

橡胶加工助剂

杨卫国 廖聪隆
(美国耀星国际股份有限公司北京办事处 110050)
Lars C Larsen
(Structol Company of America)

摘要 介绍了橡胶加工助剂的发展史、一般分类及化学性质,对不同种类的助剂进行性能分析、对比,同时列举了橡胶加工助剂在胶料中的作用及对胶料物理性能的影响。在混炼胶中适当加入橡胶加工助剂,可提高胶料的操作性能,对胶料的物理性能无不良影响。
关键词 加工助剂,橡胶

加工助剂是一种材料,在橡胶胶料中少量添加加工助剂可提高胶料的操作性能,对胶料的物理性能无不良影响。

很难讲清楚谁首次有意识地采用加工助剂改善 NR 或 SR 的加工性能。1865 年, Alexander Parks 获得包括脂肪链甘油、油、树胶和焦油在内的多种材料用于润滑硝化纤维素的专利;1870 年, John 与 Isaiah Hyatt 获得樟脑用于硝化纤维素的专利;1858 年, Hall H L 在马萨诺塞州获得属于 Beverly 橡胶公司的美国 220242 专利,应用沥青、煤焦油、树脂和硬沥青软化硬的交联橡胶,使之成为可用于制成有用制品的软材料。此后,橡胶用加工助剂不断发展,品种和用量日益增加。

1 分类与品种

表 1 列出对加工助剂的要求,包括混炼、压延、挤出、成型和模压等方面。一些加工助剂对应的分类与相应的品种如下:

抗静电剂	胺
抗结团剂	一级酰胺
成型用助剂	交联植物油
分散剂	脂肪酸
	金属皂
	蜡
	脂肪醇
均匀剂	烃树脂
	脂肪酸衍生物

作者简介 杨卫国,男,32 岁。工程师。1988 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子系。主要从事橡胶助剂的应用推广工作。

润滑剂	酚醛树脂
	金属皂
	脂肪酸胺(盐)
	脂肪酸酯
塑炼助剂	相对分子质量低的烃
	芳基对磺酰胺
	五氯硫酚
	不饱和脂肪酸锌皂
补强剂	磺酸
	聚合物助剂
增粘剂	酚醛树脂
	烃类树脂

表 1 对加工助剂的要求

项 目	产量	质量
提高填料分散性	—	Y
缩短混炼时间	Y	—
降低混炼能耗	Y	—
较好开炼性能	Y	Y
较快挤出	Y	—
较低生热	Y	Y
减小挤出膨胀	Y	Y
较优压延性能	Y	Y
较短注射时间	Y	Y
提高脱模性能	Y	Y
易于加工	Y	—
改善产品外观	—	Y

注: Y 表示“是所要求的”。例如提高填料分散性是改善质量所要求的。

最近一期蓝皮书 (Blue Book : materials , compounding ingredients , machinery and sevicees for the rubber industry) 将加工助剂分为均匀剂、塑解剂、操作助剂、增粘剂、增塑剂及软化剂。近年来,加工助剂的品种数量发展很快(见表 2)。配方工程师在设计配方时应认真选择

表 2 1980 ~ 1997 年加工助剂的品种数量 个

项 目	1980 年	1984 年	1997 年
均匀剂	4	8	12
塑解剂	14	21	35
操作助剂	82	167	263
增粘剂	152	167	123
增塑剂/ 软化剂	400	450	532
总计	652	813	965

弹性体体系、补强剂、防老剂、促进剂和硫化剂，以充分展现胶料的特性。与此同时，为了提高胶料的加工质量，降低成本，也应注意加工助剂的选择。现就增塑剂/ 软化剂、均匀剂和塑解剂等橡胶加工助剂作一介绍。

2 增塑剂和软化剂

增塑剂和软化剂是相对不挥发的助剂，加入弹性体或树脂后，可改善成型或加工性能，扩展或转换内在性能，特别能改善低温环境下柔顺性和膨胀性。

2.1 烃类油

烃类油为石油产品，是橡胶配合中用量最大的品种，与其它品种的比例为 4 : 1。该油类普遍用于提高胶料流动性和加工性能，同时降低最终产品的成本。石油产品系的烃类油包括烷烃、环烷烃和芳烃油，其不同用途及相应比例如表 3 所示。

表 3 油类应用比例 %

油 品	充当增容用油	充当操作油
芳 烃	75 ~ 80	30
环烷烃	15 ~ 20	60
烷 烃	5	10

2.2 煤焦油和松焦油

(1) 煤焦油。煤焦油是炼焦的副产物，是许多组分的复杂混合物，为无色、浅白色到浅黄色液体，兼有相容性和增塑性。煤焦油首先被橡胶工程师用来软化橡胶，但很快被石油系油替代。这里还包括低相对分子质量的苯并呋喃蒽混合物。

(2) 松焦油。配方中添加松焦油可得到粘而软的胶料，有提高胶料流动性和增加润湿的作用。但近年松焦油的产量已逐渐减少，市售天然松焦油很少见到。

2.3 酯

酯具有使多种聚合物软化的特点，主要用

于极性橡胶(如 CR 和 NBR)，提高混炼胶低温和高温性能或获得特种耐油性、耐有机溶剂性能。聚酯还具有特高粘度并且相对分子质量高达 8 000。

酯，特别是多元醇酯，比脂肪酸或金属皂更易与橡胶相混容。

用精细的无水硅胶作载体的自由滑动粉末酯易于操作，且易溶于混炼胶中。酯除用于改善胶料的工艺性能外，常用来提高炭黑及非炭黑填料与橡胶的相容性。图 1 用点划线表明聚合物分子间力。静态的聚合物分子间力强并保持材料形状。在加工过程中，为使材料流动或成型，剪切力必须超过分子间力。填料和补强剂加入橡胶中会增大胶料的流动阻力。加工助剂作为流动助剂可使胶料较易流动。通常，剪切速率越高，工艺助剂的性能表现越好。天然的脂肪、油(除了矿物油)和多数蜡为酯的混合物。当制作高模量、高硬度的 NBR 注射件时，很难使胶料充满模腔。评估过许多选择方案，包括低门尼粘度橡胶和采用添加加工助剂以及增大操作油的用量方法，但这均会降低胶料的硬度和模量。许多混炼胶制备常采用低门尼粘度橡胶和添加加工助剂的方法，高门尼粘度的 NBR 流变性能测试结果见图 2。低门尼粘度橡

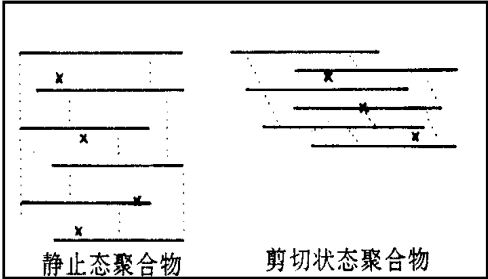


图 1 聚合物分子间力

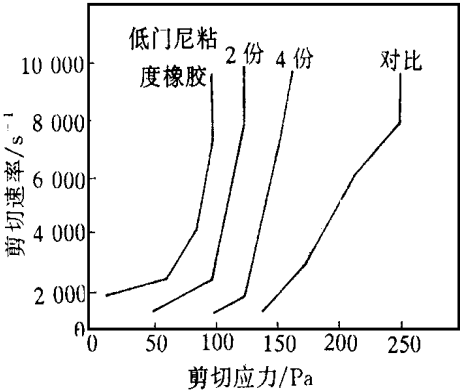


图 2 高门尼粘度的 NBR 混炼胶的流变性能

胶流动性好,但影响胶料的动态性能。脂肪酸酯加工助剂能提高胶料的流动性而又不影响物理性能。后来的产品评估认为脂肪酸酯可帮助胶料流动和充满模型。

2.4 低分子聚合物

低分子聚合物增塑剂包括相对分子质量低的树脂、塑料和当作增塑剂的弹性体。许多情况下,相对分子质量低的聚合物用作增塑剂,由于不存在相容性问题而有良好的加工性能。例如:相对分子质量较低的 NBR(Zeon 1312)、相对分子质量较高的聚异丁二烯(Vistanex)、EVA 三元共聚物、高或低结晶型的聚辛烯(Vestenamer)。

极性类特殊增塑剂包括以下3类:

(1)由乙醇与磷酸或符合要求的酸反应制成的磷酸酯。这种增塑剂有增塑和阻燃两种功能,例如苯和甲苯的磷酸酯。

(2)环氧化合物。例如环氧大豆油和亚麻子油。

(3)由聚乙二醇酯和其它化合物形成极性基团的化合物。例如邻苯二甲酸二(丁氧基乙酯)、己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯和癸二酸二(丁氧基乙氧基酯)。

2.5 脂肪酸及其衍生物

脂肪酸通常为直长链化合物,含有偶数碳原子及长碳链上有氢原子,碳链一端带有氢原子,另一端带有羧基。带有羧基的链称作酸。若碳-碳键为单键,则为饱和脂肪酸,若某部分含双键或三键,则为不饱和脂肪酸。该酸是较活泼的,由于与橡胶有相对相容性,而起到有效的加工助剂作用。

脂肪酸衍生物为天然的饱和或不饱和的长直链羧酸衍生的混合物,这类羧酸有硬脂酸、棕榈酸(十六烷酸)、油酸和亚油酸等,具体如下:

不饱和脂肪酸

巴豆酸
油酸
亚油酸
亚麻酸

饱和脂肪酸

丁酸
己酸
辛酸
癸酸

月桂(十二烷)酸

棕榈(正十六烷,软脂)酸

硬脂酸

当今广泛用作加工助剂的是硬脂酸或称作

正十八烷酸。硬脂酸是一种白色结晶有机酸。常用的硬脂酸是近似等量的硬脂酸与十六烷酸的混合物,并含有少量油酸。许多配方中硬脂酸被用作硫化活性剂。另外,硬脂酸也用作提高开炼机和加工设备防粘辊能力的加工助剂。

2.6 不饱和脂肪酸锌盐

不饱和脂肪酸锌盐常用作 NR 和其它橡胶的增塑剂。当胶料中增塑剂用量充足时,它能稳定热氧裂解,同时保持脂肪酸的加工性能。添加此类助剂的胶料,常常比用硫酚等化学塑解剂塑炼断链的胶料有较高的撕裂强度和回弹值。脂肪酸和脂肪酸盐在橡胶配方中有相对的相容性,这在某些配方要求内脱模时显示出其优越性。为提高该工艺助剂的亲合性及避免喷霜,需加脂肪酸酯。

2.7 蜡

蜡是一族柔顺的动物、植物、矿物油和合成有机物。通常有如下特点:

- (1)常温下固态,从软的、塑性的到脆化的、硬的;
- (2)熔点 40℃ 以上,无明显的熔化点;
- (3)从非玻璃态半透明到透明,从大量结晶到微晶;
- (4)在熔解温度下为低粘度;
- (5)密度和溶解度与温度的依存关系较强;
- (6)可低压研磨。

天然的及合成的蜡的分类如图3所示。蜡类常作为橡胶的添加剂,降低胶料加工中的粘性。该材料是中性的,在橡胶中的可溶性十分有限。这正是蜡喷霜到制品表面而提高耐臭氧性的原因。但必须注意适量添加,否则影响金属粘接。

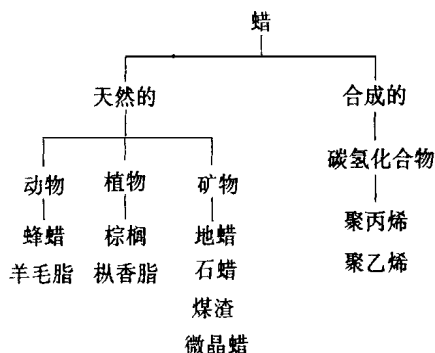


图3 蜡的分类

性载体上

Renacit 11 活性二苯甲酰胺-邻苯二甲酸二硫化物承载在惰性载体上

Struktol A 95 活性五氯硫酚承载在惰性载体上

Aktioplast 8 活性脂肪酸、脂肪酸皂和脂肪醇的混合物

Aktioplast F 活性高相对分子质量,主要含不饱和脂肪酸锌皂的混合物

Aktioplast M 活性高相对分子质量,主要含不饱和脂肪酸锌皂的混合物

Renacit 8 活性不饱和脂肪酸混合物

Struktol A80 活性高相对分子质量脂肪酸混合物

Struktol A82 活性脂肪酸皂混合物

Struktol A91 活性脂肪酸锌皂混合物

Struktol A86 有机金属混合物加分散剂

Struktol A88 有机金属混合物加分散剂

Akrochem Pepertizer 9344 芳香胺,烃类混合物

Akrochem Pepertizer 9349 改性烷基烃硫化物的混合物

Akrochem Proaid Pep 相对分子质量高的脂肪酸锌皂

Reogen 石油与磺化石油混合物

Bondogen 石油与磺化石油混合物

Peptizer 7010N 石油与磺化石油混合物

Vanplast PL 石油与磺化石油混合物

Vanplast R 石油与磺化石油混合物

5 影响选用的因素

(1)有限相容性。产品喷雾到混炼胶表面并作为在胶料和金属设备之间的外润滑剂产生润滑。

(2)中到低的相容性。低于一定浓度时,材料作为内润滑剂在流动的混炼胶聚集态之间引起润滑。若溶解度超过一定值,材料则作为外

润滑剂使用。

(3)高相容性。无喷雾发生并且材料因如下某种机理,用作胶体粘度改善剂:

分子间作用——减少聚合物分子间缠结:塑解作用。

分子内作用——膨胀聚合物分子并软化:增塑作用。

(4)多重作用。粘着/润滑/表面活性。

此外,在橡胶制品及轮胎加工业中广泛存在分散、润滑、均匀和均一及脱模等问题,这就要求配方工程师在设计配方时必须添加加工助剂,更新传统的设计观念。因此,不仅要考虑胶料的物理性能,更要考虑加工工艺性能和综合经济性能。炼胶、成型及硫化用的隔离/脱模等问题的解决方法是,根据工艺情况适时补充使用诸如 DARMEX 轮胎内外隔离剂和 Struktol P10 脱模剂等助剂。

6 结语

目前国内已广泛应用橡胶加工助剂,特别是近几年,随着橡胶加工业引进技术的增多与推广,物理增塑剂、均匀剂以及白炭黑用于环保轮胎及橡胶制品加工用的分散剂(如 Struktol EF 44 等)显示出了高的性能价格比。橡胶加工助剂是一种可提高混炼胶加工性能且对其物理性能无不良影响的理想添加材料。

第十届全国轮胎技术研讨会论文

米其林重占大轮胎公司排名鳌头

英国《欧洲橡胶杂志》1999 年 181 卷 9 期 31 页报道:

在 1999 年度轮胎公司排名榜上,米其林集团公司又升到普利司通公司前面。在这场肉搏战中,汇率变化再次起了重要的作用。两家公司的轮胎经营基本上是并驾齐驱,在过去的两年中每年都在更换领跑地位。

尽管加上 Sava 轮胎公司和日本巨人(Nippon Giant)公司的销售额,固特异仍然保持排名第 3,而且到 2000 年,在排名榜上它的名次可能还不会变化。但是到 2001 年 4 月,固特异可能持有住友轮胎公司在北美和欧洲的大部分股

份,加上这部分销售额,固特异将排到其它两家公司前面,以占全球 20 % 的轮胎销售额跃居第 1 位。

和 1998 年一样,由于美元坚挺,加上亚洲国家货币疲软,使全球轮胎总销售额下降了 3 % 左右,由 1997 年的 694 亿美元降至 673.83 亿美元。米其林和普利司通各占全球轮胎总销售额的 19 %,固特异占 17 %。这三大公司的销售额占世界轮胎工业总销售额的 55 %,而十大公司的销售额占世界轮胎工业总销售额的 80 %。

(涂学忠摘译)