

橡胶促进剂的发展趋势

吕百龄

(北京橡胶工业研究设计院 北京 100039)

1 引言

硫黄作为橡胶硫化剂是美国人 Charles Goodyear 1839 年偶然发现的,迄今仍然是天然橡胶和合成橡胶的主要硫化剂。

1881 年,Thomas Rowleg 发现氨能加速橡胶硫化,但苯胺作为硫化促进剂的专利是 Wa Ostwald 1908 年获得的。1912 年,Fritz Hofmann 等人发现二硫代氨基甲酸盐可用作促进剂。1915 年 Ostromislensk 最早使用烷基黄原酸锌作为促进剂。硫醇基苯并噻唑作为促进剂的专利是 Bruni 和 Romani 1920 年在意大利,Sebrell 和 Bedford 1925 年在美国分别获得的。在这期间,Molony 也发现了秋兰姆可用作促进剂。

综合性能最好、使用最广泛的次磺酰胺类促进剂是 1931 年德国拜耳公司(Bayer AG)发明的。它一问世就受到世界各大橡胶公司的青睐,迄今仍为促进剂的主要品种。

国外大量实验研究证明,含仲胺基的促进剂在硫化过程中会产生致癌物质亚硝胺,对人体健康存在潜在威胁。这将涉及到相当多目前广泛使用的促进剂品种,诸如次磺酰胺类的促进剂 NOBS、DIBS、DCBS、OTOS;秋兰姆类的 TMTM、TMTD、TETD;二硫代氨基甲酸盐类的 PZ、EZ 以及硫黄给予体 DTD、TTDM 等。如果仅从安全和健康的角度考虑,立即停用这些促进剂,势必给目前轮胎、橡胶制品的生产造成极大的困难。近十几年来,国外几个顶级的助剂生产厂家投入大量资金和技术力量开发成功一些不含亚硝胺或对亚硝胺安全的促进剂新品种,比较有代表性的有 Flexsys 公司的二水合六次甲基-1,6-

硫代硫酸二钠(DHTS 或 HTS)和 N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺(TBSI)以及二硫化四苯基秋兰姆(TBzTD);Unirol 公司的 N-环己基一双(2-苯并噻唑)次磺酰胺(ESVE 或 CBSA);Goodyear 公司的 N-氧二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-叔丁基次磺酰胺(OTTOS);Crompton 公司的烷基化三亚乙基四胺二硫化秋兰姆(TATD)等。这些新型促进剂除了具有使用安全的优点外,还具有各自特点,在不同的橡胶产品中获得实际应用。

本文着重介绍这几种使用效果较好的新型促进剂并探讨其发展趋势。

2 轮胎用新型促进剂

轮胎胶料通常使用次磺酰胺类促进剂作为主促进剂,同时配用胍类或秋兰姆类作为助促进剂能获得硫化胶好的力学性能和轮胎好的使用性能。然而内部部件,比如胎体胶料,采用噻唑类作主促进剂,配以胍类作助促进剂,可获得较快的硫化速度和满意的使用效果。

每个轮胎厂家都试图通过提高硫化温度,缩短硫化时间来提高生产效率。然而当硫化温度升高到 170℃ 以上时,会带来严重的硫化返原,胶料的力学性能和粘弹性变坏。为了越过这一障碍,实现高温硫化构想,美国 Goodrich 公司发展了 N-氧联二亚乙基硫化氨基甲酰-N'-氧联二亚乙基次磺酰胺(即 OTOS)作为丁苯橡胶胎面胶高温硫化促进剂,他们推荐用 OTOS 与 NOBS 并用,在 177℃ 下硫化胎面胶返原性很小。遗憾的是 OTOS 和 NOBS 硫化时都会产生亚硝胺,对轮胎厂操作人员健康有害,美国 Goodyear 公司开发成

功 N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-叔丁基次磺酰胺 (OTTOS) 作为 OTOS 的替代产品。OTTOS 与 OTOS 化学结构相似,只是分子量比 OTOS 高,在高温硫化下分解产生亚硝酸极少,属于亚硝酸安全的促进剂品种。

二硫化四甲基秋兰姆(即 TMTD)是性能较好,用得较多的快速促进剂,在轮胎胶料中常用作助促进剂。由于它在硫化温度下会分解产生亚硝酸,使其应用受到了限制。Uniroyal 公司和 Flexsys 公司开发成功二硫化四苄基秋兰姆(即 TBzTD)可作为 TMTD 的替代产物。虽然两者化学结构相似,但 TBzTD 有更高的分子量,很低的挥发度,在硫化温度下很稳定,不产生亚硝酸。它可用作轮胎高温硫化促进剂,特别适用于胎面胶料,在丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胎面胶配方中使用 TBzTD 不会产生焦烧,还能减少硫化返原,降低滞后损失,实现快速硫化。

NOBS 是一种综合性能好,常用的迟延性次磺酰胺促进剂,由于它在使用中会产生亚硝酸,对健康有害,国外轮胎厂家在丁苯橡胶胎面配方中用 TBBS(NS)/DVI(CTP)并用替代它。Flexsys 公司开发成功 N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺(即 TBSI),Uniroyal 公司开发成功 N-环己基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺[即 ESVE 或 CBSA],均为不产生亚硝酸的次磺酰胺类促进剂,可作为 NOBS、DIBS 和 DCBS 的替代品使用。在天然橡胶配方中使用, TBSI 和 ESVE 虽然焦烧时间稍有缩短,伸长率略为降低,但其他物理性能均保持稳定或略有改善。

3 耐热性能优异的新型促进剂

众所周知,橡胶的耐热性能与其硫化过程中形成的交联网络结构有密切的关系。30 多年前 Porter, M 发表了含硫黄胶料在硫化过程中形成的交联键网络图(见图 1)。

图中(a)表示硫化过程中形成的单硫键-S-、双硫键-S₂-和多硫键-S_x-;(b)表示形成的侧硫键-S_y-X;(c)表示形成的单环硫键 Γ S Γ 和双环硫键 Γ S-S Γ 。可以通过交联密度的测定来确定各类交联键所占的相对量。

传统硫化体系是指胶料配方中采用高硫黄用量和低促进剂用量的硫化体系(又称高硫低促体

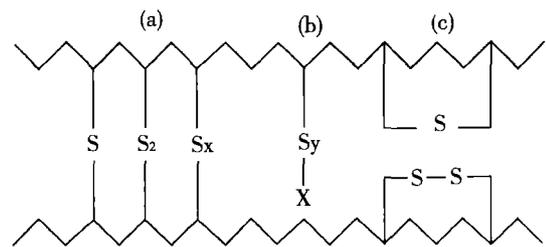


图 1 硫黄硫化交联键结构图

系)。其硫化胶交联键网络结构中含有大量的多硫键。其优点是硫化胶动态力学性能好;缺点是胶料过硫易返原,耐热性能和老化性能差。如反其道而用之,即采用高促进剂用量和低硫黄用量,或称高促低硫体系,亦即有效硫化体系(EV 体系)。该体系是指用硫黄给予体代替部分元素硫或用高比例的促进剂/硫黄。其特点是硫化交联网络结构中含有很高比例的单硫键和双硫键。优点是胶料有极好的抗返原性和耐热性,硫化胶有极好的耐老化性能;缺点是硫化胶动态疲劳性能很差。为了平衡这两个体系的性能差异,导致半有效硫化体系(即 Semi-EV 体系)的出现。该体系是指使用中等比例的促进剂/硫黄,或用硫黄给予体代替部分元素硫。其特点是硫化交联网络结构中含有一定比例的单硫键、双硫键和多硫键。和传统的高硫低促硫化体系相比,半有效硫化体系有较好的耐热和耐老化性能;与有效硫化体系相比它又较大地改善了硫化胶的动态疲劳性能。

Flexsys 公司开发成功二水合六次甲基-1,6-双一硫代硫酸二钠(即 DHTS 或 HTS),由于它能形成可曲挠杂化交联网络(见图 2),取得了突破性的成果。

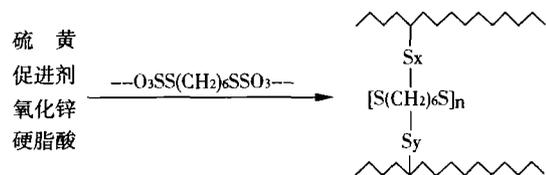


图 2 用 DHTS 形成的杂化交联网络

由图 2 可看出,在硫化过程中六次甲基-1,6-联硫基团([S(CH₂)₆S]_n)插入多硫键之间,形成杂化网络交联。这种交联结构能抑制过硫、高温

硫化和绝氧老化引起的交联结构和交联密度的变化,进而防止与返原有关的物理性能劣化和动态性能下降。使用 DHTS 的胶料具有类似半有效硫化体系的抗返原性,而动态疲劳性能又能与传统硫化体系比美。

在 150℃ 过硫 10 倍条件下试验,在低硫体系(硫黄用量为 1.5 份)和高硫体系(硫黄用量为 2.5 份)中进行比较发现,促进剂 TBSI 的抗返原性虽然在传统硫化体系(高硫体系)中优于 TBBS,但仍低于半有效硫化体系;而 DHTS 胶料不仅在传统硫化体系中抗返原性优于其它促进剂,而且在高硫黄用量(2.5 份)条件下,抗返原性仍超过半有效硫化体系。在 100℃ 24h 和 48h 热老化试验时也得到类似的结果。

动态疲劳性能试验表明,DHTS 无论在老化前和过硫后其动态疲劳性能均超过其他促进剂。半有效硫化体系动态疲劳性能较差。

橡胶和镀黄铜钢丝粘合试验结果表明,DHTS 还可以作为粘合增进剂使用。由于含 DHTS 的胶料在硫化过程中,在橡胶和钢丝界面邻近区域形成了杂化交联网络,其键长度超过一般的多硫键,它能保持橡胶与镀铜钢丝之间的粘合强度在制品使用过程中有较长的寿命。

最难能可贵的是含 DHTS 的粘合胶料,不仅在老化前、老化后有高的粘合力 and 好的附胶量,而且在蒸汽和盐水溶液条件下老化后,仍有很高的粘合保持率和附胶量。

4 创新型超促进剂

所有橡胶制品生产厂家都试图最大限度加快硫化速度,缩短硫化时间来提高生产效率。超促进剂从而应运而生。橡胶薄制品可单独使用超促进剂达到此目的。橡胶厚制品(如轮胎)常使用超促进剂作助促进剂,与主促进剂相配用以调整厚制品不同部位硫化速度,使其整体各部位硫化同步。

TMTM 和 TMTD 都是秋兰姆类性能较好,常用的超促进剂,但近年发现在硫化时会产生亚硝酸,必须寻找其替代物。

Crompton 公司开发成功烷基化三亚乙基四

胺二硫化秋兰姆(即 TATD),其结构类似于其他秋兰姆二硫化物,只是它含有高分子量的长键烷基不同于其它二硫化秋兰姆。其分子量高于其他二硫化秋兰姆 2 到 4 倍。由于它的分子量高,挥发性很低,在实际应用中不产生亚硝酸,是一种亚硝酸安全的创新型超促进剂。它适用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶及各类橡胶的共混物。在配方中加入 0.5 份 TATD,硫化速度加快 10%~15%。它的一个突出优点是,缩短硫化时间并不牺牲焦烧安全性,特别适用于橡胶厚制品。

TATD 的另一大特点是它在三元乙丙橡胶中的溶解度约 5 倍于其他促进剂。这一特点决定它特别适用于三元乙丙橡胶制品,尤其是乙丙橡胶挤出制品和海绵制品。三元乙丙橡胶不饱和度很低,有极好的耐热和耐老化性能。一些要求表面质量高的产品其表面不允许有喷霜现象。一些性能好的促进剂用于乙丙橡胶,其硫化胶表面短时间就会出现严重喷霜现象。由于 TATD 在乙丙橡胶中溶解度高,使用 TATD 其硫化胶表面不会出现喷霜现象,确保制品有很好的表面质量。

在二元乙丙橡胶海绵制品胶料中加入 0.5 份和 1.5 份 TATD,通过最大扭矩测定发现,硫化速率加快,硫化程度提高,但焦烧性能却很好。一些橡胶海绵制品厂家利用这一特点提高挤出生产线速度,使生产效率提高了 10%~15%。

选用 TATD 还有一个好处,与其他不产生亚硝酸或亚硝酸安全的超促进剂比较,TATD 的价格仅相当于其他超促进剂的三分之一到一半,经济上也是合算的。

5 结语

通过对近十几年国外顶级橡胶助剂公司开发成功的新型促进剂性能特点分析可以看出,当前橡胶促进剂发展的趋势是发展使用安全的绿色助剂品种以替代目前性能好用量大的品种;在原有类型(如次磺酰胺类、秋兰姆类)结构基础上引入分子量大的取代基团,使产品高温下不易分解,不易挥发,性能稳定;开发能提高生产效率的创新品种。

参考文献:略