

橡胶助剂的多功能化与复配

赵光贤

(上海市胶鞋研究所 200051)

橡胶助剂历来是向高效多能方向发展, 助剂的高效即意味着添加量减少, 而多能则是一种助剂兼备几种助剂的功能。

经过几十年的努力, 在这些方面取得了突破性进展, 不仅有了多功能助剂, 而且还出现了助剂的复配技术。助剂的多功能和复配最终都达到了相同的目的, 由此衍生出多种助剂品种, 有些已在橡胶生产中成熟应用。

1 多功能助剂

使用多功能助剂的优点是可以减少配方中的组分数, 简化配方。一般采用化学合成方法在一种助剂的结构中引入特定的官能团, 从而使助剂获得多种功能。由于不同的官能团具有不同的功能, 因此可以根据需要在主链结构中引入不同基团, 如引入极性基团以增粘, 引入烷基以增大与橡胶的亲合力, 引入羟基则提高反应活性, 举例如下。

1.1 Si69

Si69 是典型的多功能助剂, 具有补强、抗硫化返原、降低胶料粘度、改善流动性及提高耐热性等一系列功能。

对于大量填充白炭黑的胶料, 其优越性非常显著, 使用效果可以归纳为:

(1) 抵消大量填充白炭黑或其它酸性填料的硫化滞后效应, 所起作用和二甘醇、三乙醇胺相同。

(2) 在白炭黑填充胶料中能较大幅度地提高胶料的力学性能, 当添加量为 4 份时, 硫化胶拉伸强度可提高 35%, 而磨耗量则可减小 50%, 扯断永久变形的降低幅度更为明显, 从 76% 降低到 12%。

(3) 能明显改善混炼胶的工艺性能并使胶料的门尼粘度降低和流动性增加。

(4) 能有效抑制硫化胶的返原倾向, 这对于以 NR 为主的胶料意义更为重大。

Si69 具有上述使用效果的主要原因是: 在硅原子上的乙氧基团可与含硅类填充剂直接反应而不导致水解; 另外, 主链中的硫原子在硫化温度下具有硫载体的特点, 能释放出活性硫参与硫化反应, 并形成以单硫键和双硫键为主的交联结构, 从而提高硫化胶的耐热性和抗硫化返原性。

1.2 RX-80 树脂

RX-80 树脂是一种以增粘为主要功能, 另具补强、增塑等功能的多功能助剂。其结构中多种基团具有不同的功能, 其中羟甲基和醚基与被粘物(如橡胶或骨架材料)之间能形成化学键或氢键, 起到增粘作用; 酯基起到软化和增塑作用; 而少量羟基的存在则有助于与橡胶分子的相互作用。这些基团可提供与不同胶种的相容性, 促进不同橡胶之间的相互扩散和渗透, 故有助于并用和解决合成橡胶的难粘问题, 起到助加工作用。各极性基团还有助于与各种助剂的浸润, 增强橡胶分子的热运动, 减弱分子链间作用力, 从而降低胶料的粘度。

1.3 二硫化二吗啡琳

二硫化二吗啡琳(DTDM)是硫化体系内的双功能助剂(硫化剂和硫化促进剂)。因为属于硫载体型化合物, 硫化时能释放出硫参与硫化。硫化热解后产生的吗啡琳基则能和噻唑类、次磺酰胺类促进剂产生较好的协同效应。

2 复配助剂

助剂的复配主要是借助于物理混和与包覆, 使几种助剂按定量配比, 均匀混为一体。跟多功能助剂一样, 复配也可以提高组分配比精度, 发挥不同组分的协同效应。复配可采用以下几种方式:

(1) 同类助剂的复配。同类助剂在胶料中具有相互激化、协同作用的效果, 可以减小总助剂用量, 降低作用温度, 减轻因使用大量单种配

合剂而导致的喷霜。

(2)异种助剂的复配。异种助剂的复配包括相互独立的异种助剂和相互依存的异种助剂的复配。异种助剂的复配可降低反应温度,如果其中一种助剂易爆、易燃,则复配后等于稀释其浓度,提高了操作安全性。

(3)包覆复配。包覆复配的特点是一种助剂以涂层形式包覆在另一种助剂的表面,起到隔离、活化、改性和偶联的作用。

典型的复配举例如下:

(1)同类助剂复配。日本川口株式会社和美国孟山都公司生产的促进剂 F 是促进剂 DM、D 及 H 的三元共混物,其后效性和硫化平坦性均较好且污染性小;美国范德比公司生产的混合促进剂 Amax 1 是由 90% 的促进剂 NOBS 和 10% 的促进剂 DM 混合而成,后效性非常好,常规用量为 0.5~1.0 份。

(2)相互独立的异种助剂复配。以促进剂/防老剂复配较多,如江苏省丹徒县民政化工助剂厂生产的 MD,它是促进剂 M 和防老剂 D 的复配物,既是一种后效性促进剂,也是防老剂,其硫化特性与促进剂 M 相当,包括正硫化时间、硫化曲线和焦烧时间均相仿。若原配方中

促进剂 M 的用量为 1 份,防老剂 D 用量为 0.8 份,改用复配助剂 MD 后,其用量为 1 份,防老剂 D 的用量可减为 0.3 份。

(3)相互依存的异类助剂的复配。典型的例子是发泡剂与发泡助剂的复配,其效果为:因制备中经过充分预混,故发泡均匀性良好;而且可有效降低发泡温度,便于海绵制品的工艺控制。如日本大内新兴株式会社生产的 AK-2,此复配物中各组分的质量分数为:发泡剂 H 0.30;发泡剂 AC 0.33;硬脂酸铅 0.08;硬脂酸/尿素/邻苯二甲酸二甲酯混合物 0.30。应用复配物 AK-2 可使发泡温度从原来的 160℃ 降到 120~130℃,有助于发泡过程的控制。

另外,如德国凯特利茨公司生产的分散剂 FL,它是由金属皂类、高沸点醇及脂肪酸组成的混合物,起到增塑并提高硫化速度和物理性能等多种作用。

(4)包覆复配。包覆复配广泛应用于填充剂的改性。如活化轻质碳酸钙即是由活性涂层包覆碳酸钙的表面而成,可提高填充剂的补强等级,改善加工性能,使碳酸钙均匀且迅速地分散于橡胶中。

收稿日期 1999-02-25

橡胶小辞典 6 条

保存胶乳 preserved latex 指用保存剂处理后在一定时间内可保持稳定状态的胶乳。包括鲜胶乳和经过浓缩处理直接用作胶乳制品原料的浓缩胶乳。传统的胶乳保存剂是氨和甲醛等。近年来发展了以氨为基础、配合各种杀菌剂和毒酶剂的复合型保存剂,以提高保存胶乳的稳定性。

胶乳粒子 latex particle 胶乳中橡胶粒子和非橡胶粒子的总称。其中橡胶粒子约占胶乳体积的 20%~50%,是橡胶分子的集合体,粒子中的橡胶是非水溶性的。橡胶粒子外面吸咐层由蛋白质和脂肪酸皂构成,带负电荷,在胶乳中呈布朗运动状态。非橡胶粒子是由非橡胶物质构成的各种粒子,其中最多的是黄色体。黄色体是由薄膜包裹而成的球体,直径比橡胶粒子大,质量比橡胶粒子大。球体内部是酸、无机盐、蛋白质、和糖类组分的水溶液。

乳清 serum 胶乳中除橡胶粒子以外的称呼。在鲜胶乳中乳清约占胶乳总质量的 50% 以上。除水之外,乳清还会有蛋白质、糖类、有机酸、无机盐等多种成分。

非胶物质 non-rubber substance 胶乳中橡胶烃和水以外的所有其它物质。天然胶乳的非胶组分包括许多有机物和无机物。其中常见的有蛋白质、类脂物和多种无机盐及微量金属。非胶物质某些组分是天然的促进剂和防老剂。

胶乳变质 latex deterioration 由微生物和酶引起的胶乳发臭、絮凝或凝固的现象。天然胶乳是一种生物乳液,其特点是易受微生物和酶的作用而变质凝固。通常采用各种措施(如添加保存剂等)以防止胶乳变质。

自然凝固 natural coagulation 指胶乳从胶树流出后,在不经任何处理的自然条件下,由于微生物和酶的作用而产生的凝固现象。通常胶乳从胶树流出后 4 h 就会自然凝固。