

我国纤维骨架材料浸渍用化工品的现状与发展建议

高称意

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:分析我国化学纤维骨架材料行业浸渍用各种化工品的历史沿革和现状,简要介绍天然和合成浸渍胶乳、小品种浸渍胶乳、配制 RF 树脂的化工用品和聚酯骨架材料浸渍专用粘合剂等化工品在浸渍液中所起的作用,针对不同材料的不同情况,分别提出对今后发展方向的建议。

关键词:纤维;骨架材料;浸渍胶乳;丁苯胶乳;丁吡胶乳

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)04-0244-05

目前,除输送带用帆布和整体带芯还在完全使用或混用棉纤维外,橡胶制品用纤维骨架材料已基本实现了化纤化,按质量计已占纤维骨架材料总量的 96% 以上。为充分发挥化纤骨架材料的高强度等优异性能,必须对化纤白坯织物进行浸胶处理以获得与胶料良好的粘合效果。

纤维骨架材料浸胶用化工品包括浸渍胶乳、间苯二酚、甲醛、氨水、氢氧化钠、预缩合树脂、甲苯、线绳硬化剂、端基封闭异氰酸酯、水基环氧树脂和分散剂等。其中甲醛、氨水、氢氧化钠和甲苯属常用普通化工品,资源充足,本文不予分析。这里分别介绍其余 3 类化工品:浸渍胶乳、RF 树脂用原料(包括间苯二酚和预缩合树脂)和聚酯纤维骨架材料浸渍专用材料(包括线绳硬化剂、端基封闭异氰酸酯、水基环氧树脂、分散剂和粘合剂 RP)。

1 浸渍胶乳

1.1 浸渍胶乳行业的发展简史和现状

浸渍用胶乳有两个来源,天然和合成。浸渍用天然胶乳是将采自橡胶树的乳液经浓缩、加氨保护而成。天然胶乳用途广泛,国内浸渍型天然胶乳资源尚有缺口,每年还要从东南亚和巴西等

国家或地区进口。合成浸渍胶乳是用化学合成的方法制造的,它弥补了天然胶乳的不足,可以满足各种骨架材料与橡胶粘合性能的需要。

我国橡胶工业自 20 世纪 70 年代开始使用化学纤维骨架材料,合成胶乳开始应用于浸渍作业。主要品种为丁苯胶乳和丁吡胶乳,当时完全依靠进口。80 年代初,兰州化学工业公司率先合成出浸渍用丁苯胶乳并逐步替代了进口产品,价格也有一定幅度下降。80 年代中期,吉林化学工业公司完成丁吡胶乳合成中试,到 90 年代后期,该项生产技术被移植到山东淄博开始工业化生产,结束了丁吡胶乳完全依赖进口的状况,不但满足了市场需要,而且使进口产品价格几经调整,下降幅度达 1/3 以上。

纤维骨架材料行业对胶乳的需求量大小依次是丁吡胶乳、丁苯胶乳、天然胶乳,年需求量分别为 2.4 万、0.5 万和 0.3 万 t。目前,国内有山东淄博、河南堰师、河南平顶山、甘肃兰州和上海浦东生产丁苯胶乳,资源充足,已无需进口。山东淄博、河北山海关、河南平顶山、河南堰师、浙江宁波生产丁吡胶乳,总规模达年产 0.9 万 t,不足部分仍从日本、韩国、法国、印度等国进口。

煤矿巷道用阻燃输送带骨架材料为整体带芯,出于粘合性能和阻燃要求的双重需要,整体带芯用聚氯乙烯乳液浸渍,这种浸渍液国内可以生产并能满足供应。

作者简介:高称意(1946-),男,河北任邱人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,主要从事骨架材料的性能研究与产品开发工作。

1.2 浸渍型胶乳行业存在的问题及对策

1.2.1 天然胶乳、丁苯胶乳和丁吡胶乳行业存在的问题

浸渍用天然胶乳因地理气候条件所限,其供应不能完全立足于国内,今后应在南方适宜种植橡胶树的地方结合农业结构调整,适当扩大种植面积,改良品种,提高单产。

丁苯胶乳和丁吡胶乳是纤维骨架材料行业用量大、应用面广的两种合成胶乳,丁苯胶乳能完全由国内生产,今后的工作应放在提高品质和开发新品种上。羧基丁苯胶乳比普通丁苯胶乳有更高的粘合活性,开发浸渍型羧基丁苯胶乳有很好的市场前景。

丁吡胶乳是市场需求量最大的浸渍胶乳,其走势对纤维骨架材料行业的影响不可小视。我国丁吡胶乳行业存在的问题表现在以下几方面。

(1)资源总量严重不足

国内可供货总量只占总需求量的 1/3 左右。该产品生产能力分散,表现在生产企业不少,但规模都不大,远未达到经济规模。这种局面使得各企业生产成本居高不下,为争夺市场份额各企业又相互压价销售,企业自身获利不高,发展后劲不足。

国产丁吡胶乳的出现部分满足了市场需求,并拉动了进口产品的价格回落,其贡献是显而易见的。但又不能停留在这种状态,如何扩大丁吡胶乳生产规模是今后该行业发展的方向。这些年陆续有些地方或企业想建丁吡胶乳生产项目,但都因资金来源等问题而搁置下来,中华化学工业有限公司欲在南通建年产 1 万 t 的项目,也因软件方面问题至今未落实。已经投产的几家企业规模远未达到经济规模。国内应以引进嫁接、填平补齐的方式把丁吡胶乳产业建成规模适当、产品品质优良的产业,即通过引进关键技术提高产品品质,选择基础条件好、距原材料供应地和产品使用集中地区相对较近的地方建一两家达到经济规模的企业;也可对现有相关企业通过改造转产丁吡胶乳,并注重培育其产品品牌,使之成为我国丁吡胶乳行业的旗舰;对现有企业中有发展后劲的企业可给予一定力度的支持,使其适度扩大现有生产能力,提高产品档次。总之,应注意解决企业

过于分散、单个企业生产能力低等问题,把丁吡胶乳行业建成在产品品牌、品质和价格上均能与国外产品抗衡的新产业,力争经过一些年的努力使丁吡胶乳主要依赖进口的局面得到扭转。

(2)国产丁吡胶乳的品质较低

丁吡胶乳行业这些年在市场竞争中过分强调了价格因素,对品质的提高还显不够。这导致了两种结果:一是企业无力积累资金,削弱了发展后劲,二是为降低价格只能把品质放在从属位置。国产丁吡胶乳品质方面的问题包括胶乳粒径偏大且分布偏宽,使胶乳的稳定性和耐储存性还达不到进口产品的水平;乳化剂品种和品质方面的差距导致胶乳与 RF 树脂配制成的 RFL 浸渍液在浸胶速度达到一定值后出现起泡现象,严重时泡沫溢出浸胶槽使浸胶作业无法进行,即难以适应高速浸胶的需要。此外,还出现过为降低成本而减小关键材料——2-乙烷基吡啶用量的做法。这些做法不利于行业的健康发展,更不利于与进口产品的竞争,我们应当注重性能价格比而不是单纯的价格对比,只有这样才能具备与进口产品全面抗衡的实力。

在丁吡胶乳基本国产化后,应组织力量开发粘合性能更好的羧基丁吡胶乳的合成技术。

1.2.2 小品种浸渍胶乳短缺^[1]

近年来,国内的胶带、胶管制造业使用的特种合成橡胶、塑料和热塑性弹性体的品种和数量越来越多,如耐油性能较好的 NBR 和 HNBR,耐老化、有一定阻燃效果的 CR,耐天候老化效果优异的 EPDM 及有较好阻燃效果的 PVC 等。

丁吡胶乳属通用型胶乳,用丁吡胶乳浸渍的纤维骨架材料与 NR 和 SBR 等胶料有良好的粘合性能,但与前述各种橡胶的粘合性能较为一般,甚至较差。因此,为充分发挥合成纤维强度高的优点,浸渍作业应另辟蹊径,根据相似相容的化学原理,如使用与制品用橡胶一致或化学性质接近的胶乳来浸渍骨架材料,必能改善纤维骨架材料与这些胶乳的粘合性能。国外生产的氯丁胶乳、丁腈胶乳、氢化丁腈胶乳、氯磺化聚乙烯胶乳及三元乙丙胶乳等就是据此而开发的。

国内对这些小品种胶乳的开发处于滞后状态,出现了橡胶制品行业对这些胶乳有需求,但国

内不能生产,因用量太小而无法进口的现象。随着管带行业对这些胶乳需求的增加,这个矛盾将日益突出。由于这些小品种胶乳种类多但使用总量不大,因此可在其中选择1~2种相对通用的品种加以开发,如氯磺化聚乙烯胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳(现有一定生产能力,今后主要是提高品质),这些小品种浸渍胶乳可利用现有的生产设备生产,但初期开发生产技术的投入是解决小品种浸渍胶乳国产化的关键。

2 配制 RF 树脂用化工品

2.1 间苯二酚

间苯二酚是化纤骨架材料浸渍液用化工品,年需求量约为1 200 t,国内有江苏南京和如东两地生产,产能为2 000 t。间苯二酚还是多种染料、胶粘剂、阻燃剂、医药、农药、炸药及电子化学品等的中间体材料,国内非橡胶产业每年约需6 000 t,2002年进口量达5 000多t,国产间苯二酚资源严重不足。我国间苯二酚消耗量约占世界总消耗量(4.8万t)的12%,因此可适度扩大生产能力。现有产品也需要提高品质(主要是纯度)。

2.2 预缩合树脂^[2,3]

预缩合树脂是国外发明的用于配制 RFL 浸渍液的一种原料。纤维骨架材料浸渍液由 RF 树脂和浸渍胶乳经熟化反应而成。传统的 RF 树脂是由骨架材料生产厂用甲醛和间苯二酚在碱性环境中以摩尔比大于1的条件经缩合反应生成的。这种方法存在两个缺点:①反应时间长,从配制树脂到 RFL 浸渍液可以投入使用经过24 h以上的时间;②间苯二酚有毒,由此造成的环境污染是显而易见的。

预缩合树脂是简化 RF 树脂配制工艺、集中处理间苯二酚环境污染问题的措施之一。这种化合物是在酸性环境中间苯二酚与甲醛在摩尔比大于1时经缩合反应生成的低聚合度线形结构 RF 树脂,纤维骨架材料厂在配制 RFL 浸渍液之前将预缩合树脂用氢氧化钠或氨水稀释并加入甲醛使体系变为碱性并使甲醛与间苯二酚的摩尔比大于1,从而生成相对分子质量较大、网络结构的 RF 树脂。使用预缩合树脂克服了用间苯二酚、甲醛自行配制 RF 树脂的两个缺点,反应时间短,从配

制树脂到 RFL 浸渍液完成熟化反应只需要5 h;同时只有预缩合树脂生产厂使用间苯二酚,便于集中处理这种毒性材料的环境污染问题。

预缩合树脂1993年传入我国,开始由美国进口,1999年后国内开始生产。目前,江苏常州有两家企业生产预缩合树脂。

国内预缩合树脂存在的问题是目前其应用还仅限于聚酯线绳生产企业,帘、帆布生产企业至今还无一家使用预缩合树脂。这是因为这种材料传入我国时正值聚酯线绳由试产试用转向大规模应用,聚酯线绳从成为一种产业开始就赶上预缩合树脂传入我国,使得该行业顺理成章地接受了它。而合成纤维帘、帆布在我国已有30余年的历史,该行业已习惯使用间苯二酚和甲醛配制 RF 树脂。除长期形成的习惯外,使用预缩合树脂比自配 RF 树脂成本稍高也是影响这种材料在帘、帆布行业推广应用的一个因素(每浸胶1 t帘、帆布,使用预缩合树脂比自配 RF 树脂成本高200元左右)。从环境保护的角度出发,应在帘、帆布行业推广使用预缩合树脂。这对企业稳定产品品质、减轻配料人员的劳动强度和保护身体健康都是有益的。

3 聚酯骨架材料浸渍专用粘合剂^[4]

与锦纶相比,聚酯纤维分子链上更缺少能与橡胶产生键合作用的活性基团,因此,聚酯骨架材料的粘合处理要难于锦纶。这表现在两个方面:①RFL 浸渍液中胶乳品种不同。锦纶浸渍液可使用丁吡、丁苯、天然胶乳的三元或二元并用混合胶乳,而聚酯浸渍液只能完全使用丁吡胶乳。②除 RFL 浸渍液外,聚酯纤维骨架材料的浸渍处理还需要专用粘合剂并由此产生出聚酯纤维骨架材料浸胶热处理一浴与二浴浸渍两种工艺,锦纶纤维骨架材料则只需要一浴浸渍。当然,除浸渍工艺和使用材料不同外,聚酯与锦纶浸渍液配方也有差别。

聚酯纤维骨架材料浸渍专用粘合剂与浸渍工艺有关,即一浴浸渍与二浴浸渍使用不同的粘合剂。

3.1 一浴法浸渍用粘合剂 RP

粘合剂 RP 是英国 ICI 公司于20世纪60年

代末为配合聚酯纤维用做橡胶制品骨架材料而开发出的,原称 Pexul。其优点是可直接掺入 RFL 浸渍液、在锦纶用浸渍机上采用一浴浸渍的工艺处理聚酯纤维骨架材料。我国 V 带用聚酯帘布和软线绳及部分输送带用聚酯-锦纶交织帆布通常使用粘合剂 RP 作浸渍剂。

北京橡胶工业研究设计院于 20 世纪 70 年代初合成出粘合剂 RP,80 年代后期,随国内聚酯纤维骨架材料开始工业化生产,粘合剂 RP 被移植到企业生产。目前,国内生产粘合剂 RP 的企业有 7 家,产能已大大过剩。

粘合剂 RP 行业存在的问题是产能过剩,从而引发行业内恶性竞争,这种竞争又常常表现为相互压价,导致产品品质下滑,如固形物含量达不到规定值,有时还有活性物质偏少的现象,这些都会影响到浸渍后聚酯纤维骨架材料与橡胶的粘合性能。因此,规范市场秩序,整合现有行业格局,促进该行业向以品质为中心、以规模求效益的方向健康发展是解决上述问题的良策。

3.2 二浴法浸渍用粘合剂

二浴法浸渍用粘合剂包括端基封闭异氰酸酯、水基环氧树脂和分散剂。其中分散剂又包括湿润剂和增稠剂(在同一份浸渍液中可同时使用这两种分散剂,也可只使用湿润剂)。目前,国内对这些材料的年需求量分别是:端基封闭异氰酸酯近 300 t,水基环氧树脂 40 多 t,湿润剂(以质量分数为 0.75 计)3 t 或增稠剂黄菁胶 60 t。

二浴法浸渍是 20 世纪 90 年代初伴随进口二浴浸渍机及其工艺软件的引进开始在我国应用于聚酯骨架材料生产的。目前这种浸渍工艺用于子午线轮胎用聚酯帘布、部分输送带用合成纤维帆布和 V 带用聚酯浸胶线绳的浸渍热处理中,芳纶骨架材料浸胶也要用到这些材料。

二浴法浸渍与一浴法浸渍的主要差异是粘合剂不混入 RFL 浸渍液,单独把粘合剂配成浸渍液对聚酯骨架材料进行一遍浸渍处理,之后再用传统的 RFL 浸渍液进行第二遍浸渍处理。因此,所用粘合剂有别于一浴法。

3.2.1 端基封闭异氰酸酯

异氰酸酯具有很强的粘合活性,但这种化合

物有毒且遇水会发生反应变成没有粘合活性的物质,只能以有机溶剂稀释使用。因此,除了在切割式 V 带用聚酯硬线绳中用作硬化剂外,这种物质始终没有被应用到聚酯骨架材料浸胶中。端基封闭异氰酸酯是针对异氰酸酯有毒且只能溶解于有机溶剂的弊端而开发的。其原理是将可溶于水的低分子化合物(通常是苯酚或己内酰胺)分子接到异氰酸酯分子两端,使之可溶解于水并不与水发生破坏异氰酸酯活性的反应。使用时将这种材料与其它粘合剂一同配制成水基分散体对聚酯骨架材料进行浸渍处理,由于端基封闭异氰酸酯的封端反应具有可逆性,当热处理温度达到 190 ℃ 以上时解除封闭重新变回异氰酸酯,这时水早已蒸发,不存在破坏异氰酸酯活性的问题。

端基封闭异氰酸酯在国内应用的近 10 年时间内一直依靠进口,价格居高不下。20 世纪 90 年代末,常州化工研究所率先在国内开发出这种材料,之后河南平顶山合丰化工厂、常州曙光化工厂也相继开发成功。国产端基封闭异氰酸酯的开发成功打破了进口产品垄断国内市场的局面。目前,国产端基封闭异氰酸酯已部分取代进口产品用在生产中。进口水基环氧树脂主要来自于瑞士 EMS 公司。今后,该行业的发展应着眼于进一步提高产品品质(主要是粒径及其分布,进一步改善其水分散体的稳定性,克服高速浸渍时浸渍液起泡沫的问题),力争早日完全实现国产化。

3.2.2 水基环氧树脂

国内有厂家在开发水基环氧树脂的合成技术但尚未实现工业化生产。因此,对水基环氧树脂而言,当务之急是尽快开发出其合成技术,以国产产品替代进口产品。

3.2.3 分散剂

分散剂在浸渍液中起的作用是通过阻止端基封闭异氰酸酯颗粒的沉降来保持浸渍液的稳定性和材料分散的均匀性。现用两种不同作用机理的分散剂:湿润剂和增稠剂。湿润剂(如进口的气溶胶“OT”)通过对颗粒状物质的渗透作用提高其比表面积,增大总的表面张力,改善颗粒的可悬浮性。增稠剂(如进口的黄菁胶)则是通过适当提高浸渍液粘度来阻止颗粒物的沉淀。分散剂的用量不大,但起的作用不可忽视,因用量太小难以调动

厂家的开发积极性,至今仍依赖进口。黄菁胶是原产于叙利亚等西亚地区一种植物的块根加工出的淀粉,除用于浸渍外,在制药、食品行业也有着大量应用。从浸渍工艺要求和尽量为国家节约外汇两方面综合考虑,应开发湿润剂的生产技术,力争实现湿润剂国产化。

3.3 硬线绳浸渍专用材料

切割式V带用聚酯硬线绳比软线绳在浸渍处理中多一道硬化工艺,使用的材料为甲苯稀释的硬化剂。硬化剂为异氰酸酯,是一种在建材、保温材料中应用广泛的材料。这种材料的国内资源不足,需从美国、日本等国进口。从资源立足国内的角度考虑,应扩大硬化剂生产能力。但这种材料本身有毒,且合成的原料也属有毒、易燃、易爆的有机化工品,从环境保护角度考虑应持慎重态度。另一方面,发达国家在该产品上也对我国采取倾销和技术封锁。因此,慎重布点、采用国际先进的合成工艺和采取有效措施治理生产过程产生的污染是开发硬化剂生产项目应严格遵循的规则。

国际化工、线绳行业对开发水溶性无毒硬化剂十分重视,陆续开发出了几种硬化剂或复合纤维用来生产硬线绳^[4]。虽然这些技术或材料都还存在这样或那样的问题(主要表现在处理后线绳硬度不够、成本高),但相信通过不懈努力,无毒环保的线绳硬化剂会开发成功。我们应一方面自主开发,一方面紧盯国际动态,一旦开发成功应积极引进,为我所用。

4 结语

纤维骨架材料浸渍用化工品国内资源严重不足的品种有丁吡胶乳、间苯二酚及硬线绳用硬化剂,应

在相对高的技术起点上发展这些产品的生产。

国内基本不能生产的品种主要是几种小品种浸渍胶乳、水基环氧树脂和分散剂,增稠剂黄菁胶因属天然资源,国内无栽培,但可用合成材料湿润剂代替,可不列入此类。对此类材料应鼓励发展,可根据用量、技术难易程度等因素综合考虑,分轻重缓急逐步发展。

数量不缺但因品质等因素而还不能完全离开进口产品的有氯丁胶乳和端基封闭异氰酸酯。对此类材料应以提高产品品质为中心开展工作,扩大在国内市场的份额,逐步完全替代进口。

资源充足但因习惯和成本等因素有待扩大应用的是预缩合树脂,应从环境保护的高度认识在浸渍行业推广使用预缩合树脂的必要性,力争早日在帘、帆布行业内推广使用这种新材料。

资源过剩但因品质等原因无法出口的产品是粘合剂RP,此类项目不宜再上,原有生产能力应通过市场和正常的竞争来重新整合,实现总量严格控制、品质逐步提高的目标,使之步入良性发展的轨道。

参考文献:

- [1] Porter N K. RFL dip technology[J]. Journal of Coated Fabrics, 1992, 21(4): 231.
- [2] Peterson A. Resorcinol novolak resins for cord to rubber bonding[J]. Tire Technology International 1996; 118-122.
- [3] Leicht E, Mayer R S. New adhesion promoter improves cord and rubber bonding[J]. Tire Technology International 1995; 95-98.
- [4] 高称意. 胶带用纤维骨架材料及其粘合技术[J]. 橡胶工业, 2003, 50(1): 57-63.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

节省空间和成本的新时规V带

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

美国《橡胶和塑料新闻》2003年12月15日9页报道:

ContiTech传动制品公司在北美推出一款双面工业用时规V带,这种V带可节省空间和成本。

该带使用CR制作,可两面传递动力,同时带

动两个旋转方向相反的轮轴,从而节省了在设备里占据的空间。它向机器设计人员提供了占据空间小、质量小的解决方案,效率可高达98%,使动力分布在带体两面,而且传动装置噪声低、免维修、不需润滑和重新张紧。

这种V带在德国生产,在欧洲已很畅销,其用途包括办公设备、印刷、机加工和包装机械等。

(涂学忠摘译)