相比,相对价格明显较低。作为硫黄给予体,促进剂 IT 比促进剂 TBzTD 提供了更多的可用硫。

促进剂 IZ 和 IT 的物理性质如表 9 所示。最近,两种促进剂已得到食品和药品管理局的认可(177.2600 章节),允许用于与食品接触的反复使用的橡胶部件中。

3 结语

促进剂 IZ 和 IT 作为新型超促进剂,是安全、高效、低价位的产品,是由立构位阻胶

表 5 异丁基超促进剂作为次促进剂时在 SBR/ BR 胶料中形成的亚硝酸胺

项 目	1	2	3	4
配方组分用量/ 份				
SBR/ BR 母炼胶	214	214	214	214
硫黄	1. 80	1. 75	1. 75	1. 75
促进剂 CZ	1. 05	1. 05	1. 05	1. 05
促进剂 IU	0. 25	0	0	0
促进剂 IZ	0	0. 30	0	0
促进剂 IT	0	0	0. 26	0
促进剂 TMTD	0	0	0	0. 15
亚硝酸胺质量分数(160 ℃× 12 min 硫化)				
亚硝基二异丁胺	0. 0	0. 0	0. 6× 10 ⁻⁹	—
亚硝基二甲胺	—	—	—	58× 10 ⁻⁹

注: SBR/ BR 母炼胶配方: SBR1712 55; SBR1500 25; BR1203 35; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 炭黑 70; 芳烃油 8125 20; 防老剂 ANTOZITE 67P 2; 防老剂 AGERITE RESIN D 2.

表 6 异丁基超促进剂作为主促进剂时在 SBR/ BR 胶料中形成的亚硝酸胺

项 目	1	2	3	4
配方组分用量/ 份				
SBR/ BR 母炼胶	214	214	214	214
硫黄	1. 93	1. 75	1. 75	1. 75
促进剂 CZ	0	0	0	0
促进剂 IU	1. 00	0	0	0
促进剂 IZ	0	1. 25	0	0
促进剂 IT	0	0	1. 08	0
促进剂 TMTD	0	0	0	0. 74
亚硝酸胺质量分数(160 ℃× 12 min 硫化)				
亚硝基二异丁胺	2. 0× 10 ⁻⁹	0. 0	1. 9× 10 ⁻⁹	—
亚硝基二甲胺	—	—	—	99× 10 ⁻⁹

注: 同表 5.

制成的, 能够降低橡胶制品中形成的亚硝酸胺的量, 在其副反应中产生的亚硝酸胺, 毒性要低于相对分子质量较低的胺形成的亚硝酸胺。二异丁胺的挥发性低, 使其在操作环境中的质量分数较低。

促进剂 IZ 和 IT 在硫化性能方面与其它超促进剂一样, 因此, 当需要一定的性能时, 就可使大量的重新配方设计工作减至最少。

表 7 纯天然胶乳中亚硝酸胺的生成

项 目	1	2	3
配方组分用量/ 份			
天然胶乳	100	100	100
胶乳配合剂 DAR-			
VAN WAQ	1. 0	1. 0	1. 0
氧化锌	2. 0	2. 0	2. 0
硫黄	1. 0	1. 0	1. 0
促进剂 IZ	0. 5	0	0
促进剂 IT	0	0. 5	0
促进剂 ZDEC	0	0	0. 5
亚硝酸胺质量分数(100 ℃× 60 min 硫化)			
亚硝基二异丁胺	8. 4× 10 ⁻⁹	17. 9× 10 ⁻⁹	—
亚硝基二乙胺	—	—	78. 2× 10 ⁻⁹

表 8 使用超促进剂时纯天然胶乳的性能

项 目	ZDBC	促进剂 IZ	促进剂 IT
邵尔 A 型硬度/ 度	39	39	40
100% 定伸应力/ MPa	0. 90	0. 90	0. 90
300% 定伸应力/ MPa	1. 65	1. 65	1. 79
500% 定伸应力/ MPa	3. 65	3. 72	4. 27
扯断伸长率/ %	720	730	640

注: 基本配方为: 天然胶乳(62%) 100; 氢氧化钾(10%) 5; 胶乳配合剂 DARVAN SMO 1; 胶乳配合剂 DARVAN WAQ 1; 氧化锌(60%) 3. 3; 硫黄(50%) 3; 超促进剂(50%) 2. 胶料在室温空气中干燥 4 d, 然后在 50 ℃烘箱中硫化 30 min, 再在 100 ℃烘箱中硫化 20 min.

表 9 新型超促进剂物理性能

项 目	促进剂 IT	促进剂 IZ
相对分子质量	408. 8	474. 1
物理状态	粉末	粉末
颜色	浅黄色	白色
熔点/ ℃	70	115
密度/ (Mg·m ⁻³)	1. 14	1. 24

这些新型超促进剂与噻唑类促进剂协同作用, 因而能以较小的用量获得最佳性能。它们比用其它基于二苄胺类的超促进剂更具经济性。

译自 美国“Rubber & Plastic News”,
1996-11-04, P14~16

更正: 本刊 1997 年第 12 期 708 页右栏表 3 注基本配方中“ACM 100”应为“NBR 100”。特此更正。