

## 新产品 新技术

# 硫黄给予体 PAS-80 的结构特征与加工性能

蒲启君<sup>1</sup>, 顾明育<sup>2</sup>, 张建国<sup>2</sup>, 张水英<sup>2</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 上海京海化工有限公司 上海 201321)

**摘要:** 通过加成聚合生产出的新硫黄给予体硫化剂 PAS 80, 与普通不溶性硫黄 IS 60 的橡胶配合对比试验, 观测到 PAS 80 具有良好的分散性能, 优异的不喷霜性能以及与钢丝的湿热粘合性能。

**关键词:** PAS-80; 硫化剂; 喷霜; 粘合

## 1 硫化剂概述

斜方硫即普通硫黄, 用作橡胶硫化剂已有 160 多年的历史, 至今仍然是世界橡胶工业的主体硫化剂, 其生产用消耗比例占各种类型硫化剂总和的 70% 以上。斜方硫分子量 256, 成 S<sub>8</sub> 环状结构, 具有可以溶于橡胶和溶剂二硫化碳的性质, 橡胶行业将其俗称为可溶性硫黄。这种可溶性硫黄, 在胶料中配合量增加, 会出现两个问题, 一是发生喷霜, 降低胶料的贴合或成型粘性, 二是容易发生焦烧, 给胶料的后加工造成障碍, 甚至产生残次品。所以, 即使有经验的配方工程师也不免时有发生喷霜或焦烧的工艺事故。

聚合硫是由斜方硫经高温开环聚合生产出的长链高分子硫。分子量可达 30000 ~ 40000, 因其具有不溶于橡胶和溶剂二硫化碳的性质, 又俗称为不溶性硫黄。这种长链高分子硫, 为非极性结构, 与有机长链高分子物质相比, 玻璃化温度高, 达 78℃, 分子不易受热变形, 难于分散进入胶料。但是, 经过改性后的不溶性硫黄, 如 IS-HS 和 IS-HD 型产品, 不仅容易分散进入胶料, 而且不会发生喷霜, 胶料具有良好的贴合粘性和成型粘性。所以, 不溶性硫黄最受轮胎配方工程师的青睐。

硫黄给予体型硫化剂, 如 4, 4 二硫代二吗啉 (DTDM) 和 N, N 二 (ε 己内酰胺) 二硫化物 (DTDC), 或者其它烷基苯酚二硫化物, 都可以提供橡胶硫化必需的活性硫, 都是动态热性能最好的硫化剂, 但因价格高昂, 所占硫化剂

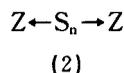
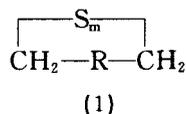
市场份额很小。特别是 DTDM 和秋兰姆, 因吗啉基和仲胺基的致癌嫌疑, 已经受到应用限制。

PAS 80 是一种新型硫黄给予体, 既有不溶性硫黄的不喷霜和增粘的特性, 又有现行硫黄给予体耐热的动态性能, 其性价比已经受到众多企业的关注。上海京海化工有限公司从 2003 年开始, 经过三年的研发, 试验样品经 80 多个厂家试验, 评价良好。现在已经建成年产 1000t 的装置, 试车运行正常, 产品性能达到美国 Thio-Cure BR 水平。目前, PAS 80 产品已经投放市场。

## 2 PAS 80 的特性

### 2.1 PAS 80 的结构特征

PAS 80 是由斜方硫受热开环, 经一定程度聚合, 再与加成剂经加成反应制得, 具有特征结构 (1)。



从其特征结构 (1) 看出, PAS 80 具有封端的硫的长链结构, 与所谓经稳定剂耦合封端的不溶性硫黄的长链结构 (2) 不同, 聚合硫长链结构 (2) 是由一些有机或无机的受电基团耦合硫的长链双端自由基, 而且聚合硫的分子量 S<sub>n</sub> 很

高，分子链很长 ( $n \gg m$ )，极易因物理（热或存放）和化学（长链硫结构的亚稳态性质和受到外来自由基的攻击）等多因素作用而破断，返原为低分子的S8环结构，即可溶性硫黄。而PAS-80的含硫分子部分，分子量只有数百，为短链结构，稳定性好，特别是具有 $CH_2-S_{mr}-CH_2$ 型式的炔类化学键合封端结构特征，不易受到热激发或外来自由基的攻击而破断。但是在硫化温度下，PAS 80加成聚合分子，容易释放出活性硫，发生有效的硫化反应。

### 2.2 PAS 80 的性质

#### 2.2.1 极佳的不喷霜性

由于PAS 80具有化学键合封端结构特征，结构稳定性好，因此，不易受到热激发或自由基的攻击而返原为低分子可溶性硫黄，造成喷霜。

#### 2.2.2 良好的分散性

PAS 80产品，有机加成基的质量占20%，加成基与橡胶炔具有良好的相容性，产品本身还具有类似橡胶的粘弹性，因此，PAS-80物料在胶料混炼过程中，可以同步随橡胶分子变形而达到良好的分散。

#### 2.2.3 增进橡胶与骨架材料的湿热粘合

由于PAS 80产品加成基的 $CH_2-R-CH_2$ 的柔顺性和一定的不饱和度，这就是增加了贴合加工和硫化过程中胶料与骨架材料的有效接触、吸附和化学键合，特别是增进橡胶与骨架材料钢丝或纤维的热或湿条件下的粘合。

#### 2.2.094 卫生安全性

PAS 80产品无臭味，无污染，不含氮衍生物添加剂，不存在对人体和环境的毒害。

### 3 应用

PAS 80含硫80%，在替代普通硫黄或不溶性硫黄IS 60的胶料中，可以等量替代或多加20%的量。PAS 80可以与多种促进剂配伍。可以在开炼机和密炼机上加工。在配合有钴或间甲白粘合体系的胶料中，PAS 80的加入可以进一步提高胶料与骨架材料的粘合，特别是湿或热粘

合。

PAS 80在天然橡胶100，六甲氧基甲基胍胺3，防老剂0.75，促进剂0.75的配方中，与IS 60性能对比见下表。

表 PAS 80 与 IS 60 性能对比

	IS 60	PAS 80
游离硫 / %	36	39.3
添加份数	5	5.0
分散性 *	3	0
开始喷霜时间 / 天	5	不喷
最小转矩 / N·m	18.0	19.0
最大转矩 / N·m	81.2	74.5
焦烧时间 T <sub>2</sub> / min	2.4	3.3
T <sub>25</sub> / min	5.0	6.7
T <sub>90</sub> / min	21.3	20.4
MS (121℃) / min	11.2	13.8
抗张强度 / MPa	14.0	13.6
伸长率 / %	390	395
300%定伸应力 / MPa	11.3	10.4
钢丝粘合 / N		
初始	396	422
5天 / 90℃ / RH20%	228	339
10天 / 120℃ / 氮气	290	299
20天 / 90℃ / RH20%	110	抽坏

注：白胶片试验观测斑点法。

从下表看出，PAS 80与IS 60相比，除具有与IS 60可比的硫化性能之外，特别具有优异的分散性能、不喷霜性能以及与钢丝的湿或热的粘合性能。

PAS 80可以适用于天然橡胶和各种合成橡胶，制造切忌喷霜的各种橡胶制品、橡胶与骨架材料粘合的制品，以及各种耐热动态制品和卫生制品。

### 4 结语

PAS 80是一种新型的硫黄给予体型硫化剂，由于具有炔型化学键合封端结构性，使PAS 80具有良好的不喷霜性、分散性、良好的橡胶与骨架材料的湿或热粘合性以及使用安全性。PAS-80的性价比优于现今市场任何一种硫黄给予体硫化剂，因此，应用技术会进一步发展，市场前景看好。

欢 迎 加 入 中 国 橡 胶 市 场 信 息 网

<http://www.crminet.net.cn>