

不溶性硫黄在橡胶中的分散性,适用于产品的初步筛选。该方法完全通过操作人员切面观察,易产生主观判断误差。

3.2.3 理化性能测试法

测试不溶性硫黄分散后胶料的理化性能是轮胎企业考察不溶性硫黄分散性最为常用的方法。通过对不同部位取特定数量(通常取 20 个)的胶片进行理化性能测试,计算各胶片理化性能数据标准偏差,考察不溶性硫黄分散性的优劣。胶片理化性能包括混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能。

3.2.3.1 硫化特性

一般先通过密闭模无转子硫化仪测试 20 个混炼胶片的硫化曲线,得到的硫化曲线数据叠加计算标准偏差,据此判断不溶性硫黄分散性。标准偏差较小,则表明不溶性硫黄的分散性较优。

3.2.3.2 物理性能

通过对含不同厂家不溶性硫黄的硫化胶进行拉伸性能试验评估不溶性硫黄在胶料中的分散性,即试样的平均拉伸强度越高,标准偏差越小,表明不溶性硫黄的分散性越好,因此可以用平均拉伸强度与标准偏差的比值来表征不溶性硫黄的分散性。

4 结语

不溶性硫黄的生产工艺根据硫升温温度和后期淬冷介质的差异分为连续溶剂法、间歇溶剂法

和高温水法,从产品品质、溶剂消耗和生产安全等角度考虑,连续溶剂法工艺最为先进,当前国内几家规模助剂生产企业正不断展开对连续溶剂法工艺探索。不溶性硫黄产品向高热稳定性和高分散性方向发展。热稳定性和分散性是评价不溶性硫黄品质的关键指标。不溶性硫黄热稳定性分析的相关标准已经比较完备,但是受人为操作因素干扰较大,开发在更大程度上利用仪器进行测试的方法是未来热稳定性分析的发展方向。不溶性硫黄分散性分析目前尚没有统一的标准。研究制定科学有效的、可行的分散性标准,是不溶性硫黄生产企业和轮胎企业共同的需求和任务。

参考文献:

- [1] 李玉芳,伍小明.我国不溶性硫黄的研究开发现状及进展[J].精细化工原料及中间体,2012,14(4):24-27.
- [2] 李俊娟,赵金杰.国产不溶性硫黄跻身国际先进[N].中国化工报,2013-08-02(2B).
- [3] 赵瑞时.关于不溶性硫黄的新进展[J].世界橡胶工业,2007,34(11):5-8.
- [4] Franco Cataldo. A Study on the Structure and Properties of Polymeric Sulfur[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie,1997,249(1):137-149.
- [5] 蒲启君,顾铭权,张建国,等.我国水法不溶性硫黄技术与产品的新水平[J].橡胶工业,2004,51(10):625-630.
- [6] 徐承秋.高性能不溶性硫黄产业化现状及发展趋势[A].2012 绿色橡胶新材料技术与应用论坛[C].济南:中国化工信息中心,2012:164-174.

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

阳谷华泰隆重发布橡胶促进剂 M/NS 清洁生产工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5;X783.3 文献标志码:D

“三废”一直是工业生产中的难题。生产环保产品、崇尚清洁工艺、实现资源循环利用是生产企业的神圣责任与崇高追求。山东阳谷华泰化工股份有限公司历时 3 年,解决了清洁工艺生产促进剂 M 纯度不高、液液萃取收率低、有机溶剂难以全部循环利用三大难题,建成了全球首条万吨级促进剂 M 清洁工艺生产线,并已正常生产。历时 6 年研发,经过上千次试验,攻克了三相混合、催化氧化、安全生产三大工业化难题,开发了氧气氧化法 NS 清洁工艺,建成了世界首条氧气法 NS

生产线。2015 年 3 月 27 日,“万吨级橡胶促进剂 M/氧气氧化法 NS 清洁生产工艺”新闻发布会在上海隆重举行,来自行业协会、地方政府的领导及轮胎企业和媒体的代表共同见证了这一重要时刻。

促进剂 M 是橡胶硫化促进剂中产量最大的品种,目前国内普遍采用的酸碱法生产技术存在精制工艺原料消耗高、环境污染严重等问题:生产 1 t 促进剂 M 产生废水多达 20 t,其中硫酸钠约 600 kg,化学需氧量(COD)在 4 g · L⁻¹ 以上;同时存在废气(主要是硫化氢)和废渣(主要是合成的副产物,占合成物总量的 15%左右)排放问题。促进剂 M 的清洁生产技术也因此成为橡胶助剂行业近几年的技术开发热点和难点。万吨级溶剂

法促进剂 M 清洁生产项目由阳谷华泰与国家橡胶助剂工程技术研究中心共同完成,由阳谷华泰子公司——东营戴瑞克新材料有限公司成功实现产业化。

发布会上,阳谷华泰总经理王文博详细介绍了促进剂 M 和 NS 清洁工艺关键技术及环保效果。促进剂 M 清洁工艺采用溶剂法,用有机溶剂替代了原来的碱溶、酸析等工序。原来生产 1 t 促进剂 M 需要稀碱液、稀硫酸和工艺水共 20 多吨,现变为不使用含水溶剂。不含水,自然就不产生废水,真正达到源头治理的目标。按国内年产 20 万 t 促进剂 M 计算,全行业推广清洁工艺,年可减小废水产生量 400 万 t,减少无机盐(硫酸钠)外排 10 万 t 以上,减少 COD 排放量 800 t,且废渣、废气实现综合利用。该项目攻克了产业化条件下高压高温合成、溶剂萃取、促进剂 M 回收+苯并噻唑提取、尾气回收等系列难题,形成了全封闭的生产工艺路线,达到了年产 1.5 万 t 的产业化规模。通过对溶剂法工艺的进一步改进,解决了溶剂法促进剂 M 纯度不高、无法单独使用的问题。

基于促进剂 M 清洁工艺的开发成功,阳谷华泰在促进剂 NS 清洁生产工艺上也取得了重大突破。据王文博介绍,目前全球促进剂 NS 的生产工艺基本采用次氯酸钠氧化法。美国某知名助剂公司于上世纪 70 年代就发表了氧气法的专利,欧美助剂巨头都曾表示,氧气氧化法符合原子完全反应原理,是促进剂甚至氧化反应的发展方向。但他们至今仍未攻克工业化难题。阳谷华泰开发的氧气氧化法 NS 清洁工艺,每吨促进剂 NS 仅产生 2 t 洗水,相对次氯法废水减少 80%,而且不含盐,容易生化,可实现全部回用,即零排放。年产 5 000 t 氧气氧化法 NS 生产线已投产,所产产品质量与次氯法 NS 相当。青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室按照 GB/T 21840—2008《硫化促进剂 TBBS》对清洁工艺 NS 进行了理化性能检测,并用典型的载重子午线轮胎配方检验应用效果。结果显示:氧气法 NS 比次氯法 NS 具有更低的灰分、更高的初熔点和纯度;焦烧时间、硫化特性等基本相当;硫化胶的各项物理性能均一致,耐热老化性能也基本相当,耐磨性和拉伸强度等氧气法 NS 稍优于次氯法 NS。可以说,

氧气氧化法清洁工艺生产的促进剂 NS 完全可以替代传统次氯法 NS 使用,满足橡胶工业的要求。

“M 和 NS 清洁生产工艺全面推广,年可减少高盐废水排放 480 万 t。使用 1 t 由绿色工艺促进剂 M 生产的氧气法 NS,将为全球节约水资源 23 t。氧气法 NS 清洁工艺在全行业推广后,年可减少高盐废水 30 万 t。”王文博说。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐表示:阳谷华泰攻克废水治理难题,率先在国内开发成功的多效蒸发和生化组合废水处理工艺和清洁生产技术,填补了国内空白;氧气氧化法合成促进剂 NS 清洁化生产技术达到国际先进水平、橡胶促进剂 M 清洁化生产技术达到国内领先水平,将在橡胶助剂乃至是橡胶工业产业链上促进“三废”治理,实现清洁生产。

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会名誉会长许春华表示,坚持绿色环保,全面实现清洁生产,是橡胶助剂行业发展永恒的主题;坚持科技进步,以节能、环保、安全为中心,发展绿色化工,也是橡胶助剂工业不变的方针。她强调,今年 1 月 1 日生效的新环保法和即将发布的“水十条”,对橡胶助剂行业来说非常重要。“新环保法不是棉花棒,而是杀手锏”。橡胶助剂的原材料苯、苯胺、二硫化碳等都是有毒化学品,生产过程中不容懈怠!助剂行业几乎每个产品都需要氧化工艺。促进剂 M 和 NS 清洁工艺定会在行业中起到示范作用。

阳谷华泰成立 20 多年来,始终坚持科技创新,促进企业可持续发展,成为中国橡胶助剂行业骨干、行业技术进步龙头、国家级高新技术企业。2005 年 12 月,橡胶防焦剂 CTP 产能达到万吨级规模,居世界第一;2007 年,经科技部批准,建立了行业高新技术创新平台——国家橡胶助剂工程技术研究中心,联合南京大学等知名高校、科研院所,开展了橡胶助剂领域基础研究、前沿技术研究和社会公益性技术研究,并与山东省科学院、青岛科技大学、山东省化工研究院、聊城大学建立了 4 个合作实验室,以开放服务与人才培养相结合,通过技术合作、研究机构共建、科技兴贸出口创新基地建设、战略产业联盟建设等,建立了开放式创新平台,探索总结具有橡胶助剂行业特色的产学研

合作之路;2010年9月17日,成功在创业板上上市!阳谷华泰产品应用覆盖到轮胎、胶管、胶带等领域,防焦剂、促进剂、加工助剂、预分散体系列产品总产能达12万t,其中橡胶防焦剂CTP连续10年产销量世界第一。

“蓝天白云、绿水青山是民心所向,我们将以此为契机,继续加强在科研领域的投入,持续不断地推出绿色产品、清洁工艺,与客户共同成长。未来会以更加优质、稳定的产品质量让客户安心,用优秀的业绩让投资者放心。永远做有责任感和使命感的优秀公司。”王传华董事长表示。

(本刊编辑部 黄丽萍)

一种低密度高强度导电橡胶组合物

中图分类号:TQ333.1;TQ336.4 文献标志码:D

由青岛承天伟业机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 103483648A,公开日期 2014-01-01)“一种低密度高强度导电橡胶组合物”,涉及的低密度高强度导电橡胶组合物配方为:丁苯橡胶 20~50,炭黑 10~20,导电填料 40~50,石墨 10~15,镀银玻璃粉 10~15,钛酸酯偶联剂 0.001~0.003,抗氧剂 3~8,硬脂酸 3~7,羟基硅油 3~5,促进剂 3~6。该导电橡胶的主要性能指标如下:密度 $1.22 \sim 1.35 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,体积电阻率 $0.02 \sim 0.6 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度 $2.8 \sim 3.6 \text{ MPa}$,拉断伸长率 $160\% \sim 215\%$ 。该导电橡胶的特点是配方合理,成本低廉,耐热和耐油性能好,力学性能优于粉末状填料的导电橡胶。

(本刊编辑部 赵敏)

一种含有改性明矾的橡胶密封圈材料及其制备方法

中图分类号:TQ336.4+2 文献标志码:D

由安徽锐视光电技术有限公司申请的专利(公开号 CN 103497378A,公开日期 2014-01-08)“一种含有改性明矾的橡胶密封圈材料及其制备方法”,涉及的橡胶密封圈材料配方包含氯丁橡胶 CR322、炭黑 N339、促进剂 CZ、氧化铝、交联剂 TAIC、抗氧剂 1010、改性明矾、柠檬酸三丁酯和月桂醇硫酸钠。该产品采用氯丁橡胶 CR322 为

主料,价格低廉,具有很好的耐热、耐油和阻燃性能;改性明矾可以增强橡胶密封圈的内部结合力,有效提高橡胶密封圈的抗拉伸、耐老化、耐磨、耐热、与金属粘合性能和力学性能等。

(本刊编辑部 赵敏)

一种耐刮擦电缆橡胶护套料及其制备方法

中图分类号:TQ336.4+2 文献标志码:D

由芜湖航天特种电缆厂申请的专利(公开号 CN 103524906A,公开日期 2014-01-22)“一种耐刮擦电缆橡胶护套料及其制备方法”,涉及的耐刮擦电缆橡胶护套胶料配方为:氯化聚乙烯橡胶 50~60,氯醚橡胶 20~30,丁苯橡胶 15~25,高耐磨炭黑 N330 20~30,硫酸钡 10~15,水洗陶土 8~12,石英砂 5~10,凡士林 3~6,硬脂酸 1~2,氧化锌 1~2,氧化镁 2~3, C₅ 石油树脂 4~8,芳烃油 4~6,三氧化二锑 5~10,磷酸三苯酯 10~15,甲基丙烯酸缩水甘油酯 5~10。该护套胶料耐磨和耐刮擦性能优异,在施工和使用过程中表面不容易产生擦痕和破裂,同时具有优良的强度和阻燃性能,经久耐用,低烟环保。

(本刊编辑部 赵敏)

橡胶低温净化机

中图分类号:TQ330.4+2 文献标志码:D

由山东丰源轮胎制造股份有限公司申请的专利(公开号 CN 104015271A,公开日期 2014-09-03)“橡胶低温净化机”,涉及的橡胶低温净化机的喂料外壳内安装有带减速电动机的上喂料辊筒和下喂料辊筒。上喂料辊筒和下喂料辊筒之间设计有间隙。喂料外壳的左端固定连接有齿轮座。齿轮座分为上齿轮座和下齿轮座。上下齿轮座相对固定连接,且上下齿轮座内分别设计有上下齿轮腔。上齿轮腔内安装有上齿轮,下齿轮腔内安装有下列齿轮。齿轮座的左部设有出料槽,出料槽与上下齿轮腔相对应。齿轮座左侧固定连接机头外壳前部,机头外壳前部的左端铰接机头外壳后部。机头外壳前部和后部内设有滤网座。机头外壳后部的左端装有挡胶块和剖切刀。

(本刊编辑部 赵敏)