

我国橡胶助剂的进展

许春华

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 “八五”期间我国橡胶助剂的产品结构调整,是以发展低毒、高效、非污染型助剂为主,为引进子午线轮胎生产技术配套的原材料国产化工作作贡献。主要发展对苯二胺类防老剂和次磺酰胺类促进剂。要发展助剂的造粒、复配及加工型助剂的生产技术。

关键词 橡胶助剂,子午线轮胎,对苯二胺,次磺酰胺

“八五”期间,我国橡胶工业取得了持续稳定的发展,生胶消耗量至 1993 年已达 120 万 t,因而促进了橡胶助剂工业的发展。

1 我国橡胶助剂工业概况

我国橡胶助剂工业自“七五”以来取得了较快的发展,大部分产品的质量基本能满足国内需要,主要产品的生产技术有了显著的进步。助剂行业现已有 80 多个主要生产企业,形成了大、中、小企业相结合的、较为合理的行业布局,其中以北京橡胶工业研究设计院、山西省化工研究所等院所的新产品开发能力较强,在我国子午线轮胎引进技术的原材料国产化工作中显示了力量。助剂的四大生产基地是南京化工厂、东北助剂总厂、兰化有机化工厂和四川染料厂,其中南京化工厂和东北助剂总厂的防老剂和促进剂的生产能力占全国的 1/3 以上,且南京化工厂在“九五”期间还会有较大的发展。近年来黄岩橡胶助剂公司的产品也有很大的发展。

“八五”末期,我国防老剂的生产能力为 4.7 万 t,促进剂为 3.9 万 t,而同期二者需求量总计仅为 5 万 t 左右。表 1 为我国防老剂、促进剂 1990 年的生产能力和 1995 年的预产能力,表 2 和 3 分别为近年来我国促进剂和防老剂的实际产量。

根据“八五”期间对调整橡胶助剂产品结构规划,要求发展低毒、高效、非污染型的橡

表 1 我国防老剂和促进剂生产能力统计 $t \cdot a^{-1}$

助剂品种	1990 年	1995 年(预计)
防老剂		
4010NA	2440	6400
4020	200	1200
RD	9500	10500
其它	28700	28700
小计	40800	46800
促进剂		
M	8600	13050
DM	4000	7050
CZ	3310	5960
NOBS	1700	4700
其它	6336	8486
小计	23996	39646
总计	64796	86446

表 2 我国 1989—1992 年促进剂产量统计 t

类别	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年
噻唑	7870	9009.8	11505.6	12830
秋兰姆	2794	1287.7	1612.1	2275
次磺酰胺	3712	4230.8	4803.8	5416
二硫代氨基甲酸盐				
酸盐	334	86.48	143.0	225
胍类	1179	1020.8	1078.2	1600
其它	844	532.1	513.7	688.4
合计	16933	16167	19654.0	24094

胶助剂,现已取得了一定的成效,特别是防老剂已基本达到“八五”调整规划的要求,如萘胺类防老剂比例已降低到 30% 以下,对苯二胺类防老剂接近 25%。但对促进剂比例的调整尚未见成效,应在今后加紧实现。表 4 和 5

分别是近年来防老剂和促进剂产品结构的变化情况。

表 3 我国 1990—1992 年防老剂产量 t

防老剂品种	1990 年	1991 年	产量
A	2511	2208	2349
D	2928	3257	3569
4010	959	764	1523
4010NA	1307	2184	3228
4020	42	108.6	91
H	240	180	236
AW	29	35	39
BLE	995	7371	1051.3
DNP	90	133	144
RD	3181	3289	4348
SP	1265	1185	1422
264	506	54	272
MB	293	345	463
DBH	10	9	15
其它	1689	2338	1781
合计	16045	16825	21031.7

表 4 近年来防老剂产品结构变化 %

年 份	萘胺类	对苯二胺类
1983	60	12
1986	51	12.3
1989	42.4	13
1990	34	16
1991	32.5	21
1992	28	23

表 5 近年来促进剂产品结构变化 %

年 份	噻唑类	次磺酰胺类
1985	56.6	12.8
1987	52.7	19.5
1989	47	22
1990	55.6	26.1
1992	57	22

“八五”期间,对我国橡胶助剂的研制开发,为引进子午线轮胎生产技术配套的原材料国产化工作作出了重要贡献。自 1987 年起由化工部首批安排了 16 大类 27 个助剂产品的国产化,至 1992 年末这些品种的国产化已基本实现,并大多数获得了引进技术企业或

国外公司的认可。这些助剂主要有:不溶性硫磺系列产品、间甲白粘合剂、钴盐粘合剂、增粘树脂、补强树脂、硅烷偶联剂、微晶石蜡、防焦剂 CTP、增塑剂 A、促进剂 DZ、促进剂 DNBT、防老剂 DTPD、硫化树脂和芳烃软化剂等。应该说,子午线轮胎原材料国产化工作大大地推动了我国橡胶助剂工业的发展,使我国能在新型助剂的开发能力和提高产品质量方面迈上了一个新台阶。

2 我国橡胶助剂的发展方向

2.1 继续致力于产品结构的调整,适应橡胶工业发展的需要

(1)继续按低毒、高效、低污染的要求,坚决把萘胺类防老剂和噻唑类促进剂占的生产比例降下来,并把对苯二胺类防老剂和次磺酰胺类促进剂占的生产比例提高,特别是要大力发展防老剂 4020 和促进剂 NS 等的生产。

(2)根据我国橡胶工业产品结构的调整开发新型助剂品种。

(3)要继续发展子午线轮胎生产配套用的橡胶助剂,已经配套的要在产品质量和降低成本方面下功夫,切实做到原材料的国产化。“九五”末期,我国促进剂、防老剂和其它助剂的总需求量分别是 3.2 万,4 万和 1.5 万 t。

2.2 大力发展加工型橡胶助剂

尽管加工型橡胶助剂就世界范围来说只占 10%,而我国仅占 6%,但它的品种之繁、功能之多是不能忽视的,尤其是在改善橡胶加工工艺、节约能源和提高产品质量方面的作用更为显著。随着我国橡胶工业高速加工装备的采用和高效加工工艺对助剂的要求,大力发展加工型助剂已是当务之急。

加工型助剂的种类不胜枚举,主要包括分散剂、均匀剂、增塑剂、脱模剂、抗硫化返原剂、增粘剂、塑解剂、阻燃剂、改性剂、防焦剂等等。具有 60 多年历史的德国 Schill &

Seilacher 公司所生产的 Struktol 加工助剂是国际上规格品种最多、历史最悠久的产品。德国拜耳公司莱茵子公司也生产类似产品。近年来,我国在子午线轮胎生产用原材料国产化工作中有不少类似产品已被开发和应用,如增塑剂 A、增粘树脂、防焦剂 CTP、塑解剂、脱模剂等。随着高速密炼机及高温硫化机等技术装备的采用,分散剂、均匀剂和抗硫化返原剂等助剂新产品可望获得广泛的应用。下面举两个例子来说明这类助剂的作用。

(1) 抗硫化返原剂 Z-311 系列。该产品系我院根据子午线轮胎高温硫化技术需要而开发的新产品,属脂肪酸锌盐类。它在胎面和胎侧胶料中配用 2 份左右,即能取得明显的抗硫化返原特性,过硫化强度保持率提高 1 倍以上,并可使胶料生热降低 15°C 以上,效果十分显著,目前已在荣成橡胶厂和其它轮胎厂中试用。

(2) 均匀剂 Struktol 60NS 和 40MS。它们分别是几种浅色脂肪族树脂和不同分子量的脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物。这类均匀剂的使用对改善粘度和极性差异较大的弹性体的并用体系有着显著的效果。如丁腈橡胶/三元乙丙橡胶的并用体系中加入 5 份 60NS,可有效地降低并用体系的粘度,用 Brabender 仪混炼时,达到转矩平衡时间可缩短 1 倍,并可大大降低混炼过程中的功率

消耗。在天然橡胶/顺丁橡胶并用体系中加入 40MS,可大大改善胶料的混炼效果、包辊性能和挤出性能,提高挤出速度 1—2 倍。由于这类均匀剂并不会破坏高分子的链结构,故对胶料的主要性能无不利影响。

目前,国内对橡胶加工助剂的开发应用认识不够,特别是橡胶加工企业必须充分认识到橡胶加工助剂对本企业的发展、提高经济效益的巨大潜力,反过来也会促进和推动助剂行业的发展。

2.3 发展橡胶助剂的造粒和复配技术

国外橡胶助剂产品几乎都是以不同方式造粒的产品,我国虽然早就提出这个问题,但始终没有普遍解决,这对改善橡胶加工性能、改善环境污染、提高配方的准确性和产品出口都会带来不利的影响。因此,“九五”期间应采取措,使助剂造粒技术有所突破。

助剂的复配对改善加工工艺、提高生产效率、发展助剂产品的协同效应等方面都有重要意义。我国在子午线轮胎配套原材料中也引进一些助剂复配产品,如粘合剂 HMMM、偶联剂 Si-69 复合物、SP 与白炭黑复合物等等。展望未来,助剂的复配技术必然会受到橡胶加工行业的普遍欢迎。

1994 年全国轮胎技术研讨会论文

(上接第 25 页)

护体系及交联助剂,可以提高 EPDM 的耐热性能,从而达到在高温下应用的目的。

参考文献

1 日本橡胶协会编,江伟、纪奎江译,特种合成橡胶,北

京:燃料化学工业出版社,1974:48

2.3 橡胶工业手册编写组,橡胶工业手册第一分册(修订版),北京:化学工业出版社,1989:285

4 于智发,板式换热器的硅橡胶和三元乙丙橡胶密封垫的研究,橡胶工业,1992;39(8):458

收稿日期 1993-09-21