

## 研究创新

# 氧气氧化法促进剂 NS 在橡胶中的应用

杜孟成,陈宝喜,刘红,王华宝

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

**摘要:**研究国家橡胶助剂工程技术研究中心采用氧气氧化法合成的促进剂 NS 在橡胶中的应用,并与用次氯酸钠法合成的促进剂 NS 合格品进行对比。试验结果表明:与次氯酸钠法促进剂 NS 相比,氧气氧化法促进剂 NS 的理化特性符合或优于国家标准指标;胶料焦烧时间略有延长,硫化速度相当,硫化胶的物理性能得到一定程度提高,耐老化性能略有提高。

**关键词:**促进剂 NS;氧气氧化法;次氯酸钠法

橡胶硫化促进剂 NS 已经成为国际上通用的主流促进剂,具有伯胺结构,在加工时不产生致癌物质,同时其胶料具有抗焦烧、硫化速度快等优点。近年来作为促进剂 NOBS 的替代品,促进剂 NS 生产发展迅速,其消费量已占全部硫化促进剂消费量的 35% 以上。

根据氧化剂种类不同,促进剂 NS 的合成工艺路线通常有电解氧化法、氯气氧化法、次氯酸钠法和催化氧化法等。其中,电解氧化法的技术难度高,难以实现工业化生产;氯气氧化法已经逐渐被工业化生产所淘汰;次氯酸钠法是目前促进剂 NS 工业化生产的主要工艺路线,但该工艺叔丁胺回收困难、产生大量高浓度含盐废水,后期处理困难,严重污染环境;催化氧化法有过氧化氢法和氧气法等,过氧化氢法合成促进剂 NS 也会产生大量低盐废水,且收率较低,工艺尚不成熟,工业化有难度。

生产过程零排放是橡胶助剂工业实现清洁生产根本。节能减排、加强三废治理、努力实现循环经济是目前十分具有现实意义的措施。氧气氧化法合成促进剂 NS 是一条绿色清洁的生产工艺路线,多以有机铜盐或钴盐金属络合物为催化剂,基本没有废水产生,且具有反应速度快、选择性好、收率高、过程简单、毒害性化工原料用量减小、易于工业化等优点,该技术已被列入“十一五”国家科技支撑计划。阿克苏公司、孟山都公司、法国罗纳-普朗克公司、日本三新化学公司、天津科迈化工有限公司都有关于此方法的专利或文献报道。

国家橡胶助剂工程技术研究中心产品(以下简称国家助剂中心)多年来致力于氧气氧化法合成促进剂 NS 的研究,主要在催化剂选择、工艺优化、产品脱色、金属离子去除等方面做了大量的工作并取得了显著成果,现已成功合成出符合国家标准的促

进剂 NS 产品。本工作对国家助剂中心采用氧气氧化法合成的促进剂 NS 产品在橡胶中的应用进行了研究,并与次氯酸钠法生产的合格促进剂 NS 产品进行了对比。

## 1 实验

### 1.1 原材料

天然橡胶(NR),牌号 SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;氧气氧化法促进剂 NS,国家橡胶助剂工程技术研究中心产品;次氯酸钠法促进剂 NS,某公司产品;其它原材料为市售工业品。

### 1.2 配方及工艺

基本配方:NR,100;氧化锌,5;硬脂酸,2;炭黑 N550,50;促进剂 NS,0.6;防老剂 6PPD,1;硫磺,2;其它,5.1;合计,165.7。

混炼工艺如下。

密炼:NR  $\xrightarrow{60\text{ s}}$  小料  $\xrightarrow{30\text{ s}}$  1/2 炭黑  $\xrightarrow{40\text{ s}}$  1/2 炭黑、油  $\xrightarrow{40\text{ s}}$  提压砣、清扫  $\xrightarrow{40\text{ s}}$  排胶。

开炼:密炼胶停放 24 h 后,在 6 英寸开炼机上加硫磺和促进剂。

### 1.3 仪器和设备

XSK-160 型开放式塑炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;AGS-5KN 型拉力试验机,岛津仪器(苏州)有限公司产品;GT-7080-S2 型门尼粘度试验机、GT-M2000-A 型密闭模硫化仪、GT-7012-D 型 DIN 磨耗试验机和老化试验机,高铁检测仪器有限公司产品;Rheomix3000OS 型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品。

### 1.4 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

氧气氧化法合成促进剂 NS 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 中列出了促进剂 NS 国家标准指标以及次氯酸钠法合成促进剂 NS 国家助剂中心氧气氧

表 1 氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂 NS 的理化性能对比

项 目	次氯酸钠法促进剂 NS	氧气氧化法促进剂 NS	国家标准指标
外观	白色或淡黄色粉末、粒状	奶白色粉末	淡黄色粉末
初熔点/℃	107.1	107.2	≥104.0
加热减量/%	0.24	0.13	≤0.40
灰分含量/%	0.15	0.12	≤0.30
甲醇不溶物含量/%	0.13	0.08	≤1.00
游离胺含量/%	0.12	0.12	≤0.50
纯度/%	98.7	99.1	≥96.0
红外光谱	与标准谱图一致	与标准谱图一致	标准谱图

化法促进剂 NS 的化学分析结果。纯度是促进剂最主要的控制指标,是决定硫化活性的内在因素,熔点高低是纯度高低的直接反映。根据国家标准,促进剂 NS 的熔点高于 104 ℃。从表 1 可以看出:2 种促进剂 NS 产品的熔点相当,均高于 107 ℃,且纯度相当,都在 99% 左右;氧气氧化法促进剂 NS 与次氯酸钠法促进剂 NS 的各项理化性能指标相当,均符合国家标准指标要求,且两者的红外光谱与标准谱图均一致(谱图略)。

### 2.2 应用研究

用不同方法合成的促进剂 NS 的混炼胶硫化特性及硫化胶物理性能见表 2 和 3。

从表 2 和 3 中数据可以看出:添加氧气氧化法 NS 的胶料焦化时间比添加次氯酸钠法促进剂 NS 的胶料长,但对硫化速度没有影响,说明氧气氧化法促进剂 NS 的工艺操作安全性较高;加入氧气氧化法促进剂 NS 胶料的最大转矩稍大,硫化胶的 100% 定伸应力、300% 定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度稍高于使用次氯酸钠法

表2 氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂 NS 的胶料硫化特性的影响

项 目	次氯酸钠法 促进剂 NS	氧气氧化法 促进剂 NS
门尼焦烧时间/min		
$t_5$	27.36	30.32
$t_{35}$	32.34	33.54
硫化仪数据		
$M_L/(dN \cdot m)$	1.27	1.07
$M_H/(dN \cdot m)$	27.80	28.69
$t_{90}/s$	823	831

表3 氧气氧化法和次氯酸钠法合成的促进剂 NS 的硫化胶物理性能

项 目	次氯酸钠法 促进剂 NS	氧气氧化法 促进剂 NS
邵尔 A 型硬度/度	64	65
100%定伸应力/MPa	2.52	2.59
300%定伸应力/MPa	12.75	12.84
拉伸强度/MPa	22.05	22.99
拉伸伸长率/%	489	548
撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ )	53	56
回弹值/%	50	49
DIN 磨耗量/ $cm^3$	0.113	0.103
100℃×48 h 热空气老化后		
拉伸强度/MPa	19.53	20.77
拉伸强度变化率/%	-11.4	-9.6
拉伸伸长率/%	257	332
拉伸伸长率变化率/%	-47.4	-34.4

促进剂 NS 的硫化胶。因此,可以说氧气氧化法促进剂 NS 的胶料性能优于次氯酸钠法促进剂 NS 胶料。

另外,在热空气老化试验中测定了老化前后

▲福建省首个合成橡胶项目——泉港区福橡集团合成橡胶项目的工程量已完成约 8 成,年产 10 万 t 丁苯橡胶和年产 5 万 t 顺丁橡胶的主体装置已安装完成,预计 2011 年 3 月可投产,年销售收入近 30 亿元。 安 琪

▲从山东省橡胶行业协会获悉,2010 年广饶县成功化解了美国轮胎特保案的不利影响,全年实现橡胶轮胎出口额 13.53 亿美元,同比增长

硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率变化率,结果表明氧气氧化法促进剂 NS 胶料的耐老化性能要优于次氯酸钠法促进剂 NS 胶料。因为采用氧气氧化法工艺合成促进剂 NS,需要加入一定量的含有铜或钴离子的催化剂,这样得到的产品中将不可避免地含有铜离子、钴离子等各种重金属离子。众所周知,铜和钴离子会降低胶料的耐老化性能。根据文献报道,重金属离子的去除方法有 CARIX 离子交换技术、絮凝剂技术、松木粉吸附法等,我们在金属离子去除方面做了大量的工作,试用了多种方法,终于成功实现了对金属离子残存浓度的控制。

### 3 结论

(1)氧气氧化法促进剂 NS 的理化性能达到国家标准要求,稍优于次氯酸钠法促进剂 NS。

(2)氧气氧化法促进剂 NS 在不影响硫化速度的前提下赋予胶料较好的加工安全性,而且能保证硫化胶的物理性能,尤其是具有较好的耐老化性能,其应用效果优于次氯酸钠法促进剂 NS。

促进剂 NS 的需求量日益增长,应用前景十分广阔。基于“节能、降耗、减污、增效”的原则,氧气氧化法合成促进剂 NS 是绿色合成工艺,符合橡胶助剂行业高性能、无毒、无污染、清洁化发展方向,应尽快实现工业化。氧气氧化法促进剂 NS 的生产将为实现行业的持续发展贡献力量。

### 参考文献:略

65.3%; 出口市场拓展到 100 多个国家和地区,新开发的拉美、俄罗斯和欧盟等市场出口额占出口总额的 50%。 安 琪

▲日前,总投资 10 亿元的 10 万 t 炭黑项目落户山东菏泽市巨野煤化工工业园区。该项目由山东昊龙集团投资兴建。山东昊龙集团是一家集棉花加工和纺纱、织布、床上用品、淀粉、炭黑生产、销售及国际贸易为一体的省级高新技术企业。 安 琪