

加速推动我国橡胶助剂工业的技术进步

许春华

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 概述了我国橡胶加工助剂的发展现状及“八五”、“九五”期间我国橡胶助剂的市场状况。指出了推进我国橡胶加工助剂工业持续发展的方向。认为在企业的生产方式向集团型发展的同时, 要加大对防老剂、促进剂及加工型橡胶助剂的开发力度, 开发出高性能橡胶助剂, 满足高科技产品的需要, 而且要加强环保意识, 坚持清洁生产, 积极发展绿色化工。

关键词: 橡胶助剂; 结构调整

中图分类号: T Q330. 38 文献标识码: A 文章编号: 1000- 890X (2000) 05- 0292- 05

“八五”期间, 我国橡胶工业实现了稳定、协调的增长, 全行业累计工业总产值为 1 892 亿元, 年平均增长速度为 8. 67% (“七五”期间为 6. 6%); 1995 年工业总产值占化工行业的 10%, 利税占 12. 7%, 年耗胶量和轮胎产量在全世界名列第三。表 1 所示为近年来我国生胶的消耗量, 客观地反映出我国橡胶工业的发展速度。

“九五”期间, 我国橡胶工业仍保持稳定、适度的增长, 平均年增长率为 8%。在新技术、新产品的自主开发能力方面正在形成新的增长点, 特别是子午线轮胎、难燃及高强力输送带以及为汽车、家电、电子配套的橡胶制品。以轮胎为例, 1996 年我国轮胎产量为 6 060 万条, 比 1995 年增长 8. 8%, 而子午线轮胎产量为 917 万条, 比 1995 年增长 32%, 占轮胎总产量的 15%。1998 年我国轮胎产量为 8 585 万条, 其中子午线轮胎 1 821 万条, 比 1997 年增长 41. 9%, 占轮胎总产量的 23%。

我国橡胶工业的持续、稳定发展和产品结构的调整大大促进了配套橡胶助剂工业的发展, 同时对我国橡胶助剂工业的科技进步和新产品开发也提出了更高的要求。

作者简介: 许春华(1943-) 女, 上海人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师。

表 1 近年来我国橡胶消耗量 万 t			
年 份	消耗量	年 份	消耗量
1990	90	1995	137
1992	110	1996	148
1993	120	1997	168
1994	130	1998	180

1 我国橡胶助剂工业的现状

橡胶助剂的消耗量大体可以用橡胶总消耗量的 4% 计算, 根据 1998 年的耗胶量和 2000 年耗胶量预测, 我国近年的橡胶助剂的年均消耗量约为 8 万 t。

我国橡胶助剂工业经过“七五”和“八五”的发展, 大部分产品的产量已基本满足国内需求, 主要生产产品的生产技术有了较大提高。据 1996 年统计, 我国生产能力达千吨以上的橡胶助剂企业约 60 家, 总生产能力为 14 万 t, 产品品种约 200 余个。

“八五”期间, 我国橡胶助剂工业的进展主要体现在以下两方面:

(1) 产品结构调整。根据低毒、高效、低污染的要求, 防老剂萘胺类的使用比例已降到 30% 以下, 对苯二胺类的比例达到 25% 以上, 实现了“八五”规划的目标; 促进剂的使用比例调整也有一定进展, 含亚硝胺类物质产品的结构调整引起了注意, 但尚未实现“八五”目标。

(2) “八五”期间我国橡胶助剂工业为子午线轮胎引进技术配套的原材料国产化作出了重

要贡献,完成了 20 类 68 个新助剂品种的开发,建成了 27 条新生产线,形成了 1 万 t 新的生产能力,满足了子午线轮胎工业的需求。其主要品种有不溶性硫黄 IS 系列、补强树脂、硅烷偶联剂、防焦剂、增塑剂、硫化树脂、防老剂 DT-PD、促进剂 DZ 和 DNBT 等。应该说,子午线轮胎原材料国产化工作大大推动了我国橡胶助剂工业的发展,使我们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。北京

橡胶工业研究设计院、山西省化工研究所等科研单位在子午线轮胎原材料国产化工作中显示了力量。

2 “九五”期间我国橡胶助剂的市场情况

据预测,2000 年我国橡胶的总消耗量为 200 万 t,橡胶助剂的总需求量约为 8.7 万 t,其中促进剂 3.2 万 t,防老剂 4 万 t,其它助剂 1.5 万 t(见表 2~4)。

表 2 “八五”、“九五”及 2010 年促进剂需求量

类 别	1995 年		2000 年		2010 年	
	需求量/t	比例/%	需求量/t	比例/%	需求量/t	比例/%
噻唑类	11 000	49.9	14 175	45	14 070	23
秋兰姆类	2 000	9.0	2 835	9	3 618	9
次磺酰胺类	7 000	31.8	11 025	35	29 515	57
二硫代氨基甲酸盐类	245	1.1	315	1	402	1
胍类	1 300	5.9	2 205	7	2 814	7
其它	500	2.3	945	3	1 206	3
合计	22 045	100	31 500	100	51 625	100

表 3 “八五”、“九五”及 2010 年防老剂需求量

类 别	1995 年		2000 年		2010 年	
	需求量/t	比例/%	需求量/t	比例/%	需求量/t	比例/%
萘胺类	5 800	21.5	5 795	14.4	4 020	6.1
对苯二胺类	8 262	30.6	14 425	35.7	27 570	41.5
酮胺类	8 000	29.6	10 530	26.0	19 243	29.0
酚类	2 400	8.8	3 510	8.6	7 012	10.6
二苯胺类	1 396	5.2	2 730	6.7	4 012	6.0
其它	1 142	4.3	3 510	8.6	4 518	6.8
合计	27 000	100	40 500	100	66 375	100

表 4 “八五”、“九五”及 2010 年橡胶助剂需求量 t

品 种	1995 年	2000 年	2010 年
增粘树脂	2 000	2 916	4 916
补强树脂	1 000	1 458	2 360
硫化树脂	4 000	5 833	9 735
防焦剂	200	300	500
增塑剂	300	600	1 000
粘合剂	1 500	2 187	3 687
发泡剂	2 400	3 500	5 900
微晶蜡	3 000	4 375	7 375
偶联剂	400	583	974

3 加速产品结构调整,推动橡胶助剂工业的技术进步

3.1 加大对防老剂和促进剂产品结构的调整力度

大量的科学研究使人们对β-萘胺及亚硝酸对人体健康潜在的危害有了共识,国际上对这类物质的限制使用和寻求替代产品已大有成效。70 年代,一些发达国家如英国、美国、意大利和德国相继停止使用防老剂 D(苯基β-萘胺)。近年来,在欧美等国的子午线轮胎产品中

也已经检测不到 NOBS 等含吗啉基的促进剂成分,取而代之的是对苯二胺类防老剂和不含可衍生亚硝胺基团的伯胺基促进剂,或其它不含胺类的促进剂。

根据“九五”规划的要求,到 2000 年,我国萘胺类防老剂的使用比例要下降至 20%,对苯二胺类防老剂的使用比例要提高到 30%以上,特别要扩大防老剂 4020 的使用比例。促进剂噻唑类的使用比例要下降到 40%以下,次磺酰胺类的使用比例要提高到 35%~40%。目前国内 NOBS 等仲胺基促进剂的用量仍然很大,应尽快采用 NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)或 TBSI(N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺)取代之。

3.2 加大对加工型橡胶助剂的开发力度

加工型橡胶助剂是一种能改善胶料加工工艺性能的材料,具有改善胶料加工工艺性能、节约能量、提高产品品质、提高生产效率又不影响胶料物理性能的特点。加工型橡胶助剂在世界范围只占橡胶助剂总量的 10%,但其品种之繁、功能之多是不能忽略的,主要包括:分散剂、均匀剂、增塑剂、润滑剂、操作剂、增粘剂、喷涂剂、防焦剂等。世界上生产加工型橡胶助剂历史最悠久的是德国 Schill & Seilacher 公司,德国莱茵公司也是具有悠久历史的生产橡胶加工助剂和预分散化学品母炼胶的公司,1999 年 7 月份莱茵化学(青岛)有限公司正式开业,向我国橡胶行业推出一系列加工型橡胶助剂。北京橡胶工业研究设计院和有关企业近几年开发成功的加工型橡胶助剂已被国内大中型企业接受并广泛用于子午线轮胎生产。主要有增塑剂 Z-200 系列产品、分散剂、增粘剂 TK 系列、均匀剂等品种。

(1) 增塑剂 Z-200 系列产品

增塑剂的主要成分是饱和及不饱和脂肪酸锌皂的混合物。其在橡胶加工过程中的增塑作用包括物理和化学的双重作用,能有效地提高生胶的塑炼效果、缩短混炼时间、降低能耗、提高混炼设备的利用率、改进胶料各组分混炼均匀性,在橡胶的挤出、压延、硫化等工序中可显著降低胶料加工过程的生热,改善胶料的流动

性,提高胶料的整体加工性能。该系列产品包括物理塑解剂 Z-210、易分散型物理塑解剂 Z-210E 和复合型橡胶塑解剂 Z-220。国外的同类牌号为 Struktol A-50P 和 A-60,相当于国内增塑剂 A 等产品。

(2) 分散剂

分散剂的主要功能是改善胶料中炭黑及其它粉料的分散状况,它多为高分子脂肪酸酯的缩合产品或与金属皂类的混合物,国内现生产的主要牌号有 AT-C、AT-B、胶易素和 FS-200 等,国外的同类牌号产品主要有 Struktol WB212, Dispergator FL 和 Aflux 系列产品。

(3) 增粘剂 TK 系列产品

增粘剂的主要功能是提高橡胶的自粘性,改善多层橡胶复合制品各部件贴合成型的粘性,确保成型工艺和产品品质。增粘剂 TK 系列产品为非热反应性烷基酚醛树脂,它的增粘效果比普通石油树脂高 2~3 倍,特别是近几年开发的 TKM 系列产品具有耐热、耐湿、高增粘性和长效的特点,其性能优于德国巴斯夫公司的对叔丁基酚-乙炔树脂(Koresin),在胶料中可适当减量使用。

国外同类产品主要有 Koretack 系列、Durez 系列、SP 系列、Dyphenl、PA-50 和 R 系列等,国内同类牌号主要有 TKO, TKB, TKM, TXN 和 TDN 等。

增粘树脂还包括苯乙烯-茛树脂、苯乙烯-丁二烯树脂、古马隆树脂和石油烃树脂等。

(4) 均匀剂

均匀剂的主要功能是解决不同极性聚合物的共混问题。均匀剂是不同极性的低分子树脂的混合物,除了改善聚合物的共混外,也能改善炭黑和填料的分散性,是一类很有效的加工助剂。国外的主要牌号有 Struktol 40MS, 60NS, HP55 和 TH10A 等。国内尚处在开发阶段,未形成规模生产。

目前在我国市场上使用的加工型助剂还有内外喷涂剂、脱模剂、模具清洗剂等,加工型助剂品种的扩大、质量的提高和在橡胶行业中的推广应用是我国“十五”期间的重要目标。

3.3 开发高性能橡胶助剂, 满足高科技产品需要

随着子午线轮胎的发展, 高速低滚动阻力子午线轮胎、绿色轮胎等高性能子午线轮胎的出现和国防化工等高科技产品的需求, 新型高性能橡胶助剂的开发迫在眉睫。如提高胶料与骨架材料的动态粘合性能的粘合剂、浸渍剂, 改善胶料本身模量特性的偶联剂、增强剂以及改善硫化特性的抗硫化返原剂等橡胶加工助剂越来越引起国内外的重视。

(1) 抗硫化返原剂^[1]

进入 80 年代以来, 国际硫化技术的进展之一是抗硫化返原剂或称为后硫化稳定剂的开发, 美国孟山都公司推出的 Duralink HTS 和惠利实公司推出的 Perkalink 900 在超时硫化后能较好地保持硫化胶的物理性能, 在厚制品硫化和高温硫化中有极好的效果, Strucktol AK 73 也是一种较好的抗硫化返原剂。

北京橡胶工业研究设计院近年来开发的 Z-300 系列产品是一种新型高效的抗硫化返原剂, 为结构优化的有机锌皂类与高效活性剂的最佳组合。Z-300 与橡胶有极好的相容性, 在硫化时可促进多硫化硫醇锌皂络合物的生成, 通过复配的给电子基活化作用, 增强了它对硫八元环的活化作用, 抑制了过硫化时硫交联键的断裂和分子重排, 特别是附在橡胶分子链上硫化结构的形成, 有效改善了胶料的抗过硫返原性能, 提高胶料的定伸应力, 改善胶料的动态性能, 降低动态压缩下的生热和永久变形, 特别适用于轮胎胎面胶和薄制品等的高温硫化, 对降低轮胎行驶过程中的生热, 防止早期肩空、肩裂有重要作用, 也适用于胎圈三角胶和胶辊胶料。在采用白炭黑/硅烷偶联剂 Si69 的胶料体系中, 可适当降低硅烷偶联剂 Si69 的用量。同时生产的牌号有 Z-311 和 Z-312, 其中 Z-312 选用了高相对分子质量的硫化活性剂, 可改善操作环境。

(2) 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂 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功能。对于使用白炭黑的胶

料, 其优越性更为突出, 并可大幅度地改善加工性能和提高力学性能。这主要是由于硅原子上的乙氧基团可与含硅填充剂直接反应而不导致水解, 同时原链中的硫原子在硫化温度下能释放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, 从而提高了硫化胶的耐热性和抗硫化返原性。

(3) 粘合剂

提高橡胶与骨架材料之间动态下的粘合性能是粘合技术的一个不断创新的课题。我国近几年来开发的钴盐型粘合剂 RC 系列产品, 包括固体环烷酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴 4 类 11 个产品, 是继英国最早推出的同类产品 Manobond 之后品种最齐全的粘合剂系列, 特别是硼酰化钴 RC-B16、RC-B23 和新癸酸钴 RC-D20, 广泛用于钢丝子午线轮胎、输送带和钢丝编织胶管中, 不仅粘合强度高而且具有耐热、耐湿和化学缓蚀的特性。

预分散型间甲白粘合体系是橡胶与纤维粘合技术的新进展, 美国 Cytec 公司、德国拜耳公司、莱茵公司、荷兰 Akzo 公司都相继推出了不同牌号的系列产品。以高用量的白炭黑作为载体, 确保其预分散效果; 以聚合物为载体的造粒产品也不断推出, 国内主要牌号为 R 系列产品。

(4) 增强剂

增强剂可提高胶料的模量、硬度、粘弹性等动态力学性能。这些综合性能单纯通过调整配方中的补强剂炭黑是很难实现的, 而配以适合橡胶制品的特定的线形酚醛树脂, 即补强树脂即可达到改善胶料性能的目的。增强剂与固化剂在胶料中交联成树脂相, 这种树脂与炭黑和弹性体之间存在强极性的相互作用, 使橡胶制品获得高的力学性能, 目前国际上已广泛采用。我国在子午线轮胎胶料中也获得应用, 主要牌号有 BQ 205 和 BQ 206, 即将推出的以油改性的多元酚-甲醛补强树脂 PFM 系列不仅能提高胶料的力学性能, 而且具有门尼粘度低和焦烧时间长的特点。

3.4 橡胶助剂的造粒、复配和多功能化

我国在几年前已经提出有关助剂的造粒问

题,但发展速度缓慢。我国橡胶助剂的生产能力较大,若尽快提高档次,改造剂型,将无法打入国际市场,且随着合资、外资企业的产品上市,国内市场将受到严重冲击。

助剂的复配主要是借助物理混合与包覆,使几种助剂按一定比例均匀混为一体,使复配产品具有多功能的特点。近几年,通过复配技术开发了大量助剂新品种,充分发挥了助剂复配产生的效果,同时给橡胶加工工艺带来极大的方便。

复配技术通常有两种,一种是以无机或有机填料作载体,另一种是以高聚物为载体,这类产品可制成十分美观的彩色粒料,也有利于在橡胶中的分散。另外也有包覆的方式,即其中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,这种形式多用于填料的改性,如活化轻质碳酸钙是由活性涂层包覆碳酸钙的表面而成,可提高补强剂的补强等级,改善加工性能。

4 推行清洁生产,发展绿色化工

我国橡胶助剂行业中的不少企业仍处于粗放型生产状态,资源消耗大,环境污染严重。为实现我国橡胶助剂工业的持续发展,必须向集

团型发展,改变消耗大、污染重的状况,并把预防污染放到首要位置。

提倡清洁生产是将整体预防的环境战略应用于生产过程和产品中,以减少对人类和环境的危害。清洁生产是现代工业的发展方向,也是助剂行业解决环境污染问题的一条有效途径。我国不少助剂生产企业已在清洁生产方面取得了成绩,如促进剂 TMTD 产品粉尘细、刺激性强,它的无尘化引起了普遍重视,目前已基本得到解决。不少企业通过计算机控制,合理选择工艺生产路线,大大降低能耗,减少污染,提高了产品质量。

5 结语

21 世纪是环保世纪,绿色工业已成为世界工业的方向。我国橡胶助剂行业必须加强环保意识,坚持清洁生产,本着“节能、降耗、减污、增效”的原则,不断推进科技进步,实现行业的持续发展。

参考文献:

[1] 蒲启君. 现代橡胶助剂的开发[J]. 橡胶工业, 1999, 46 (2): 104.

收稿日期: 1999-11-07

青岛化工学院高分子科学与工程院校庆通知

2000 年 9 月 16 日是青岛化工学院 50 周年纪念日,届时将在青岛隆重举行建校 50 周年庆典,谨此诚邀海内外校友回母校参加庆典活动,共商学校发展大计。

青岛化工学院高分子科学与工程学院(前身为橡胶系、橡胶工程学院、塑料学院、高分子材料系)此前已与部分校友取得联系,但由于毕业校友众多,有些校友工作单位已多次变更,无法一一取得联系。敬请 1950 年以来曾在我校橡胶、塑料、高分子材料专业学习(包括进修、培训)的历届校友见通知后,相互转告,欢迎更多的校友返校参加校庆活动。

凡参加校庆活动的校友,请于 2000 年 9 月 1 日之前与青岛化工学院高分子科学与工程学院联系,并请书面告知本人详细联系地址、在校学习时的专业、班级和现在的工作简况等,以便妥善安排有关庆祝活动事宜。

联系地址: 青岛市郑州路 53 号, 青岛化工学院高分子科学与工程系; 邮编: 266042; 电话: (0532)4022725; 传真: (0532)4882744; 联系人: 周田君。

青岛化工学院高分子科学与工程学院敬邀