

研究创新

烷基苯酚二硫化物 ——不产生亚硝胺的硫黄给予体

杨建高,祁世宇,孙富强,温 达

(山西省化工研究院,山西 太原 030021)

摘要:烷基苯酚二硫化物是一种不产生亚硝胺的新型硫黄给予体,可全部或部分取代硫黄、二硫代二吗啡啉(DTDM)等用于有效或半有效硫化体系。烷基苯酚二硫化物不污染胶料,硫化胶具有较高的拉伸强度、优异的耐热氧化性及抗硫化返原性。烷基苯酚二硫化物应用前景很好。

关键词:烷基苯酚二硫化物;硫黄给予体;硫化剂;亚硝胺;硫化体系

一般来说,采用普通硫化体系即硫黄与少量促进剂组成的硫化体系硫化天然橡胶时通常会形成大量的大于3个硫原子的多硫交联键结构,即这种多硫交联键结构占总含硫交联键结构的70%左右。多硫交联键结构的最大优点是赋予硫化胶较高的强度和优异的耐疲劳性能,但存在的缺点是受热时间过长时交联键发生断裂,导致硫化胶物理性能下降,耐热性能变差,压缩永久变形大。有效或半有效硫化体系则是采用硫黄给予体全部或部分替代硫黄,形成以单硫键和双硫键为主的交联键,虽然硫化胶的耐疲劳性能较以多硫键为主的硫化胶有所下降,但耐热老化性能、抗硫化返原性等综合性能明显提高。如二硫代吗啡啉(DTDM)作为硫黄给予体,可使硫化胶在保持较高的拉伸强度和耐疲劳性能的基础上,同时具有较好的耐热氧化性和抗硫化返原性等。但与具有仲胺结构的次磺酰胺类促进剂如NOBS相似,DTDM在橡胶加工过程中极易产生致癌物质

亚硝胺。硫黄给予体二硫化-N,N'-二己内酰胺(CDS)用于有效或半有效硫化体系中,操作安全,硫化胶的耐热性能、耐老化性能、物理性能良好,而且不会产生N-亚硝胺,但CDS产品成本较高,应用受限。资料表明,烷基苯酚二硫化物作为一种新型的硫黄给予体,在应用过程中不会产生亚硝胺致癌物,而且硫化胶的综合性能良好,在国内外市场越来越引起人们的关注。本文对烷基苯酚二硫化物在国内外橡胶工业中的应用情况作简要介绍。

1 烷基苯酚二硫化物的主要品种

烷基苯酚二硫化物作为一种新型的硫黄给予体,在应用过程中不会产生亚硝胺致癌物,而且硫化胶的综合性能良好,因此目前有用烷基苯酚二硫化物替代DTDM和CDS的趋势。烷基苯酚二硫化物产品中,国外最具代表性的是阿科玛(ARKEMA)公司生产的系列产品,商品牌号分别为Vultac 2, Vultac 3, Vultac 5, Vultac 710,

Vultac TB7, Vultac TB710, 这些牌号产品在国外市场得到了广泛的应用。

国内助剂行业也进行了烷基苯酚二硫化物的研制生产, 由山西省化工研究院开发的 HY-211 则是比较成功的产品。该院于 2005 年建成了国内首条烷基苯酚二硫化物生产线, 年产能 200 t。HY-211 不仅能满足硫化胶综合性能的要求, 而且价格低于国外同类产品, 因此在一定程度上满足了国内市场的需求。目前, 山西省化工研究院又相继推出了不同硫含量和不同惰性载体的烷基苯酚二硫化物系列产品, 如 HY-212, HY-213, HY-215, HY-TB-710。表 1 和 2 分别列出了阿科玛公司和山西省化工研究院生产的烷基酚二硫化物的主要品种及其详细技术指标。

2 烷基苯酚二硫化物对胶料性能的影响

2.1 烷基苯酚二硫化物的交联机理

尽管目前对烷基苯酚二硫化物在硫化过程中的硫化机理仍不是很清楚, 但业已得出的结论是, 烷基苯酚二硫化物提高了硫化中间体在天然橡胶中的溶解度, 形成单硫交联键, 从而使胶料具有较好的抗硫化返原性能。图 1 为叔戊基苯酚二硫化物的结构式和交联结构示意图。尽管这些硫化剂中含有硫, 但由于苯酚基团的位阻效应, 二硫基团不容易靠近, 硫交联键主要是二硫交联键, 使得胶料具有良好的综合性能。但形成三硫交联键、四硫交联键的结构也有报道。

成志坚等对烷基苯酚二硫化物的交联机理进行了研究, 结果表明, 烷基苯酚二硫化物在硫化温

表 1 国内外烷基苯酚二硫化物主要品种

产品牌号	主要组分	生产厂家
Vultac 2	对叔戊基苯酚二硫化物	阿科玛公司
Vultac 3	对叔戊基苯酚二硫化物	阿科玛公司
Vultac 5	对叔戊基苯酚二硫化物和二氧化硅(用量比 75 : 25)混合物	阿科玛公司
Vultac 710	对叔戊基苯酚二硫化物和硬脂酸(用量比 90 : 10)混合物	阿科玛公司
Vultac TB7	对叔丁基苯酚二硫化物	阿科玛公司
Vultac TB710	对叔丁基苯酚二硫化物和硬脂酸(用量比 90 : 10)混合物	阿科玛公司
HY-211	对叔丁基苯酚二硫化物	山西省化工研究院
HY-212	对叔丁基苯酚二硫化物	山西省化工研究院
HY-213	对叔戊基苯酚二硫化物	山西省化工研究院
HY-215	对叔戊基苯酚二硫化物和二氧化硅(用量比 75 : 25)混合物	山西省化工研究院
HY-TB-710	对叔丁基苯酚二硫化物和硬脂酸(用量比 90 : 10)混合物	山西省化工研究院

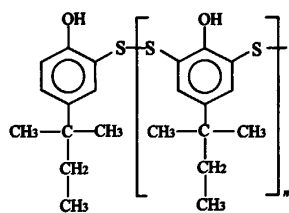
表 2 烷基苯酚二硫化物的主要技术指标

产品牌号	活性硫质量分数/%	软化点/℃	外 观
Vultac 2	21.8~23.8	50~60	棕色黏性固体
Vultac 3	27.0~29.0	95~115	深棕红色粒状
Vultac 5	20.0~22.0		米色粉末
Vultac 710	26.4~28.4	75~90	棕灰色粒状
Vultac TB7	29.5~31.5	95~115	黄色至浅棕色粒状
Vultac TB710	26.4~28.4	75~95	深棕色粒状
HY-211	27.0~30.0	85~110	黄色至浅棕色粒状
HY-212	20.0~22.0	85~100	黄色至浅棕色粒状
HY-213	26.0~29.0	95~115	深棕红色粒状
HY-215	20.0~22.0		米色粉末
HY-TB-710	26.0~29.0	75~95	深棕色粒状

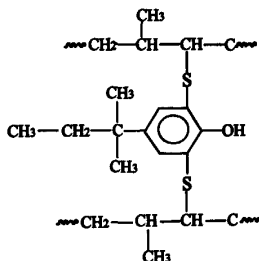
度下除了生成类似于DTDM的活性硫,形成以双硫键和单硫键为主的硫化网络外,还可能分解成为活性硫、苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基苯酚硫等自由基,见图2。橡胶大分子链在烷基苯酚自由基、烷基苯酚二硫自由基及由氧化锌、有机促进剂、硬脂酸、硫黄诱导活化形成的很强的硫化剂络合物的作用下,生成橡胶分子链自由基,它们通过活性硫产生交联作用。

活性硫和活性自由基的共同作用,使得硫化

网络的结构产生了改变,从而提高硫化胶的拉伸强度和定伸应力。另一方面,分解出来的烷基苯酚自由基或烷基苯酚二硫自由基与受阻酚结构的酚类防老剂具有类似的结构特点,因此胶料具有较好的耐热氧化性能,同时在硫化过程中生成的具有苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基苯酚二硫自由基的大分子交联键在硫化后期相互重排,也使得硫化胶在热稳定性能方面表现出较好的耐热氧化性能和较强的抗硫化返原性。



结构式



交联结构

图1 叔戊基苯酚二硫化物的结构式和交联结构示意图

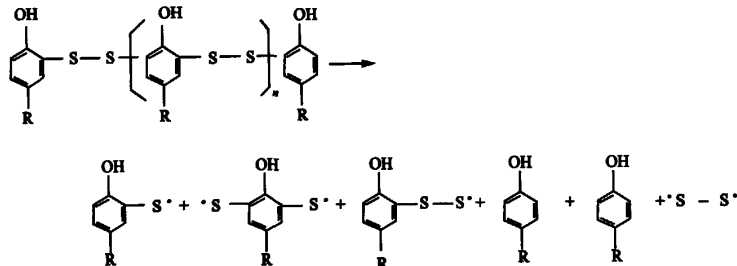


图2 烷基苯酚二硫化物的分解反应

2.2 烷基苯酚二硫化物在橡胶中的应用

从文献报道看,烷基苯酚二硫化物多用于无内胎轮胎丁基橡胶(IIR)或卤化丁基橡胶(XIIR)/天然橡胶(NR)气密层胶,以得到较高的拉伸强度和优异的耐热老化性能。刘蓉等采用山西省化工研究院生产的HY-211取代部分硫黄/秋兰姆/次磺酰胺硫化体系硫化氯化丁基橡胶(CIIR)/NR(并用比70/30)并用胶,与不含HY-211的硫黄/秋兰姆/次磺酰胺硫化体系相比,胶料的拉伸强度、撕裂强度、交联程度及耐屈挠龟裂性能均明显提高,且随着HY-211用量的增大,胶料的上述性能进一步提高,但有焦烧倾

向。研究还发现HY-211有助于提高胶料的黏合性能及气密性。

姚志敏研究了烷基苯酚二硫化物 Vultac 5 在 CIIR/NR 气密层胶中的共硫化问题,小配合试验结果见表3。从表3可以看出,与参比配方胶料相比,添加 Vultac 5 的胶料的300%定伸应力和拉伸强度明显提高,而拉断永久变形小,这对气密层胶料来说是非常有益的。试验配方胶料的硫化速度显著提高,可满足缩短硫化时间的要求,但值得注意的是胶料的焦烧时间也显著缩短。对此,通过适当调整配方,增大轻质碳酸钙用量,问题得到了很好解决,同时降低了胶料成本。

表 3 烷基苯酚二硫化物 Vultac 5 在气密层胶中的小配合试验结果

项 目		试验配方					参比配方		
密度/(Mg·m ⁻³)		1.240					1.215		
门尼焦烧时间(120℃)/min		16.5					23.7		
硫化仪数据(185℃)									
<i>M</i> _L /(N·m)		5.06					5.11		
<i>M</i> _H /(N·m)		16.38					14.63		
<i>t</i> ₉₀ /min		1.50					2.06		
硫化时间(143℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60	
邵尔 A 型硬度/度	62	63	63	63	59	60	60	60	
300%定伸应力/MPa	6.2	6.6	6.8	6.8	5.3	5.5	5.6	5.9	
拉伸强度/MPa	11.2	11.0	11.1	11.1	8.6	9.4	9.8	9.7	
拉伸伸长率/%	540	512	496	492	516	524	560	500	
拉伸永久变形/%	17	16	15	15	28	26	22	20	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		63					60		
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃		64.3					63.5		
屈挠龟裂等级(40万次)		0					0		
100℃×24h热空气老化后									
拉伸强度/MPa		10.7					9.0		
拉伸伸长率/%		496					528		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		60					55		

注:1)压缩疲劳试验条件为冲程,5.71 mm;负荷,1.0 MPa;温度,55℃;时间,25 min。

3 结语

橡胶助剂的总体发展方向是无毒、高效、多功能、低成本等。烷基苯酚二硫化物作为一种不产生亚硝胺的新型硫黄给予体,主要应用于 NR、IIR、三元乙丙橡胶等多种橡胶及其并用胶,实现胶料的同步硫化。硫化胶的拉伸强度高,耐热老化性能优异,而且不会喷霜。同时,烷基苯酚二硫化物结构中带有的烷基酚基团具有一定的增黏和

抗氧化功效。此外,产品还具有抗硫化返原、不污染胶料等特点,适用于白色胶料。因此,烷基苯酚二硫化物具有良好的推广应用前景。各科研机构及生产企业应该继续加大相关产品和机理的研发力度,不断完善产品品种,并尽可能将更多的技术产业化,不断提升我国橡胶助剂行业的技术水平。

参考文献:略

▲米其林北美公司宣布:自 2011 年 5 月 1 日起,美国和墨西哥替换轮胎市场上的米其林推土机轮胎价格上调 8%。提价是由于原材料特别是天然橡胶价格大幅上涨所致。 国 谊

▲风神轮胎股份有限公司日前被河南省“绿色企业”创建活动指导委员会命名为第 3 批河南省“绿色企业”。“十一五”期间,风神公司万元产值综合能耗从 2005 年的 0.254 t 标煤下降到

2010 年的 0.161 t 标煤,累计下降 36.6%,提前 3 年完成国家提出的单位 GDP 能耗下降 20%的约束性指标。 栗红宾

▲米塔斯(北美)公司为其在美国依阿华州查尔斯市的农业轮胎新工厂购置了 17 台平板硫化机。这些硫化机将于 2011 年 8 月交货,9 月安装。该厂预定于 2012 年开始生产农业子午线轮胎。届时将雇用 159 名员工。 清 风