

现代橡胶助剂的开发

蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 从“绿色化工”和“绿色轮胎”概念出发,评述了国内外橡胶助剂(包括促进剂、防老剂、硫化剂、粘合剂、增强剂、增粘剂和白炭黑等)新产品的绿色性质及开发方向。特别提出,我国现代橡胶助剂的开发,应在规划、立项时把卫生性助剂、高性能助剂和功能助剂放在首位。

关键词 橡胶助剂, 开发

开发现代橡胶助剂,无论是生产技术、新品种性能及应用技术,都应当在卫生性、高性能和节能方面表现出现代水平。

1 新概念

绿色化工。80 年代以来,欧美国家提出了“绿色化工”新概念。“绿色化工”就是“无废化工”或“零污染化工”,即在化工过程中设计多重化学反应、转化,使其达到无废排放,或使过程中的副产物、衍生物和终产品对环境与健康无损害。可以说,“绿色化工”强调了现代化工与人类生存环境的关系,展示出现代化工的未来。橡胶助剂是精细化学品,从事生产、使用的企业及管理部门,都应当关注现代橡胶助剂的“绿色”性质。

绿色轮胎。进入 90 年代,米其林、固特异、普利司通等国际著名轮胎公司相继推出以节省燃油和减少废气排放为主旨的“绿色轮胎”或“节油轮胎”。米其林公司于 40 年代发明的子午线轮胎比斜交轮胎节油 10%,使轮胎子午化在全世界得以推广。如今的“绿色轮胎”可再节油 4%~6%,这对高速度、高性能、高安全、长寿命的现代子午线轮胎又是一个新变革。“绿色轮胎”的技术特征主要表现在减小轮胎整体质量、降低滚动阻力、提高高频响应性和减少滞

后损失。为此,除了革新轮胎的结构原理并使部件最佳化之外,还必须采用新的材料、助剂及其配合技术。从初步信息看,采用分子定向弹性体和高分散白炭黑作主体增强剂是关键之举。这就决定着与之配合的硫化体系、防护体系、粘合体系和操作体系助剂也必须赋予新的特性,以适合“绿色轮胎”的需要。

因此,从现代化工概念和橡胶工业发展需求出发,开发现代橡胶助剂应把卫生性、高性能和节能作为计划、立项、化工过程设计及产品特性选择的三个关键点。

2 新产品

2.1 卫生性助剂

在橡胶工业中,防老剂 D(苯基-β-萘胺)是第一个在本世纪初就被确认有致膀胱癌之嫌的有毒助剂,经数十年周折,英国于 1952 年,美国于 1973 年,意大利于 1977 年相继停产、停用。进入 70 年代,英国、德国、美国、芬兰、瑞士、瑞典等国先后开展了对存在橡胶助剂中的 β-萘胺、联苯胺、亚硝胺或这些物质的衍生物以及稠环芳烃油品中的微量苯并芘、芴、蒽、蒎、萤蒎等物质的流行病学的追踪研究。到了 90 年代,德国政府率先提出了以环境为中心的旨在减少空气中有机挥发物、酸雨和有毒物质的“空气净化法”及包括节省燃油和减小汽车排气量的新能源政策,在国际上产生了强劲的冲击力,使欧美各国对橡胶助剂,特别是胺类助剂,进行重新审视,以谨慎态度进行新产品开发。

2.1.1 促进剂

由于亚硝胺对健康存在潜在危害,人们必须对那些在应用技术和理论上都达到很高水平

作者简介 蒲启君,男,1965 年毕业于四川大学化学系。教授级高级工程师。主要从事橡胶助剂制备及应用的研究。完成了硫化剂不溶性硫黄 IS 系列、钴盐粘合剂 RC 系列、间甲体系粘合剂 R 系列、增粘剂 TKB 系列和 TKO 系列的工业化开发。获 1978 年全国科学大会奖 1 项,科技进步部三等奖 3 项,二等奖 3 项,国家级二等奖 2 项。现从事长效耐湿增粘剂和高性能增强剂的研究。已发表论文 30 余篇。

的可衍生亚硝胺的仲胺基促进剂, 诸如次磺酰胺类 NOBS、DIBS、DZ、OTOS 和秋兰姆类 TMTD、TETD、TMTM 等, 采取新的对策, 即寻找这些促进剂的替代品或者开发无亚硝胺促进剂, 至少要把亚硝胺用量控制到最低限度。

美国孟山都公司^[1] 致力于不含亚硝胺促进剂的研究, 提出用黄原酸盐、二硫代磷酸酯或过氧化物等非胺类促进剂是消除亚硝胺的重要途径之一。该公司早期开发的促进剂 VOCOL (O, O-二丁基二硫代磷酸锌) 和含伯胺基的促进剂 NS (N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺) 在进入 90 年代后大派用场, 用以替代含仲胺基的有致癌之嫌的次磺酰胺促进剂。特别是在 1991 年推出的新型伯胺基促进剂 Santocure TBSI (N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺), 除在焦烧、硫化、胶料物理性能、硫化速率方面与传统的 NOBS、DIBS 和 DZ 在同一水平外, 抗返原性比其它次磺酰胺促进剂都好, 被认为是替代 NOBS、DIBS 和 DZ 的最好的非仲胺型促进剂。

美国固特异公司^[2] 开发的新型次磺酰胺促进剂 OTTOS (N-氧二亚乙基硫代氨基甲酸酯-N'-叔丁基次磺酰胺) 可分解出的亚硝胺极少, 具有良好的溶解性和分散性, 胶料还可以长期存放, 与 CZ 和 NS 并用具有协同效应, 还可减小用量 25%~29%。

美国 R. T. Vanderbilt 公司^[3] 推出的两种新的超促进剂 Isobutyl Tuods (异丁基二硫化四甲基秋兰姆) 和 Isobutyl Zimate (异丁基二硫代氨基甲酸锌) 与噻唑类促进剂有协同作用。这类位阻胺基所产生的亚硝胺是普通秋兰姆促进剂的 1/50, 而且毒性和挥发性都较低, 可以替代其它秋兰姆促进剂。

美国尤尼罗伊尔公司^[4] 开发的新促进剂 TBzTD (四苄基二硫化秋兰姆) 和 CBBS [N-环己基-双-(2-苯并噻唑)次磺酰胺] 可减少胶料中亚硝胺的生成。TBzTD 可替代 TMTD、TETD、TMTM 等二硫化秋兰姆促进剂。CBBS 是一种迟效性次磺酰胺促进剂, 是替代 NOBS 和 DZ 的好品种。

美国 Robinson Brothers 公司称已经掌握了高效新型促进剂的生产技术, 推出的促进剂 Robac 100A 具有与二硫化四甲基秋兰姆类似的化学结构, 也含有硫, 与 TMTD 不同之处是

分子中不含氮, 故不产生亚硝胺。

德国拜耳公司的代号为 KA9124 的化合物 (苯并噻唑-2-叔戊基次磺酰胺) 可以替代轮胎中常用的会产生致癌物 N-亚硝基吗啉的 NOBS。

德国莱茵公司^[5] 的硫代磷酸盐促进剂 ZDBP, 具有不喷霜和贮存稳定的性质, 与 ZADP (二丁基二硫化磷酸双胺锌盐) 并用替代 TMTD, 可达到任何规定的硫化速度和硫化性能, 还可以替代硫脲促进剂 DETU 解决污染及致癌性问题。

20 年来, 我国橡胶促进剂最大的进步是伯胺基非致癌促进剂 NS 在淄博颖汇橡胶助剂公司开发成功, 给替代 NOBS 等仲胺基致癌性促进剂创造了条件。南京化工厂对非致癌促进剂 TBSI 的开发已经取得可喜进展。在促进剂开发上存在的问题是, 对非亚硝胺型促进剂多品种的开发以及对 NOBS 等促进剂替代技术的研究及其替换速度进展缓慢, 与欧美各国相距甚远。从北京橡胶工业研究设计院剖析国外子午线轮胎的色谱分析数据获悉, 在欧美的轮胎中已经捕捉不到吗啉残基的痕迹量, 这就确认 NOBS 等含吗啉基的促进剂已不在欧美国家配用。

2.1.2 防老剂

防老剂的主要功能是在橡胶制品使用寿命期内阻断橡胶内部因热、机械或自由基诱发产生的解聚作用, 或者屏蔽光、射线和化学气氛对胶料表面的破坏。因此, 防老剂的发展主要是设计具有大分子结构、不迁移、不被雨水抽提的原位型防老剂和具有良好屏蔽作用, 但一定不可被雨水抽提的迁移型防老剂。前者多为胺类、酚类反应性防老剂, 后者为蜡或微晶蜡类物理性防老剂。到目前为止, 在欧美国家除了苯基-β-萘胺和联苯胺类防老剂因致癌被禁产、禁用外, 对苯二胺类防老剂由于对环境和健康不产生重大危害, 具有优异抗臭氧性能, 至今仍占防老剂的主导地位。因此, 防老剂新品种出现并不很多。近年来, 美国尤尼罗伊尔公司^[6] 的 Durazon 37 [2, 4, 6-三(N-1, 4-二甲基)戊基对苯二胺-1, 3, 5-三嗪, 简称 TAPDA] 具有迁移速度慢、耐抽提、挥发性低的性质, 受到广泛重视。由于三嗪环特征结构, 氮含量高, 具有优异的耐

热性,被认为是动态和静态橡胶制品抗氧化和抗臭氧的理想防老剂。

我国防老剂 D 的生产和使用仍在继续。据中国化工信息中心数据,1997 年我国羧胺类防老剂的产量仍占防老剂总量的 21%,其中防老剂 D 的产量最大,预计要到 2000 年才有可能关闭生产装置。

应当注意到,欧美国家对几乎所有橡胶助剂建立了超微量分析技术的毒性监测系统^[7],监测对象已经从胺类促进剂和防老剂中可能存在的 β -苯胺、联苯胺、亚硝胺、稠环芳烃的监测,扩展到对操作油、炭黑这些石油化学品中的痕量物质,包括苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、蒽、苊、芴、芘等的监测。在常规化学检验中,对助剂的挥发性、飞扬性、溶解性、气味等技术指标控制也十分严格。特别重视炼胶、压延、挤出和硫化车间小环境空气质量的控制。例如,德国的法规限制硫化车间空气中的亚硝胺最高浓度为 $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。可以说,在工业发达国家,污染环境和有害健康的橡胶助剂是根本没有市场的。

2.2 高性能助剂

现代科技发展要求橡胶制品具有高性能,而橡胶制品高性能的获得,除结构设计最佳化以外,配用高性能橡胶助剂是决定因素。以 S 级 850/75RZ 子午线轮胎为例,这种轮胎在 4.5 kN 载荷条件下的滚动频率为 31 s^{-1} ,滚动线速度可达 $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上。在这样苛刻的动态条件下务必确保胶-钢粘合结构牢固,要具有耐热、耐磨和高度安全性。因此,只有高性能助剂才能赋予橡胶制品在加工和使用过程中必需的耐高温或低温性能、高频响应性能、耐老化性能以及兼具多重物理或化学功能。可以认为,高性能是现代橡胶助剂应当具备的技术特征。

2.2.1 硫化剂

传统的硫黄硫化剂由于性能价格比低,至今仍占据主要市场。但是,其中不喷霜的不溶性硫黄在子午线轮胎中几乎成为专用硫化剂。为适应橡胶高温加工工艺需要,荷兰阿克苏公司率先推出了耐高温不溶性硫黄 Cryster-HS 系列。我国上海京海化工有限公司近年开发出的耐高温不溶性硫黄 IS-HS 系列,经存放 16 个月后进行 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\times 25 \text{ min}$ 耐高温试验,不溶性

硫质量分数仍在 0.80 以上。

10 年来国际上对非硫黄硫化剂开发也有一定进展。

美国 Akrochem 公司的复合硫化体系 Robucure 11PM 具有耐热、抗压缩和减少喷霜的性质,可以使多种胶料的复合橡胶制品同步达到所需的硫化状态。美国 Whrough & Loser 公司和 Morton Thiokol 公司研制出的新型硫化剂 Thiocure BR,是一种硫与共轭二烯的共聚物,不仅可以提高焦烧安全性,还可以改善橡胶与钢丝的粘合。美国 3M 公司开发的硫化剂 Dynamar FC-66 和 Dynamar FC-57 可使氯醚弹性体制品具有很高的耐热性和拉伸强度。我国山西省化工研究所开发的多功能硫化剂 DL-268,是马来酰亚胺类化合物,既是硫化剂,又具有抗返原、防焦烧的功能,与硫黄并用可改善胶料的耐热性、提高力学性能和橡胶与骨架材料的粘合性能。

进入 80 年代以来,在国际上产生较大影响的硫化技术应当是对后硫化技术和后硫化剂的研究与开发。特别是美国孟山都公司^[8]推出的后硫化稳定剂 Duralink HTS,可以在超时或长时间硫化后保持硫化胶的物理性能,故被称作后硫化稳定剂或硫化抗返原剂;因其可用于高温硫化,缩短硫化时间,使硫化胶具有优异的耐热氧化性质,也被称作耐热剂;它还可使不同胶料与钢丝产生良好粘合,有时又称粘合增进剂。HTS 用作硫化体系在轮胎、厚制品和耐热制品中有着广泛的市场前景。德国 Schill & Seelacher 公司的新型脂肪酸和芳香羧酸锌盐的混合物产品 Aktivator 73 也是一种较好的抗硫化返原剂。

2.2.2 粘合剂

在橡胶与骨架材料复合的高性能动态橡胶制品中,粘合技术的研究和粘合剂的开发是一个永恒的课题。

早期由英国 Manchem 公司推出,现在由法国 RHONEPOULENC 公司经营的橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或绳的钴盐粘合剂 Manobond 系列,是 80 年代以来国际高性能钢丝子午线轮胎、高强度耐燃钢丝输送带、高负荷钢丝胶管的主要粘合剂品种。在我国,镇江金威集团公司^[9,10]生产的包括固体环烷酸钴、硬

脂酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴共4类11个产品的钴盐型粘合剂RC系列,是继Manobond之后国际上品类最齐全的钴盐型粘合剂。其中,硼酰化钴RC-B23、RC-B16和新癸酸钴RC-D20,不仅粘合强度高,而且具有耐热、耐湿和化学缓蚀的特性,已在国内引进、独资、合资的钢丝子午线轮胎、输送带和胶管厂中推广应用,并出口东南亚和美国。近几年,美国Shepherd公司已推出同类的钴盐型粘合剂系列产品。

预分散型间甲白(HRH)粘合体系是目前橡胶与聚酯、尼龙、人造丝、玻璃纤维和钢丝粘合技术的新进展。在HMMM(六甲氧基甲基蜜胺)亚甲基给予体产品类型中,首先由美国Cytec公司^[11]采用Hi-Sil SC72 壳壁型二氧化硅作预分散剂,把HMMM质量分数从0.65提高到0.72以上。这种HMMM高浓缩型的商品名为Cyrez CAR-100RPC的产品保持干性、流动、无飞扬,据称还具有耐湿、抗氧化和去锌作用,能确保硫化亚铜 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$ 在粘合界面形成稳定的键合。在德国,拜耳公司也开发出HMMM质量分数为0.72的产品Cohedur A272。我国常州曙光化工厂^[12]生产的HMMM质量分数为0.65、0.60和0.50的RA-65、RA-60和RA-50产品含较高量载体,可以确保其预分散性质,特别是质量分数为0.50的RA-50产品与同类的拜耳公司的Cohedur A150和Cohedur A250以及日本住友株式会社的Sumikanol 507和Sumikanol 508,都是HMMM粉体预分散型的佳品。此外,以聚合物为载体、以六亚甲基四胺作为亚甲基给予体的预分散型造粒产品,由德国莱茵公司率先开发,如Rhenogran HEXA-80。常州曙光化工厂新近也推出了六亚甲基四胺质量分数为0.80的聚合物复合造粒产品H-80。

间苯二酚给予体有4种,即纯态间苯二酚产品、二氧化硅作载体的预分散粉体产品、聚合物作载体的预分散造粒产品和间苯二酚-甲醛树脂造粒产品。其中,纯态间苯二酚因热加工时升华冒烟有害健康已减少使用。目前国际上广泛推广的是后3种产品。其中预分散粉体产品有德国迪高莎公司的Cofill 11和我国常州曙光化工厂的RS-11等;预分散造粒产品有德国迪高莎公司的Cofill 11GR;聚合物复合型造粒

产品有德国莱茵公司的Rhenogran Resorcinol-80和Rhenogran Resorcinol-80/SBR及我国常州曙光化工厂的间苯二酚-聚合物复合型产品R-80和R-80/SBR等。间苯二酚-甲醛树脂产品有美国Kopper公司的Penacolte Resin B-18S和Penacolte Resin B-19S、美国Polymer Applications公司的PA-53系列、英国的Alvonol VPN1755和日本住友株式会社的Sumikanol 600和Sumikanol 620等。常州曙光化工厂已成功开发出间苯二酚-甲醛树脂产品RF系列,预计年内投放市场。

其它类型的粘合剂有美国Angus公司的NMP-plus(2-硝基-甲基-1-丙醇),可以与间苯二酚-甲醛树脂并用确保橡胶与钢丝或织物的有效粘合。美国还有尤尼罗伊尔公司的橡胶-钢丝粘合剂Bonding Agent TZ[2-氯-4,6-双(N-苯基-对-亚苯基二氨基)-1,3,5-均-三嗪]、英国的ICI公司和后来的Manchem公司以及我国北京橡胶工业研究设计院也都推出了三嗪衍生物类的橡胶与钢丝帘线粘合剂[2-氯-4-氨基-6-(间-羟基苯氧基)-1,3,5-均-三嗪]。荷兰阿克苏诺贝尔纤维公司开发的Ionthane粘合剂不仅可使芳纶Twaron和聚氨酯之间产生牢固粘合,而且还可用作橡胶基粘合预浸液的重要组成部分,以提高帘线的耐压缩性。

从以上看出,现代高性能粘合剂的特征,除具备高粘合强度之外,还必须使橡胶与骨架材料之间形成的粘合结构具有耐热、耐湿和化学缓蚀的特性。

2.2.3 增强剂

提高现代轮胎的力学性能,包括提高模量、硬度、粘弹性,降低胶料粘度、改善老化性能和增强橡胶与骨架材料的粘合强度等综合性能,不能只靠调整配方或添加更多的炭黑,因为这会给炼胶工艺带来困难。解决问题的根本办法是配用适合橡胶制品的特定的线形酚醛树脂,即增强剂。这种通常用油或第三单体,包括间甲酚、间苯二酚或双酚A等多功能酚改性的二阶酚醛树脂,在有六亚甲基四胺或蜜胺树脂固化剂存在下,可以进一步在胶料中交联形成树脂相。这种树脂与炭黑和弹性体之间存在强极性的相互作用,使橡胶制品获得高力学性能。这类反应性树脂增强剂同时还具有增粘剂、增

塑剂和软化剂的功能。

美国 Occidental 公司的 Durez 系列、Schenectady 公司的 SP 系列、Summit 公司的 Duphene 系列、Polymer Applications 公司的 PA-53 系列、德国 BASF 公司的 Koreforte 系列和法国 CECA 公司的 R 系列, 都是国际上被广泛采用的产品。近几年, 我国山西省化工研究所开发的 BQ205 和 BQ206 补强树脂在国内已开始形成市场。北京橡胶工业研究设计院即将推出油改性和多元酚-甲醛增强树脂 PFM 系列, 包括 PFM-P、PFM-C 和 PFM-PC, 不仅有提高胶料力学性能, 而且具有门尼粘度低和焦烧时间长的特点。

2.3 节能助剂

凡是对传统的橡胶加工, 包括混炼、压延、挤出、粘贴、成型、硫化、脱模工艺产生变革, 节省时间、减轻劳力、提高效率、节约动力、减少浪费、改善加工质量的助剂, 都可以认为是节能助剂。配用这些助剂所产生的工艺变革, 可最终达到节能的目的, 诸如塑解剂、增塑剂、增粘剂、分散剂、均匀剂和脱模剂等, 通常也称作加工助剂。

2.3.1 塑解剂和增塑剂

除硫酚、硫酚锌盐、二苯甲酰氨基二苯基二硫化物等化学塑解剂之外, 不饱和或饱和脂肪酸、脂肪酸酯或其锌皂是目前应用最为广泛的物理塑解剂。这类物理塑解剂的主要功能表现在, 这些脂肪酸基本上是弹性体和填料网络中的内润滑剂, 因此在混炼时只需较小剪切力或在较低温度下使胶料产生更大的流动, 具有高效增塑作用, 因此可以降低能量输入和避免焦烧。

德国 Schill & Seilacher 公司的 Struktol A50P, Struktol A60 和 Struktol A-86, D. O. G 公司的 Dispergum 24, 莱茵公司的 Aktiplast 系列以及我国武汉径河化工厂的增塑剂 A、增塑剂 B, 北京橡胶工业研究设计院的增塑剂 Z-210, 都是优异的物理塑解剂或增塑剂。

2.3.2 分散剂

分散剂的主要功能是解决胶料中的粉料分散, 多为高分子脂肪酸酯的缩合产物。胶料中配用分散剂可以加快粉料分散、防止粘辊、减少焦烧和缩短加工时间。这种高分子脂肪酸基除

有助粉料分散功能外, 也具有增塑剂作用, 有利于提高胶料流动性。

德国 Kettlitz 公司的多功能加工助剂 Dispergator FL, Dispergator OX, Dispergator DS 和炭黑分散剂 Medioplast M-40, 莱茵公司的 Aflux 系列, Schill & Seilacher 公司的 Struktol WB212 和我国武汉径河化工厂的 FS-200 都是高效分散剂。

2.3.3 均匀剂

均匀剂的主要功能是解决不同极性聚合物的共混, 即聚合物之间的分散。均匀剂是不同极性的低分子树脂的混合物, 因此它在不可润湿的两种聚合物之间起真溶剂作用。均匀剂在解决聚合物共混的同时也改善炭黑、填料、纤维质填料和胶粉的分散, 提高胶料自粘性。德国 Schill & Seilacher 公司最早开发均匀剂, 有著名产品 Struktol 40MS, Struktol 60NS, Struktol HP55 和 Struktol TH10A。我国至今尚未开发均匀剂。

2.3.4 增粘剂

增粘树脂包括石油烃树脂、古马隆树脂、苯乙烯-茛树脂、苯乙烯-丁二烯树脂和非热反应性烷基酚醛树脂。主要功能是提高橡胶的自粘性和轮胎的成型粘性, 以减少因胶料缺粘必须手工涂刷汽油或胶浆造成的浪费, 实现轮胎生产联动化, 提高生产效率。

非热反应性烷基酚醛树脂类增粘剂有美国的 Occidental 公司的 Durez 系列、Schenectady 公司的 SP 系列、Summit 公司的 Dyphene 系列、Polymer Applications 公司的 PA-50 系列、法国 CECA 公司的 R 系列、德国 BASF 公司的 Kore-tack 系列。我国有上海橡胶助剂厂的 TKO 系列、青岛助剂厂的 TKB 系列和太原有机化工厂的 TXN 和 TDN 产品。

石油树脂有美国埃克森公司的 ESCORE 系列。我国中国科学院化学研究所、淄博鲁华化工厂、上海石化股份有限公司和靖江溶剂厂对石油树脂都进行了成功的开发。

苯乙烯-茛树脂在我国由青岛琴波化工有限公司开发并生产。

在增粘树脂中, 非热反应性烷基酚醛树脂类所增加的粘性是石油树脂类的 2~3 倍, 因此在轮胎工业用量最大。研究表明, 所有这些增

粘树脂都具有较高的初粘性,但胶料经存放或在曝气、湿热条件下增粘性能会很快下降。德国 BASF 公司的增粘树脂 Koresin (对-叔丁基苯酚-乙炔树脂)具有良好的存放粘性和湿粘性。北京橡胶工业研究设计院年内将开发出具有长效、高粘性、耐湿热的新型增粘剂 TKM-O, TKM-M 和 TKM-T 系列产品,评价表明,经 8 d 曝气存放试验,80 °C 热缩试验、80 °C×相对湿度 90%和 80 °C×相对湿度 98%的湿热试验,粘性保持率都超过烷基酚-乙炔型树脂。

2.3.5 脱模剂

现代模型制品多采用半永久型脱模剂,其组分多用高分子材料,力求操作简单和长效。例如:Dwight 公司的 Nix Stix L-609 AR 水乳液脱模剂,不含溶剂,不污染环境,具有快干、长效的特点,两次涂覆之间可脱模多次;Chem Trend 公司的 Mono-Coat E177 是一种适合低强度胶料的脱模剂,可在冷、热钢或铝模型上形成坚韧膜,薄而牢固,也具有长效性。我国至今尚没有适用各种橡胶制品特点的性能优异的脱模剂。

2.3.6 白炭黑

白炭黑的传统功能是作为补强性填充剂。在轮胎中主要用于粘合胶料中,利用二氧化硅粒子表面的硅醇酸性,催化间苯二酚型粘合树脂的生成,提高橡胶与骨架材料的粘合强度,以改善胶料的抗撕裂、耐热和耐老化性能。

目前,白炭黑可以高比例配用或全部替代炭黑补强剂生产“绿色轮胎”或节省油耗的“彩色轮胎”,成为国际轮胎业的技术热点。白炭黑在发挥补强功能的同时,对减小轮胎质量和降低滚动阻力起到了关键作用,因此成为节能配合剂的重要品种。由于白炭黑在节油轮胎中高比例或全部替代炭黑,因此今后如何进一步改性使白炭黑补强性能超过炭黑,以及开发与之配合最佳的各种新型助剂将成为重要课题。德国迪高莎公司^[13,14]的低滚动阻力白炭黑 Ultrasil 3370RC 和用硅烷偶联剂改性的 Coupsil 6409L 以及美国 PPG 公司^[15,16]的高补强白炭黑 BXS-245 和高分散白炭黑 Hi-Sil EZ 等都是新一代白炭黑。

3 新剂型

在讨论橡胶助剂市场的时候,应当看到,构成成本的主要因素除助剂功能和技术含量外,还有产品的剂型。助剂剂型不仅是环境和健康的需要,而且是现代橡胶加工技术的需要,更是助剂现代水平和赢得市场的需要。近 10 年来,欧美橡胶助剂的最大进步还表现在产品剂型的改变。造粒、复合和预分散显示出现代助剂的新水平。

(1)造粒。主要有挤压造粒、熔滴成型造粒和复合造粒。挤压造粒可以不加任何添加剂或加很少量粘结剂用干法或湿法将粉料挤压成型或挤出切粒;熔滴成型造粒是将熔体物料断续滴于冷却带上成型;复合造粒是以聚合物为载体,将多为粉料的本体助剂与之捏合、挤出、切粒。近 5 年来,我国橡胶助剂的造粒技术有了显著进步,特别是由兰州化工机械研究院及其所属南京粉体工程研究所开发的高速湿法造粒机、挤出造粒机和熔滴成型造粒机已在促进剂、防老剂、增粘树脂、补强树脂、增塑剂、钴盐粘合剂生产中得到推广应用。北京橡胶工业研究设计院近年来研究成功的聚合物载体复合造粒技术,已经用于促进剂、防老剂和间甲体系粘合剂造粒。

(2)预分散。将亲油粉体助剂与定量油复合、浸润,如不溶性硫磺产品;将粉体助剂定量吸附于活性粉载体上,如粘合剂 RA 系列;将粉体助剂与特定聚合物捏合一体,如 R-80 和 H-80。其目的是使粉体助剂先在载体中预分散,使之混炼时在胶料中容易达到均一分布,同时避免粉体飞扬造成对环境和健康的危害。

(3)超细化。超细技术及制粉机械已经在粉体橡胶助剂中获得应用。对于活性二氧化硅和氧化锌,特别是一些惰性无机填料,由于其超细粒子表面结构和分子间力的变化会提高其表面活性,因此可改善补强、填充、粘合性能和电性能。我国已有舟山普陀升兴纳米材料公司与中国科学院固体物理研究所开发的新型填料纳米二氧化硅、成都汇丰化工厂与中国科技大学开发的粒径小于 20 nm 的超细氧化锌、郑州金源高岭土有限公司开发的细度为 6 250 目的白炭黑、煅烧高岭土、重质硫酸钙和滑石粉。对于这些超细粉体产品来说,造粒是必要的,其造粒

技术也将是特殊的。

4 我国橡胶助剂的前景

在“七五”和“八五”的 10 年中,我国橡胶工业以子午线轮胎技术引进为契机,成功地实施了子午线轮胎原材料国产化工程,完成了 20 类 68 个新助剂产品的开发,使我国的橡胶助剂产品由原来的 100 多个扩大到 200 多个,建成了 27 条新生产线,形成了 $1\text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 新的生产能力。这些新型助剂迅速地在引进、合资和独资橡胶企业投入生产,对促进我国橡胶工业科技进步起到了推进作用。据中国化工信息中心 1996 年统计,我国生产能力上千吨的橡胶助剂厂约 60 家,总生产能力达 14 万 t,年产量约 8 万 t,在亚洲位居前列。为了加快我国橡胶助剂现代化,一定要紧跟国际橡胶助剂发展的大趋势。品种、性能、剂型都落后的助剂,是找不到国外市场的,国内市场也不会持久。建议今后在规划、设计、开发助剂新项目时,要把卫生性、高性能和节能助剂放在首位,助剂企业和橡胶企业都要有“绿色化工”意识,政府应当逐步建立橡胶助剂生产和使用的健康法规,加快防老剂 D 等有害助剂的禁用步伐,大力推广造粒、复合和预分散产品。现在,提出我国橡胶助剂现代化,决非超前意识,完全是我国科技整体发展和经济昌盛的必然。

参考文献

1 Donald A L, Mia Z Evaluation of TBSI. Rubber World,

- 1992, 206(1); 25~28
- 2 Chaser D W. A new thiocarbonyl sulfenamide accelerator. Kautschuk Gummi Kunststoff, 1989, 42(1): 31
- 3 佚名. 低亚硝酸超促进剂. 涂学忠译. 橡胶工业, 1994, 41(5): 311
- 4 Thomas L J. Tetra benzylthiuram disulfide and N-cyclohexyl bis-(2-benzothiazole sulfen)amide as alternative accelerators to reduce the generation of hazardous nitrosamines. Rubber Chem. Technol., 1992, 65(1): 267
- 5 Johansson A H. Some forgotten accelerators; the thiophosphate-helpful in the design of nitrosamine-free accelerator systems. Rubber Chem. Technol., 1994, 67(1): 197
- 6 Anon. Nonstaining Antiozonant. Rubber World, 1989, 201(7): 41
- 7 Nutt A P. 橡胶助剂的毒性. 闰家宾, 郑孝廉译. 北京: 化学工业出版社, 1990. 30~55
- 8 Robert O E. Raw material foresees Elastomerics, 1991, 123(2): 14
- 9 蒲启君. 轮胎用硫化-粘合剂助剂的开发. 轮胎工业, 1990, (8): 9
- 10 蒲启君, 赵忠礼, 黄品琴, 等. 钴盐粘合剂 RC 系列的特性及其应用. 橡胶工业, 1991, 38(5): 260
- 11 White L. Developments in cord adhesion. European Rubber J., 1996, 178(2): 22
- 12 蒲启君, 李花婷, 许春华. 预分散型新的 R 系列间甲粘合剂的研制与粘合试验. 橡胶工业, 1996, 43(12): 716
- 13 David S. Nichein tyre industry for silica. European Rubber J., 1996, 178(5): 5
- 14 Anon. New white fillers from leading silica supplier. European Rubber J., 1995, 177(9): 34
- 15 Larry R E, James T D, Lisa T H, et al. Hi-Sil EZ; easy dispersing precipitated silica for tire and rubber applications. Rubber Chem. Technol., 1995, 68(4): 701
- 16 Timothy R O, Wagner M P. High performance precipitated silica equivalent to fumed silica in silicone reinforcement. Rubber World 1992, 206(3): 30

收稿日期 1998-09-23

新一代耐老化热塑性 TPEP 防水卷材通过技术鉴定

由北京化工大学开发的新一代耐老化热塑性 TPEP 防水卷材于 1998 年 11 月 28 日在北京通过教育部组织的技术鉴定。

TPEP 防水卷材是由 POE(聚辛烯乙烯, 杜邦公司产品)为主的 POE/EPDM/PE 共混体系, 经动态交联后压延而成的。北京化工大学开发的这项技术对 POE/EPDM/PE 共混体系的共混、动态微交联及进一步研究、扩大再生产和应用有先导作用。

由于 TPEP 防水卷材不仅耐老化性能超过

了 EPDM 防水卷材, 边角料可以回收利用, 而且其铺设施工时可本体热焊接, 不用溶剂, 无三废处理问题, 因此该项技术已达到了国际先进水平。同时, 将 POE 用于防水卷材也属国内外首创。

TPEP 防水卷材已在保定市第一橡胶厂试生产成功并已投入实际使用。经过一年的实际使用证明, TPEP 防水卷材性能良好, 预期使用寿命可超过 EPDM 防水卷材, 而价格却低于 EPDM 防水卷材。可以看出, TPEP 防水卷材市场前景光明, 适合于工业化生产。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)