

国内外橡胶助剂发展概述

刘燕生

(北京轮胎厂 100085)

摘要 介绍了国内外橡胶行业用硫化助剂、防护助剂和加工助剂的现状及近年来的发展动态。重点阐述了最新开发的各种加工助剂(包括增塑剂、塑解剂、均匀剂、增粘剂、增硬剂、粘合增进剂、防焦剂和偶联剂等)的技术特性及主要用途。对国内橡胶助剂的发展方向提出了几点看法。

关键词 橡胶, 硫化助剂, 加工助剂, 防护助剂

橡胶是国民经济中一个重要的配套行业,在国民经济建设中起着非常重要的作用。1995 年我国耗胶量为 140 万 t,其中 NR 为 75 万 t;轮胎产量达 5 500 万套,其中子午线轮胎为 760 万套。预计到 2000 年,耗胶量将达 180 万 t,轮胎需求量为 8 400 万套,其中子午线轮胎为 2 500 万套,其它橡胶制品需求也将有较大的提高。橡胶行业特别是轮胎行业的发展,对橡胶助剂的品种和质量提出了更高的要求。为满足引进子午线轮胎技术的要求,化工部在“七五”和“八五”期间组织了橡胶助剂的技术攻关,并取得了一定的成就^[1,2]。国外橡胶助剂生产厂商也不断改进现有产品质量,并相继开发出低毒高效及多功能的加工助剂和复合助剂新品种,以满足橡胶工业提出的新要求。近期已有人对国内外橡胶助剂进行了专题介绍^[3~5]。橡胶助剂是橡胶制品的基础原材料,只有采用高质量的橡胶助剂才能生产出优质的子午线轮胎和其它高性能的橡胶制品。橡胶行业的大发展为国内橡胶助剂行业的发展提供了一个良

好的机遇。

1 橡胶助剂的分类

橡胶助剂按照传统的分类方法可分为硫化助剂、防护助剂和加工助剂三大类,其中加工助剂又包含了增塑剂、塑解剂、均匀剂、增粘剂、增硬剂、粘合增进剂、防焦剂和偶联剂等。在世界范围内,橡胶加工助剂占橡胶助剂的 10%左右,而在国内仅占 6%左右。尽管橡胶助剂的用量较小,但是它在改善橡胶加工工艺、节约能源和提高产品质量等方面的作用非常明显。

1.1 硫化助剂

在轮胎特别是子午线轮胎的生产中,除了使用普通硫磺外,还要使用不溶性硫磺。不溶性硫磺可以改善钢丝与橡胶的粘合性能,提高半成品部件的粘性。不溶性硫磺是线形高聚物,不会迁移至胶料表面而产生喷霜。同时可延长胶料的存放期,保持未硫化胶的粘性,但当达到硫化温度时会因高分子链解聚而起到硫化剂的作用。不溶性硫质量分数高及充油量比较高的不溶性硫磺的使用效果比充油量低及不溶性硫质量分数低的产品好^[6]。目前全国年产量约 3 000 t,“九五”规划预测年需求量为 9 000 t。阿克苏公司是世界著名的不溶性硫磺生产商,其商品名称为 CRYSTEX,既有普通型的充油产品,又有高温稳定型充油产品及含有添加剂的高温稳

作者简介 刘燕生,男,36岁。工程师。橡胶工程专业本科毕业。现任厂长助理、副总工程师。主要从事橡胶配方、引进子午线轮胎技术原材料国产化和轮胎生产工艺等方面的工作。曾于 1991 和 1994 年两次获得北京市优秀科技人员三等奖,1994 年被授予北京市优秀青年知识分子称号,1995 年被授予北京市新长征突击手称号。已发表论文 30 余篇。

定型产品, 具体技术指标见表 1。高温稳定型产品可提高混炼、挤出和压延的温度而不会产生喷霜, 有利于提高生产效率。高温稳定型产品是不溶性硫黄发展的方向。德国的莱茵化学公司也生产不溶性硫黄, 其中 Rhei rocure IS90-20 和 Rheiocure IS90-33 的

技术指标与国内生产的 IS-7020 和 IS-6033 产品相似。国内目前只能生产普通型的充油不溶性硫黄, 还不能生产高温稳定型充油不溶性硫黄和含有填充剂的高温稳定型不溶性硫黄产品。国内生产不溶性硫黄的厂家主要为上海京海化工厂和武进经纬化工厂。

表 1 阿克苏公司生产的部分充油不溶性硫黄的技术指标

项 目	CRYSTEX	CRYSTEX	CRYSTEX	CRYSTEX	CRYSTEX	CRYSTEX	CRYSTEX
	OT10	HSOT10	OT 20	HSOT10	OT33	HSOT33	HSOT33AS
外观	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末
硫的质量分数	0. 89~0. 91	0. 89~0. 91	0. 79~0. 81	0. 79~0. 81	0. 66~0. 68	0. 66~0. 68	0. 65~0. 69
不溶性硫质量分数	≥0. 90	≥0. 90	≥0. 90	≥0. 90	≥0. 90	≥0. 90	≥0. 90
高温稳定性 *	—	≥0. 75	—	≥0. 75	—	≥0. 80	≥0. 80
油的质量分数	0. 90~0. 11	0. 90~0. 11	0. 19~0. 21	0. 19~0. 21	0. 32~0. 34	0. 32~0. 34	0. 24~0. 26
灰分的质量分数×10 ²	≤0. 05	≤0. 05	≤0. 05	≤0. 05	≤0. 05	≤0. 05	≤7. 0~7. 9
筛余物质量分数×10 ²	≤1. 5	≤1. 5	≤1. 5	≤1. 5	≤1. 5	≤1. 5	≤1. 5

注: * 经受一定时间的高温作用后不溶性硫的质量分数。

酚醛树脂在橡胶工业中有着越来越重要的作用, 由于其结构上的差别, 它们分为许多类型, 并有着不同的使用范围。酚醛树脂主要应用于橡胶的硫化、增粘和补强。用于橡胶硫化的酚醛树脂属于反应型酚醛树脂, 主要用于硫化饱和度较高的合成橡胶, 因为在其分子结构的封端含有羟甲基基团, 树脂的活性与羟甲基质量分数有密切的关系, 根据羟甲基质量分数的不同和是否卤化, 酚醛硫

化树脂又分为不同的品种和牌号。为提高生产效率, 一般选用辛基酚醛硫化树脂或溴化辛基酚醛硫化树脂, 而丁基酚醛硫化树脂趋于淘汰。表 2 示出了一些生产厂家的产品及指标。轮胎硫化用的胶囊需要用耐热性极好的材料制作, 一般选用 IIR 并采用反应型酚醛硫化树脂。

橡胶工业中最常用的活化剂是氧化锌和硬脂酸, 氧化锌需采用间接法活性氧化锌,

表 2 酚醛硫化树脂的牌号和指标

公 司	牌 号	软化点/℃	灰分质量分	羟甲基质量分	主要成分
			数×10 ²	数×10 ²	
西卡	R7530	80~90	≤0. 1	7. 5~9. 5	对叔辛基酚醛硫化树脂
西卡	R7500	80~95	≤0. 05	9. 0~12. 0	对叔辛基酚醛硫化树脂
西卡	R7502	80~95	≤0. 05	9. 0~12. 0	溴化对叔辛基酚醛硫化树脂
巴斯夫	KOREVER CE5311	85~90	≤0. 4	10. 0~11. 0	对叔辛基酚醛硫化树脂
巴斯夫	KOREVER CE5312	90~96	≤0. 4	7. 5~9. 0	对叔辛基酚醛硫化树脂
巴斯夫	KOREVER CE5313	90~96	≤0. 4	9. 0~10. 5	溴化对叔辛基酚醛硫化树脂
西方化工	DUREZ 28202	87	—	10. 0	对叔辛基酚醛硫化树脂
西方化工	DUREZ 28202 R	85	—	8. 5	对叔辛基酚醛硫化树脂
SCHENECTADY	SP1045	63	—	—	对叔辛基酚醛硫化树脂
SCHENECTADY	SP1055	57	≤0. 15	11. 0	溴化对叔辛基酚醛硫化树脂
太原有机化工厂	TEX 202	75~90	≤0. 1	7. 5	对叔辛基酚醛硫化树脂
太原有机化工厂	TEX 201	75~90	—	—	溴化对叔辛基酚醛硫化树脂

特别是在子午线轮胎钢丝胶料中, 钢丝与橡胶的粘合强度随着氧化锌粒子尺寸减小而增大, 而在卤化丁基橡胶中, 氧化锌作为硫化剂使用要求其分散好, 除了要求是活性氧化锌外, 一般采用聚合物预分散的氧化锌, 在终炼时加入。如莱茵公司生产的 ZnO-80 等。

子午线轮胎是一种厚制品, 由于所选用的炭黑一般是炉法炭黑, 同时使用部分合成橡胶, 因此一般要选择后效性促进剂, 如次磺酰胺类等。常用的品种有促进剂 CZ, NOBS, NS 和 DZ 等, 其中 DZ 的抗焦烧性最好, NOBS 次之。促进剂 DZ 用于载重子午线轮胎钢丝胶料中可改善橡胶和钢丝的粘合性能。国际上近年来提出某些促进剂有“亚硝胺致癌”危险, 出于环保要求, 促进剂 NOBS 等在国外已被限制使用。欧美取代 NOBS 的是 NS(又称 TBBS), 但 NS 的抗焦烧性不好, 需加入防焦剂 CTP 给予调节。美国孟山都公司 1991 年又开发出新的促进剂 TBSI 作为 NS 的改进产品, 其化学结构为 N-叔丁基-二苯并噻唑次磺酰亚胺, 它比 NS 的焦烧时间长且硫化速率高。

1.2 防护助剂

橡胶中的防护助剂主要为防老剂, 它又分为化学防老剂和物理防老剂两大类。化学防老剂加入到橡胶配方中可以改善硫化胶的抗氧化和抗臭氧性能, 改善热降解性。在子午线轮胎的配方设计中, 根据各个部件的作用不同, 以及在使用过程受到的损害条件不同, 选择不同的化学防老剂。在其它的橡胶制品配方设计中也是如此。国内由于斜交轮胎占有一定的比例, 同时又考虑成本问题, 萘胺类和二苯胺类防老剂仍占有很大的市场, 但是随着子午线轮胎数量逐年增加, 这类防老剂用量将逐年下降。在子午线轮胎配方中主要应用 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉类(如 RD)和对苯二胺类衍生物(如 6PPD)等。为提高综合防护效果, 可采用两种防老剂并用, 同时加入防护蜡以改善其抗臭氧性。

化学防老剂向着高效低污染和低毒性等方面发展。作为抗热降解剂使用的 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉, 国内称之为防老剂 RD, 它容易产生喷霜的原因与其聚合度分布和胺类杂质有关, 国产 RD 二聚体及原始胺的质量分数一般分别控制为 0.10 ~ 0.20 和 0.05 ~ 0.20。通过对工业品进行精制, 使其二、三、四聚物的质量分数分别控制在 0.50 以上、0.10 ~ 0.40 和 0.07 以下, 胺类杂质质量分数小于 0.01, 不仅克服了喷霜现象, 与橡胶有良好的相容性, 还提高了防护性能、耐热老化性能和抗屈挠龟裂性, 而且碱性小, 对不溶性硫稳定性的影响小。日本住友化学公司生产此产品, 产品名称为 FR。

对苯二胺类衍生物作为抗氧化剂和抗臭氧剂, 在子午线轮胎中使用的一般有 4010NA, 4020 和 3100 三种。由于 4010NA 对皮肤有刺激作用, 且其效能与 4020 大致相当, 因此多趋向于使用 4020。

若将防老剂 4020 的纯度提高到 97% 以上, 则既能改善抗焦烧性又可提高耐臭氧性能。防老剂 3100 为 N, N-二甲苯基对苯二胺混合物。由于其两个取代基均为芳基, 相对分子质量大, 因此它的挥发性小, 氧化速度慢, 防护作用时间长, 可与同类防老剂 4010NA 或 4020 并用, 以弥补初期防护效果优良的防老剂在使用后期防护效果的不足。此外, 其抗金属毒害性比 4010NA 和 4020 好, 适合于在苛刻条件下行驶的载重轮胎、越野轮胎和轿车轮胎。此产品还是 CR 的特效抗臭氧剂。目前已由南京助剂厂研制成功并正式投产。国外生产厂家有拜耳公司(其牌号为 VULCANOX 3100)、尤尼罗伊尔公司(其牌号为 NOVAZONERAS)和固特异公司(其牌号为 WINGSTAY 100)等。防老剂 3100 的技术要求如下:

初熔点 92 ~ 98 °C

65 °C 加热减量 $\leq 0.5\%$

灰分质量分数 $\leq 0.3 \times 10^{-2}$

杂质质量分数 $\leq 0.05 \times 10^{-2}$

国外各大原材料公司在不断提高原有产品质量水平的基础上, 不断开发出优质新产品。例如尤尼罗伊尔公司近年开发的防老剂 TAPDT, 其商品牌号为 DURAZONE 37^[7], 它是三嗪类橡胶抗氧化剂。该防老剂相对分子质量大 ($M_w = 693$), 分子结构特殊, 具有比 4020 和 3100 更优的防护作用。此外, 它还具有极好的动态和静态抗氧化、抗臭氧性能以及极好的抗氧化性能, 同时它不会损害胶料的早期焦烧性能, 使其加工安全性超过任何对苯二胺类抗氧化剂, 受到用户的欢迎。

防老剂 TAPDT 与其它对苯二胺类抗氧化剂性能比较如下:

化学活性: 4030 > 4020 > TAPDT > DTPD

迁移速度: 4020 > DTPD > 4030 > TAPDT

聚合物中溶解性: 4030 > 4020 > TAPDT > DTPD

挥发性: 4030 > 4020 > DTPD > TAPDT

水中溶解性: 4010NA > 4020 > 4030 > DTPD, TAPDT

防护蜡又称混合蜡, 是一种物理防老剂。它与国内在斜交轮胎配方中使用的精制石蜡不同, 精制石蜡的分子为直链, 不含支链, 表面的结晶呈大结晶, 形成的晶格表面不密实, 而混合蜡是由微晶蜡加上具有一定相对分子质量分布的石蜡调合而成的。由于它含有微晶蜡, 因此晶粒变细, 改善了蜡膜对橡胶的附着力和柔韧性, 从而起到隔离空气中臭氧的作用。选用防护蜡时, 一般选择相对分子质量分布较宽的防护蜡。这是因为在特定的温度下, 一定碳原子数的正烷烃显示最佳的抗臭氧龟裂性, 其它正烷烃则无抗臭氧作用。在橡胶中使用时, 要求特定温度下有效正烷烃质量分数为 0.05 左右即可, 超过此量则会污染橡胶表面。表 3 示出了在不同橡胶中抗臭氧剂的正烷烃碳原子数与温度的关系。

表 3 在不同橡胶中抗臭氧剂的正烷烃碳原子数与温度的关系

温度/℃	碳原子数		
	NR/BR	SBR	BR
0	22~23	21~23	21~24
10	24~26	23~26	24~28
20	27~30	26~29	26~30
30	30~33	30~32	30~33
40	33~36	34~36	33~36
50	38~40	36~40	36~40
60	44~51	40~50	44~50

由于大气中臭氧在 0℃以下活性极低, 而在 50℃以上臭氧易分解, 因此一般选择 C₂₂~C₄₂。橡胶防护蜡的最重要指标是正异构烃的质量分数和碳型分布, 它们直接影响熔点的高低和应用的温度范围, 而混合蜡的熔点、密度、粘度等指标只是它的表征。不同的产品及应用范围应选择不同牌号的防护蜡。例如莱茵公司的 ANTILUX 110 是精选石蜡和中等宽度相对分子质量分布的微晶蜡的混合物, 适用于模压制品和挤出制品, 也适用于浅色制品和多孔橡胶和电缆; 而 ANTILUX 111 是由精选石蜡和宽相对分子质量分布的微晶蜡组成的混合物, 适用于轮胎、输送带和各种橡胶制品。

国外有许多厂家生产防护蜡, 例如莱茵公司的牌号有 ANTILUX 111, ANTILUX 645 和 ANTILUX 660; ENICHEM 公司的牌号有 RIOWAX 721; ASTOR 公司的牌号有 OKERIN 1987, OKERIN 1868, OKERIN 1900, OKERIN 3205 和 OKERIN 1875。

国外各大轮胎公司根据自己的配方设计特点采用不同的防护蜡, 例如法国一家轮胎公司选择 OKERIN 1868/1, 而意大利一家轮胎公司选择 OKERIN 1987/H。国内抚顺石化研究院、抚顺石油化工一厂和湖北荆门炼油厂等先后开发并生产出几种微晶蜡。但是国产防护蜡的质量要不断改进, 有些厂家生产的防护蜡批与批之间碳型差别很大, 因此一定要控制好碳型分布和正异构烃的质量分数。

1.3 加工助剂

1.3.1 增塑软化剂

增塑软化剂是橡胶加工过程中使用的一种旨在改善橡胶加工性能的操作助剂, 它的加入可以降低混炼胶的粘度, 增大胶料的塑性, 而且能够提高炭黑和其它配合剂的分散性, 改善硫化胶的物理性能。现在使用的软化剂品种较多, 如松焦油、机械油、环烷油和三线油等。一种理想的软化剂应该具有与橡胶相容性好、无毒、沸点高、不易挥发、化学性质稳定的特点, 而且不影响硫化胶物理性能。表 4 和 5 示出了不同品种的石油系软化剂的性能及其与橡胶的相容性。芳烃油软化剂在胶料中有较高的溶解能力, 同时也显示出较好的软化和塑化作用。在“七五”期间我国引进的子午线轮胎技术多采用芳烃油作为增塑软化剂。

表 4 石油系软化剂的基本特性		
油的类型	粘度密度常数	折光指数
石蜡油	0.791~0.820	≤1.048
环烷油	0.821~0.900	1.048~1.053
芳烃油	0.901~1.050	1.053~1.065
高芳烃油	≥1.051	≥1.065

表 5 石油系软化剂与橡胶的相容性								
油的类型	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
石蜡油	+	+	+	-	-	-	+	+
亚环烷油	+	+	+	-	-	-	+	+
环烷油	+	+	+	0	0	0	+	0
亚芳烃油	+	+	+	0	+	+	+	-
芳烃油	+	+	+	+	+	+	0	-
高芳烃油	+	+	+	+	+	+	0	-

注: + 表示相容; - 表示不相容; 0 表示有条件的相容。

目前国内天津大港炼油厂和江南炼油厂已能正式生产芳烃油软化剂, 且品质稳定, 价格也比现在使用的 46 号机械油和松焦油等便宜。但有些厂家的产品还存在着焦烧时间短、工艺问题无法解决以及因粘度大无法使用自动称量系统进行自动控制等问题。

1.3.2 塑解剂

典型的化学塑解剂为五氯硫酚锌盐加上

分散剂, 如拜耳公司的 RENACI 7 和 ENICHEM 公司的 CICLIZZATE 3C/A 等均均为五氯硫酚锌盐。为了提高轮胎胶料的质量, 一般采用 10 号或 20 号标准胶生产而不使用烟胶片, 这样可省去烟胶片塑炼过程, 大幅度提高生产效率。塑炼的实质就是使橡胶分子链断裂, 相对分子质量降低, 从而获得适宜的塑性值及较低的门尼粘度。采用标准胶时, 对于需要较低门尼粘度值的胶料, 可采用混炼时添加化学塑解剂的办法。塑解剂用量一般为 NR 用量的 0.1%~0.3%, 它的作用是加快橡胶分子链的降解速度, 从而使混炼后的胶料达到所要求的门尼粘度值。塑解剂的另一大优点是它的解聚作用不受其它化学品如填料、增塑剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂等配料的干扰, 这就意味着为了使最终胶料达到低粘度, 不必把橡胶单独塑炼至低的粘度, 然后再把其它配合剂加入。而当塑解剂与橡胶混合均匀后, 就可加入其它配合剂, 因而可节省大量混炼时间。添加硫黄可部分终止化学塑解剂的解聚作用, 因此使用时要根据所需要达到的粘度进行计算, 塑解剂不可过量。国内已有类似的产品, 如武汉泾河化工厂的 SJ-103 等。

A50P 和 A60 是 S. S 公司的产品, 它是可溶于橡胶的锌皂, 又被称为物理塑解剂。此锌皂在胶料温度尚低时即开始作用, 混炼时起到内润滑作用, 可使各类填料快速混入, 从而缩短混炼周期, 提高生产效率。由于混炼中不破坏橡胶的大分子, 因此对硫化胶的硬度等物性无影响, 且可改善橡胶的抗返原性。它们可用于 NR, SBR 和 NBR 等。又由于锌皂可溶于橡胶, 且不会产生喷霜, 因而可减小硬脂酸的用量。A60 与 A50P 不同之处是其熔点较低, 特别适用于开炼机混炼。国内引进子午线轮胎技术都是采用密炼机混炼, 因此多选用 A50P。生产此类产品的厂家还有意大利的 DEXTER 公司(其牌号为 GR657)、德国莱茵化学公司(其牌号为 AK-

TIPLAST PP)等。国内武汉涇河化工厂生产的新产品增塑剂 A 的性能与 A60 和 A50P 基本一致。

1.3.3 均化剂

40MSF 和 60NSF 是 S.S 公司的产品,都被称为均化剂。40MSF 是深色芳香烃树脂的混合物,属污染型产品;60NSF 是浅色脂肪烃树脂的混合物,属非污染型产品。这些产品能够改善不同极性、粘度的橡胶的均匀性,它们在混炼过程中可很快被橡胶吸收,而其它添加物可被快速混合,使胶料产生相对低的粘度。它们也可改善未硫化胶的粘性,并且在硫化时不硬化。例如,在无内胎子午线轮胎的气密层胶料中采用卤化丁基橡胶时,加入该树脂可以改善卤化丁基橡胶与 NR 硫化前和硫化后的粘合性能。我国引进子午线轮胎技术主要采用 40MSF。该产品适用于 NR, SBR, BR, CR, NBR 和卤化丁基橡胶等。

1.3.4 增粘剂

增粘剂是能够提高生胶和未硫化胶在轮胎成型时的粘性的一类专用助剂。合成橡胶的内聚能小、粘性差,如果在轮胎成型时胶片不粘,而采用涂刷胶浆和汽油等方法又满足不了要求,则易产生脱层等问题,给操作带来困难,并会造成许多质量缺陷。如何提高这些胶料的自粘性是几十年来橡胶工业的主要研究课题之一,开发研究和推广使用橡胶增粘剂是解决胶料粘性差的有效途径。在橡胶中应用的增粘剂品种有古马隆茛树脂、松香树脂、萘烯树脂、烷基酚醛树脂和石油树脂等。从国外资料和国内引进子午线轮胎技术上看,主要使用改性松香树脂、石油树脂和烷基酚醛树脂等。而目前国内斜交轮胎中常用的古马隆茛树脂和松香树脂等在子午线轮胎配方中已多不采用。

石油树脂中作为增粘剂使用的主要为脂肪烃类 C_5 树脂和芳香烃类 C_9 树脂。在国外它们已经取代了古马隆茛树脂而被大量应

用。石油树脂的作用取决于其本身的成分和结构,可提供成型粘性的大多数树脂一般都具有高相对分子质量的结构,而且在性质上相应地属于刚性。脂肪烃 C_5 石油树脂因其具有胶料所需要的相容性而广泛地用作增粘剂。芳香烃 C_9 树脂则兼有补强和增粘的作用。

国外石油树脂的生产装置都是万吨级设备,其原料一般为石油化工的副产品,因而价格便宜。国外生产 C_5 树脂的有德国 VFT 公司、美国的埃克森公司及美国 HERCULES 公司等;国外生产 C_9 树脂的公司则以德国 VFT 公司较为著名。

用于橡胶增粘的酚醛树脂是热塑性烷基酚甲醛或乙炔树脂,又称非反应型树脂。通过改变对位烷基取代基团可以控制这些树脂的特性,树脂的相对分子质量和聚合时所用的反应条件对树脂的性质也有重要的影响。非反应型酚醛增粘树脂可应用于 SBR, NR, BR, IIR 和 EPDM。添加这些树脂可明显改善胶料的粘性,而胶料的物理性能基本保持不变。

从增粘效果和综合性能来看,在这些增粘剂中以烷基酚醛树脂最好,它与烃类树脂的主要区别在于对烷基酚醛树脂在高温时能增进和保持粘性,而在较高温度和湿度下老化时对胶料的增粘作用更为明显。根据取代基的不同,烷基酚醛树脂分为对叔丁基酚醛树脂和对叔辛基酚醛树脂,同一种取代基又有不同的相对分子质量以及相对分子质量分布的区别。例如德国巴斯夫公司生产的叔丁基酚乙炔树脂的商品牌号为 KORESIN,它是世界上公认最好的一种增粘剂。表 5 示出了国外部分厂家生产的酚醛增粘树脂产品的牌号和技术标准。应用于橡胶中的各类酚醛树脂已引起国内生产及研究单位的重视,国内已相应开发了一些产品。目前太原有机化工厂、青岛助剂厂以及上海橡胶助剂厂已有部分类似产品。

表 5 酚醛增粘树脂牌号和指标

公 司	牌 号	软化点/℃	灰分质量分数×10 ²	羟甲基质量分数×10 ²	主要成分
西卡	R7521	85~95	≤0.1	—	叔丁基酚醛树脂
西卡	R7510	90~105	≤0.1	—	叔丁基酚醛树脂
西卡	R7518	105~115	≤0.1	—	叔丁基酚醛树脂
西卡	R7578	118~132	≤0.1	—	叔丁基酚醛树脂
巴斯夫	KORESIN	135~140	≤0.5	≤1.0	叔丁基酚醛树脂
巴斯夫	KORETACK 5193	90~105	≤0.5	≤1.0	辛基酚醛树脂
巴斯夫	KORETACK 5212	85~95	≤0.5	≤1.0	辛基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 19900	90	—	≤1.0	辛基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 29095	94	—	≤1.0	辛基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 31399	105	—	—	辛基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 29845	140	—	—	辛基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 27276	150	—	≤0.1	丁基酚醛树脂
西方化工	DUREZ 32333	130	—	≤0.1	丁基酚醛树脂

1.3.5 增硬剂

增硬剂在斜交轮胎中一般不用,而在子午线轮胎和橡胶制品中则是一种比较常用的橡胶助剂。增硬剂主要用于高硬度、高定伸以及如炭黑用量过多会难以加工的高硬度胶料配方中。在子午线轮胎中主要用于三角胶及胎圈胶等部件。在早期的配方中曾采用苯甲酸等增硬剂,由于其对胶料物性有一定的不良影响,目前一般已不再采用,而主要是采用高苯乙烯树脂和酚醛补强硬化树脂。

可采用高苯乙烯树脂等量替代部分 NR 应用于增硬胶料配方中。例如在典型的 NR 配方中使用 20 份高苯乙烯 HS-860 替代 20 份 NR,可使其硬度提高 18 度左右。

用于橡胶补强和硬化的酚醛树脂又称为

热固性酚醛树脂,这类树脂在六亚甲基四胺等亚甲基给予体存在时进一步反应,起到补强和硬化的作用。此类树脂在子午线轮胎配方中大量应用。在这类产品中有些树脂本身含有亚甲基给予体,橡胶硫化时会继续缩合,而另一些树脂则要求在胶料中另外添加亚甲基给予体才能进一步缩合。表 6 示出了部分厂商生产的补强硬化树脂的品种。该类树脂可以与六亚甲基四胺交联成三维网络结构,再与硫化胶的网络结构形成互穿网络结构。热固性树脂在橡胶中与炭黑协同起作用,使橡胶永久变形降低、定伸应力提高、硬度增大、耐撕裂性能改善。适用于 NR, SBR, BR 和 EPDM 等的补强硬化,可用于轮胎的三角胶、胎冠胶、钢丝夹胶及胶管、地板、衬里等。

表 6 酚醛补强树脂牌号和指标

公 司	牌 号	软化点/℃	灰分质量分数×10 ²	游离酚质量分数×10 ²
西卡	R7515	95~115	≤0.5	≤1.0
西卡	R7557	90~105	≤0.1	≤1.0
西卡	R7559	90~115	≤0.1	≤1.0
西卡	XR11183	90~105	≤0.1	≤1.0
巴斯夫	KOREFORTE HC9873	90~105	—	—
巴斯夫	KOREFORTE 5211	100~110	≤0.1	≤0.5
西方化工	DUREZ 28391	102	—	≤0.1
西方化工	DUREZ 31459	114	—	≤0.5
西方化工	DUREZ 32336	99	—	≤0.1
西方化工	DUREZ 30581	75(熔点)	—	≤0.1
B. P 化学	J3016L(液体)	—	≤0.5	≤0.3

例如在典型的 NR 配方中添加 5 份 KORE-FORTE 5211 即可使橡胶硬度提高约 22 度。该类树脂在无固化剂存在时具有热塑性的本质,胶料混炼时温度不会上升很快,这比单纯加炭黑增硬更为有利,也有利于炭黑的分散,硫化后胶料又有足够的硬度和弹性模量。因此,从加工助剂的角度上看,可提高半成品压延和挤出的尺寸精度,提高轮胎的刚性并改善其转弯性能和滚动阻力等。从国内外对世界各大轮胎公司轮胎的解剖资料分析,各公司在子午线轮胎的有关部件生产中均采用了不同的补强硬化树脂,最高可使橡胶的硬度达到 95 度,这样的硬度单靠增大炭黑的用量是无法达到的。

1.3.6 粘合增进剂

橡胶粘合增进剂一般分为树脂和钴盐两大类。国外生产钴盐的公司主要有 CHEMPRO 和 RHONE POULENC 公司等。表 7 示出了 RHONE POULENC 公司生产的钴盐产品牌号和技术指标。

表 7 RHONE POULENC 公司生产的钴盐产品牌号和技术指标

牌 号	外观	钴质量分数	软化点/℃	成 分
680C	固体	0.225	100	硼酰化钴
C 22.5	液体	0.225	—	硼酰化钴
C-16	液体	0.160	—	硼酰化钴
CN10	固体	0.105	70	环烷酸钴
CN20.5	固体	0.205	80	癸酸钴
740C	固体	0.205	95	癸酸钴
CS95	固体	0.095	90	硬脂酸钴

从表 7 的数据以及该公司提供的资料中可以看出,目前国际上趋向于使用钴质量分数较高的产品(如 680C, CN20.5 和 740C 等),因为它们在橡胶中的溶解度极高且活性比常规钴盐更高。钴盐能够增进黄铜与橡胶的粘合,使胶料具有优良的耐蒸汽老化和潮湿老化的特性。国外各大轮胎公司的配方不同,所采用的镀铜钢丝帘线的镀铜量又有高低之分,因而所用的钴盐也不相同。癸酸钴有两个不同的牌号,但技术指标基本一致,适

于用在不同的配方中。它们之间的区别是所选择的原料不同,一个是合成的新癸酸,另一个是从动植物中提取的新癸酸。国内化工部北京橡胶工业研究设计院与镇江冶炼厂也正在合作研究试制此类钴盐。美国尤尼罗伊尔公司已开发出一种新型粘合剂 TZ,它属于三嗪类粘合增进剂,可代替目前普遍使用的钴盐,用来改善橡胶与钢丝的粘合性能。

树脂类粘合增进剂主要为间甲(白)体系,它不仅能够改善纤维材料与橡胶的粘合性能,也能改善钢丝帘线与橡胶的粘合性能。作为间甲体系的甲醛接受体的间苯二酚,其外观为白色片状物,熔点为 108~112℃。有时为了改善其在胶料中的分散也采用硬脂酸处理过的间苯二酚。目前国内仅有南京化工厂生产间苯二酚。为改善纤维材料的粘合性能,间甲体系的甲醛给予体一般倾向于使用 HMT 和 NMP 等。HMT 是经硬脂酸锌处理的乌洛托品,其外观为白色粉末,它可防止结块。NMP 的化学成分为 2-硝基-2-甲基-1-丙醇。为改善钢丝帘线的粘合性能,则比较倾向于使用粘合剂 A 和 HMMM。粘合剂 A 的主要成分为六甲氧基甲基蜜胺,是一种粘稠状半透明的液体,称量使用不方便。HMMM 是用白炭黑改性的粘合剂 A,其中白炭黑的质量分数为 0.35(也有白炭黑质量分数为 0.50 的产品),改性后产品外观为白色粉末。HMT 与 HMMM 相比,初始粘合力较高,但盐水老化后的性能保持率很差。

国外生产 NMP 的厂家为美国 ANGUS 公司。生产 HMMM 的厂家有美国孟山都公司(其牌号为 ESIMENE S 3521)、CYANAMID 公司(其牌号为 CYREZ 964LF)和 HOECHST 公司(其牌号为 ADDITOL VXT 3922)等。目前国内常州曙光化工厂已有类似的产品。粘合剂 A 是一种混合物,由不同的蜜胺衍生物组成,如果化学结构单一,则对橡胶粘合的性能影响较大且易喷霜。

1.3.7 防焦剂

橡胶工业中传统使用的防焦剂有水杨酸、邻苯二甲酸酐等。它们的防焦效率低,且对胶料的其它物性有影响。防焦剂 CTP 是一种较为理想的防焦剂,是子午线轮胎配方中必不可少的原材料品种之一,其主要技术指标如下:

活性物质质量分数 ≥ 0.97

加热减量 $\leq 0.5\%$

灰分质量分数 $\leq 0.2 \times 10^{-2}$

初熔点 $\geq 88\text{ }^{\circ}\text{C}$

终熔点 $\leq 95\text{ }^{\circ}\text{C}$

在橡胶的加工(如高温混炼、高温挤出以及高温硫化等)过程中,利用橡胶防焦剂来改善橡胶的加工性能是一种简便易行的方法。在钢丝帘线胶料中加入防焦剂 CTP 能降低硫黄和橡胶双键的反应速率,以便有足够的硫黄与铜反应生成 $\text{Cu}-\text{S}-\text{R}$ 桥,使橡胶与钢丝牢固地粘合在一起,同时可使胶料很好地渗入到钢丝帘线内部,完全覆盖住钢丝表面,防止钢丝的腐蚀。国外生产防焦剂的公司有孟山都公司(产品牌号为 SANTOGARD PVI)和拜耳公司(产品牌号为 VULKAL-LENT G)等。

1.3.8 偶联剂

偶联剂 A189 和 RC-2 是美国 OSI 公司产品,它可以通过化学键将填料与橡胶连接起来,从而改善胶料定伸应力、撕裂强度、生热性、耐久性等。可处理如陶土、白炭黑、滑石粉等(在含白炭黑的混炼胶中按每 100 份填料添加 10 份 A189),在载重子午线轮胎中大量使用。A189 还可改善厚制品的抗硫化返原性能,是一种极好的硫化后稳定剂。生产该类产品的公司还有德国德国萨公司(其牌号为 Si69)。这些产品又统称为硅烷偶联剂。由于该产品为液体,不便于称量,因此要对其进行预处理。可添加 50% 的炭黑 N330 作为载体使其成为粉末产品,这种粉末产品被称为偶联剂 TESPT,其要求是硫的质量分

数为 0.12 ± 0.01 , 甲乙酮不溶物的质量分数为 0.52 ± 0.03 , 灰分质量分数为 $0.11 \sim 0.12$, 我国子午线轮胎引进技术多采用处理过的粉末产品。

1.3.9 其它助剂

轮胎工业生产中还有一些专用的助剂,如用于混炼胶的胶片隔离剂、用于硫化过程的脱模剂以及内喷涂剂、洗模胶等等,这都是轮胎工业生产必不可少的。

洗模胶是一种可用于清洗模具的硫化胶料,由于此胶料可包在成型好的轮胎外表面进行硫化,将模具中的脏物清洗出来,因此不必将模具从设备上拆卸下来,从而可提高生产效率。所有常用的钢及铝合金模具都可以清洗,该材料已在国外广泛使用。国外生产洗模胶的公司有 SHILL 公司(其牌号为 MC-A)等。

内喷涂剂用于喷涂成型好而未硫化的轮胎的内表面,它可使硫化胶囊和胎里密切接触,避免胶囊和胎里夹入空气,便于硫化后轮胎从胶囊中脱出,降低残次品率,同时它还有美观作用,用手摸硫化好的新胎时在胎里不会留有手印。生产此类产品的公司主要有道康宁公司,其代表产品为 Z-3115。它是一种硅乳液,内含有云母粉等。国外已使用第三代产品,但国内则对此重视不够,尚未开发出类似产品。

大型轮胎和工程机械轮胎的胎体很厚,为了使其内外达到最佳硫化效果,需要使胶料的硫化平坦线长一些。为了达到此目的,国外广泛使用硫化后稳定剂。如孟山都公司的 HTS、阿克苏公司的 PERKALINK 900 等。通过加入 PERKALINK 900 可控制橡胶返原和生热性,避免橡胶在过度硫化、高温硫化后或者橡胶制品在高温使用时性能降低。适用于 NR, SBR, BR 及其并用胶,可降低轮胎的滚动阻力和生热性,延长使用寿命。它的使用将对提高国内工程机械轮胎的使用寿命,降低总成本具有积极意义。但目前国

内还不能生产类似的产品。

2 对国内橡胶助剂发展的几点看法

(1)从品种上看,目前有许多低毒高效低污染的产品国内还不能够生产,而这些产品代表着橡胶助剂品种发展的方向。今后要发展我们自己的低毒高效低污染助剂产品系列。

(2)国外各类橡胶粉末助剂均进行造粒或制成母胶复合产品,这样可防止粉末产品的飞扬,保护工作环境,目前国内还未完全做到这一点。今后应朝此方向努力。

(3)从质量上看,国外生产助剂的各大公司产品质量稳定,管理严格。我们曾对国外某公司的微晶蜡进行碳型分析,结果表明不同采购批次的产品均符合要求,并且一致性非常好;而同期对国内某厂的产品测试发现,其碳型均不符合要求,而且一致性非常差,数据有高有低。这说明我们的助剂质量有待于提高。

(4)国内橡胶助剂技术标准的制定要参照国外同类产品的先进水平,特别是应该有红外光谱图和外观等项目,并要将标准的指标分为三类来控制,即关键性指标、重要性指标和一般性指标。

(5)从价格上看,由于国外采用合理的经

济规模组织生产,因此价格较为合理。例如生产防老剂 PPD 的装置一般为万吨级,而国内目前却达不到这个要求,生产装置仅为几百吨或上千吨装置,控制管理手段和方法落后,造成生产成本低,使有些产品价格甚至高于进口价格。国内橡胶助剂生产厂有上百家,其条件相差很大,应发挥国营大中型企业管理好、原材料配套的特点,建立橡胶助剂生产基地,走专业化和集团化的道路。

致谢 在本文的写作过程中,得到了北京化工大学徐定宇教授的指导和帮助,在此表示感谢。

参考文献

- 1 于希椿. 引进子午线轮胎用原材料国产化进展概况(上). 橡胶工业, 1991, 38(5): 304~308
- 2 于希椿. 引进子午线轮胎用原材料国产化进展概况(下). 橡胶工业, 1991, 38(6): 361~365
- 3 许春华. 我国橡胶助剂的进展. 橡胶工业, 1995, 42(1): 45~47
- 4 李明东, 余传文. 中国橡胶助剂工业近况. 橡胶工业, 1994, 41(2): 109~114
- 5 宋澄泉. 国内橡胶助剂的产需浅析. 合成橡胶工业, 1995, 18(6): 329
- 6 蒲启君. 不溶性硫黄发展现状. 轮胎工业, 1996, 16(4): 195~198
- 7 添田瑞夫. 轮胎用防老剂的技术预测. 刘登祥译. 轮胎工业, 1992, 12(1): 22~27

第九届全国轮胎技术研讨会论文

银川橡胶厂两种航空轮胎获技术标准规定项目批准书

1997年10月7日,中国民航总局在银川橡胶厂举行运8主前轮胎和波音主轮胎3种规格技术标准规定项目批准书颁证仪式。

银川橡胶厂这次获得颁证的3种规格轮胎分别是波音737主轮胎H40×14.5—19、运8主前轮胎1050×300和900×3006。工厂提出申请日期是1995年9月21日,正式批准日期是1997年7月15日。

以往波音737航空轮胎主要依靠进口。这次获得颁证后,银川橡胶厂可以扩大波音737航空轮胎的产量,使进口减少。

我国航空轮胎的生产和使用,多年来有一套非常严格的试验、检测、批准程序。要取得一种机型规格航空轮胎技术标准规定项目的批准难度很大。近年来,民航总局健全和规范了申请验收和批准程序,这次颁证在国内企业中尚属首家。

(银川橡胶厂 许美成供稿)