

# 橡胶加工助剂的研究和应用进展

李玉芳, 李明

(北京江宁化工技术研究所, 北京 100076)

**摘要:**介绍增黏剂、增塑剂、润滑剂、均匀剂、分散剂、隔离剂、脱模剂等橡胶加工助剂的研究和应用进展。高效、环保、多功能、低用量橡胶加工助剂的开发和应用是橡胶加工助剂的发展方向。

**关键词:**橡胶加工助剂;增黏剂;增塑剂;润滑剂;分散剂;均匀剂;隔离剂;脱模剂

橡胶加工助剂是用于改善胶料加工性能,包括混炼、压延、挤出、成型、硫化等性能的物质。它具有降低橡胶加工能源、提高生产效率和产品质量的特点。全球橡胶加工助剂产量仅占橡胶助剂产量的10%左右,但由于其功能独特,一直受到关注。随着橡胶工业的发展,对胶料工艺性能要求越来越高,因此大力发展橡胶加工助剂就显得尤为重要。本文介绍常用橡胶加工助剂的研究和应用情况。

## 1 增黏剂

增黏剂是一种用于改善橡胶自黏性的加工助剂,其相对分子质量大,一般为200~1500;具有刚性分子结构;呈热塑性;形态多样,包括从室液态到熔点高达190℃的脆硬固态;易溶于脂肪烃、芳香烃以及多数有机溶剂。

作为橡胶增黏的专用助剂,增黏剂与橡胶具有良好的相容性、湿润性和成型黏性。近年来,其品种已经从原来的以松香及其衍生物发展到合成树脂(包括沥青、古马隆树脂、萜烯树脂、改性二甲苯树脂、石油树脂、烷基酚醛树脂)及其改性产品等,其中烷基酚醛树脂胶料的黏性及黏性保持率可以达到其它增黏剂胶料的2~3倍。

德国巴斯夫(BASF)公司开发的由对叔丁基苯酚与乙炔在高压下催化聚合制得的叔丁酚乙炔树脂(商品名为Koresin)是一种性能优异的长效

增黏剂,有“超级增黏树脂”之称,是目前世界上应用广泛的增黏剂之一,在子午线轮胎、胶带、胶辊等制品中应用效果良好。目前,我国应用普遍的增黏剂是辛基酚醛树脂203、叔丁酚醛树脂204及其改性产品等,其中改性叔丁酚醛树脂HY-2006具有良好的黏合性能和耐湿热性能,可用于替代Koresin树脂。增黏树脂HY-209是专为三元乙丙橡胶开发的一种增黏剂。

## 2 增塑剂

增塑剂是用来改善聚合物加工性能,提高其柔性或拉伸性能的一种加工助剂。按作用机理,增塑剂分为物理增塑剂和化学增塑剂两大类,物理增塑剂又称为软化剂,化学增塑剂又称为塑解剂。

化学增塑剂在橡胶塑炼时加入,通过化学反应起增塑作用,不仅具有改善橡胶塑炼效果、缩短塑炼时间、节约能源的作用,而且具有用量小、增塑能力强、对制品性能无影响等优点。化学增塑剂的塑解机理是:在塑炼温度下分解成游离基,快速断裂橡胶分子链,引发橡胶分子形成游离基,加速自动氧化降解。

我国多年来主要采用五氯硫酚塑解剂(朗盛公司产品商品名为Renacit5,国产产品商品名R1,12-II,12-V和SJ-103等)以及五氯硫酚锌盐塑解剂(朗盛公司产品商品名为Renacit4和5,国

产品商品名为 R2, R3, R4 等)。使用这种塑解剂能够增大橡胶的塑性值和提高塑炼效率,可缩短塑炼时间 1/3 左右,且可以节约能源。

但五氯硫酚塑解剂有毒,国际上纷纷采用新的塑解剂来取代它。国外取代五氯硫酚塑解剂的主要产品是朗盛公司的塑解剂 Renacit11[2, 2'-二苯甲酰二苯基二硫化物(DBD)]和 Renacit11/WG(由 DBD 与活性剂和石蜡混合而成),均适用于开炼和密炼工艺以及添加或不添加炭黑的胶料。湖北武汉径河化工有限公司生产的塑解剂 P-22 和 A-86 属于该类产品,其无毒,无污染,不喷霜,塑解效果好,但价格相对较高。

杭州中德化学工业有限公司生产的环保型塑解剂 ZD-4 是一种无毒的有机金属络合物与有机酸锌皂的复合物,集化学增塑剂和物理增塑剂于一体,既可以快速降低橡胶的门尼黏度,同时又具有锌皂类物理增塑剂“润滑”分子链、改善胶料工艺性能和物理性能的作用。塑解剂 ZD-4 还可以促进炭黑和配合剂分散,提高胶料物理性能,同时改善胶料的抗硫化返原性能,提高生产效率,降低能耗<sup>[1]</sup>。山东阳谷华泰化工有限公司生产的塑解剂 HTA 与 ZD-4 相似,是一种化学活性剂与有机酸锌皂的复合物,既有化学增塑作用又有物理增塑作用,在橡胶塑炼过程中,可改进塑炼效果,缩短塑炼时间,降低塑炼能耗,在橡胶达到相同门尼黏度值的情况下,分子链破坏(断链)减少,使橡胶的物理性能保持率较高。

宜兴卡欧化工有限公司生产的塑解剂 AT-S 是新型高效的橡胶塑解剂,无毒、无臭,对胶料的硫化速度、物理性能无不良影响。该塑解剂在橡胶塑炼过程中,通过与氧形成松散的络合结构,起到促进橡胶塑解的作用,可以显著提高橡胶的塑解速度,缩短塑炼时间,降低塑炼能耗,极大提高塑炼效率。杭州中德化学工业有限公司生产的环保型塑解剂 ZD-8 与 AT-S 相似,是无毒、无污染的有机络合物塑解剂,对高温或低温条件下塑炼的橡胶都具有良好的增塑效果。

物理增塑剂是橡胶加工过程中使用的一种旨在改善橡胶加工性能的助剂,它的加入可以降低胶料黏度、提高塑性,并能够提高炭黑和其他配合

剂的分散性,改善胶料的物理性能。不饱和脂肪酸或饱和脂肪酸、脂肪酸酯及其锌皂是目前应用广泛的物理增塑剂。作用机理是增塑剂分子插入到聚合物分子链之间,削弱了聚合物分子链之间的作用力,提高了聚合物分子链的移动性,降低了聚合物分子链的结晶度,从而提高聚合物的塑性。德国的增塑剂 A50P 和 A60 系列产品以及我国的增塑剂 A, B, Z210 和 Z300 都是性能优异的物理增塑剂。朗盛公司开发的活性聚氨酯增塑剂 DesmocapXP2540,黏度为 65 Pa·s(23℃),主要用作胶固化环氧树脂的永久性增塑剂。朗盛公司还开发了一种新型低黏度邻苯甲酸酯类增塑剂,主要用于天然橡胶和聚氯乙烯,具有低迁移性的特点。山西省化工研究院推出的具有多功能的抗返原增塑剂 A256 能明显降低胶料的门尼黏度,缩短混炼周期,并赋予胶料良好的抗硫化返原性,提高制品的耐热氧稳定性,也能提高帘线和橡胶的黏合性能。北京橡胶工业研究设计院开发的增塑剂 Z2210E 熔点低,易分散,适合于开炼工艺。

增塑用芳烃油因为价格低廉、使用效果较好被广泛应用于轮胎制造业中,但是随着环保法规(尤其是欧洲针对轮胎用增塑剂的环保法规)日益严格,芳烃油的使用和供应受到越来越多的限制,具有相同相容性同时对环境友好的环烷烃油(NAP)和环保芳烃油成为其替代品之一,正日益受到关注。研究表明,芳烃油之所以易于在天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)等极性较强的橡胶中使用在于芳香烃具有很高的极性。环烷烃结构的极性虽然比芳香烃略低,但比链烷烃结构的极性高很多,NAP 可以作 NR、SBR、异戊二烯橡胶(IR)以及聚丁二烯橡胶(BR)等的增塑剂。另外还发现,经过深度加氢处理的 NAP 可取代链烷烃油(石蜡基油)用作乙丙橡胶、丁基橡胶(IIR)等非极性橡胶的增塑剂。

世界最大的 NAP 生产和供应商尼纳斯石油公司通过控制 NAP 加氢工艺,可以生产出针对不同极性橡胶的增塑剂产品。目前,尼纳斯有 Nytex, Nyflex 和 NyflexB 三个系列 NAP 产品。这些产品经过加氢处理,可以满足欧洲环保要求<sup>[2]</sup>。

### 3 润滑剂

润滑剂通常是一类相对分子质量较低的化合物,其表面张力小,加入橡胶后通过降低橡胶分子间的作用力使粉末状配合剂与橡胶良好浸润,从而改善胶料在加压下的流动性,以提高胶料的挤出、注射工艺性能和操作效率,提高半成品质量,改进半成品装模效果,同时提高成品脱模性。此外,润滑剂还可以改善胶料在开炼机上的操作性。

目前常用的润滑剂有脂肪酸金属盐类(脂肪酸钙、脂肪酸锌、脂肪酸钠、脂肪酸钡)、脂肪酸酰胺(油酰胺、芥酸酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酰胺)、硬脂醇、硬脂酸、烃类(石蜡、氟油、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡及氧化聚乙烯蜡等)。

### 4 均匀剂

2种或2种以上橡胶并用可以达到性能互补。但不同胶种结构和性能相差较大时,并用体系混合均匀程度低,不能达到预期的并用效果。并用胶混合不均匀的主要原因为:(1)橡胶是高分子材料,其分子体积庞大,因此黏度也大,流动性差,不利于彼此间共混,这是并用胶混合不均匀的本质原因;(2)不同胶种结构和性能,包括相对分子质量及其分布、溶解度参数以及极性 etc 相差较大。均匀剂是用来提高并用胶混合均匀性的加工助剂,是由不同极性低分子树脂组成的混合物,与各种橡胶都具有良好的相容性。根据聚合物的共混理论,均匀剂中不同组分能充分渗透到不同极性、不同黏度的橡胶分子中,调整其聚集态结构,降低橡胶间的界面张力,使不同橡胶之间的扩散作用增大,从而达到不同橡胶良好共混的目的。在不影响胶料硫化特性和物理性能的前提下,均匀剂除了能改善橡胶的共混性能和稳定相态结构外,还具有增塑、增黏和润滑功能,能提高并用胶的加工性能,降低能耗,同时还能有效提高轮胎内衬层胶的气密性。均匀剂是一类非常有效的加工助剂<sup>[3]</sup>。

在国外,均匀剂应用的历史可追溯到20世纪70年代,甚至更早。主要产品有美国 Struktol公司和德国 Schill-Seilacher公司的均匀剂40MS,60NS,M40,HP55,TH10A以及德国 DOG公司

的H501B等。德国 Schill-Seilacher公司的均匀剂40MS是脂肪烃和芳香烃的混合物,呈黑色或深色,特别适合于子午线轮胎;均匀剂60NS是脂肪烃与树脂的混合物,呈浅色。均匀剂M40是脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物,兼具分散功能。均匀剂在国内的应用始于20世纪90年代,使用历史短,应用面也相对狭小,目前轮胎行业使用较多,且以进口产品为主。国内均匀剂的开发从最近几年才开始。郑州金山企业集团开发的均匀剂A-78由不饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸混合物的锌盐与高级脂肪醇混合制成,为淡黄色或米白色片状物,理化性能为:石蜡烃含量36%~50%,灰分含量小于1.5%,氧化锌含量10.5%~15%,熔点98~108℃<sup>[4]</sup>。

### 5 分散剂

分散剂能够促进粉类助剂在橡胶中的分散。分散剂多为脂肪酸酯聚合物及其与金属皂类的混合物。其分子链同时具有亲油性和亲水性2种基团,可吸附于固体颗粒表面,使凝聚的固体颗粒表面易于湿润或在固体颗粒表面形成吸附层,使固体颗粒表面的电荷增加,增大形成立体位阻颗粒的反作用,从而达到均匀分散的效果。分散剂除可以促进粉料分散,防止胶料黏辊、减少焦烧和缩短加工时间外,同时还具有增塑作用,有利于提高胶料的流动性。

国外主要的分散剂生产商为德国 Kettliz公司和 Schill-Seilacher公司,Kettliz公司生产的分散剂FL和 Schill-Seilacher公司生产的分散剂WB212极负盛名。国内主要的分散剂产品有胶易素T-78和胶富丽B-52(青岛昂记橡塑科技有限公司产品),其中胶易素T-78适用于轮胎及黑色橡胶制品;胶富丽B-52适用于浅色制品,能明显提高胶料的分散性及缩短混炼时间。胶易素FS-200是脂肪酸酯与金属皂的混合物,其性能与分散剂FL类似。胶易素FS-12能明显缩短胶料混炼时间,促进各组分均匀分散。胶易素T-78和FS-7等是合成界面活性剂的金属皂基混合物,能提高炭黑和配合剂在胶料中的分散性及胶料的流动性,改善胶料的加工性能,减少胶料喷霜现象。

## 6 隔离剂

在橡胶制品生产过程中,由于自黏性,胶料在加工和运输过程中会相互黏连,造成其加工和运输困难。因此,在加工过程中,混炼胶片应该涂上一层隔离剂,以防止相互黏连。

隔离剂与橡胶的溶解度参数要有较大差异,也就是利用隔离剂与橡胶相容性差的特点,在胶片之间形成一隔离层,阻挡或减少胶片之间的黏连,从而达到隔离的效果。

目前,国内外常用的隔离剂有固体、液体和膏体3种形态。其中固体隔离剂主要有精石粉、重质碳酸钙及其类似材料、金属皂类(如硬脂酸锌、硬脂酸钙和硬脂酸镁等)等;液体隔离剂主要有皂类、各种表面活性剂和去垢剂;膏体隔离剂主要为滑石粉、重质碳酸钙、白炭黑和金属皂(如硬脂酸锌、硬脂酸钙和硬脂酸镁等)的分散体。

## 7 脱模剂

脱模剂是用于高分子聚合物成型领域的一类加工助剂,其主要功能是协助橡胶制品脱模,避免脱模操作困难对橡胶制品造成损伤。脱模剂的隔离效果取决于其表面性质,其显著特点是临界表面张力小,很难被液体润湿。脱模剂一般分为外用型和内用型2种。

传统的脱模剂一般为外用型,即涂敷在模腔表面,产品主要有滑石粉、云母粉、皂类、石蜡、聚四氟乙烯及硅油等,它们都有一定的脱模效果,但存在易形成模垢、对模具有腐蚀作用、价格较高等缺点。其中,氟、硅脱模剂因脱模效果好、适合的材料多,成为近年来发展较快的品种。

内脱模剂一般都以配合剂的形式加入胶料中,在胶料硫化时部分迁移到表面,形成薄隔离层。这种隔离层不会脱落下来形成模垢,这对模具保养和模压成型操作有利。另外,内脱模剂还有助于胶料流动,降低分子内摩擦引起的生热。目前应用较为普遍的内脱模剂主要有脂肪酸盐、阳离子型表面活性剂、金属皂基混合物以及低相对分子质量聚乙烯等。

## 8 含锌助剂及其替代品

在橡胶加工过程中锌皂类加工助剂使用

普遍,其主要作用是有助于填料分散,降低混炼胶门尼黏度,缩短混炼时间,降低混炼能耗,改善胶料加工性能和物理性能。Schill-Seiacher公司开出替代普通锌皂加工助剂的无锌加工助剂Struktol VP1407。用于炭黑填充的NR/SBR并用胶时,无锌加工助剂Struktol A50P与传统锌皂类加工助剂一样,具有降低混炼胶门尼黏度和提高挤出性能(可以增大挤出量20%)的特点。这2种加工助剂在绿色轮胎SSBR/BR白炭黑体系胶料中使用,胶料的门尼黏度、混炼能耗、排胶温度、挤出性能基本相同,但新型无锌加工助剂Struktol VP1407的胶料硫化起步快,300%定伸应力高,拉断伸长率和撕裂强度低。另外,新型无锌加工助剂Struktol VP1407胶料的生热大大降低。因此,新型无锌加工助剂Struktol VP1407特别适用于胎面胶。莱茵化学有限公司生产的新型加工助剂莱茵散GE1837和GE1872是2种不含锌的加工助剂,可取代含锌类加工助剂,特别适合于白炭黑含量高的SSBR/BR胎面胶,可有效地降低胶料的门尼黏度,并赋予胶料良好的动态力学性能。莱茵散Aflux43是一种专门用于NR/SBR/BR炭黑胶料的无锌加工助剂,可替代传统含锌加工助剂,改善胶料的加工稳定性,并可降低生产成本<sup>[5]</sup>。

## 9 间苯二酚黏合剂

间苯二酚在低温混炼时难于分散,高温混炼时易于升华,散发有毒烟雾,一方面污染环境,对操作人员健康造成危害;另一方面易导致胶料喷霜,降低胶料黏性,对最终产品质量造成不良影响。为此,现在多用间苯二酚给予体替代间苯二酚单体,以提高胶料黏合性能的同时,避免间苯二酚分散困难和升华产生烟雾的问题。预缩合黏合剂的间苯二酚单体含量明显较低,其可以解决间苯二酚产生烟雾问题,改善间苯二酚分散性,但吸湿性强,即在存储过程中容易发黏、结块,易将水分带入胶料,影响胶料物理性能和黏合性能,且吸湿后的团块不易分散。为此,国内外相继开发出酚醛改性树脂,在进一步提高黏合剂分散性和黏合性能的同时,解决吸湿结团现象。酚醛改性树脂的主要品种有美国Indspec公司的

黏合树脂 B-20-S、美国氰特公司的黏合剂 Alnovol® PN759、日本住友化学公司的黏合剂 Sumikanol 620、我国江苏国立化工科技有限公司的黏合剂 GLR-20 等,这些产品已经在轮胎生产中应用。改性酚醛树脂的优点是甲醛和间苯二酚单体含量低,胶料混炼过程中无发烟现象,树脂与橡胶相容性提高,分散效果好,吸湿性下降,贮存周期大大延长,胶料黏合性能进一步提高。

在我国,轮胎企业使用较多的是预分散间苯二酚母粒,如间苯二酚 80,即间苯二酚预分散体。该预分散体一般使用高聚物作分散载体,也有用硬脂酸作为分散载体。预分散间苯二酚母粒在胶料一段混炼或终炼时加入,可明显减少间苯二酚产生烟雾和喷霜的现象,同时可以有效提高间苯二酚的分散性,提高胶料黏合性能。但是间苯二酚预分散体不能从根本上解决间苯二酚高温升华问题。与传统间苯二酚相比,浙江宁波硫华聚合有限公司的黏合增进剂 R-80GSF200(预分散间苯二酚母粒)具有以下优点:(1)母粒不会产生粉尘飞扬,特别是在炼胶时不会产生刺激性烟雾,有利于改善工作环境和保护操作人员健康;(2)用橡胶作载体预分散,有效地保证了间苯二酚的活性,减少了间苯二酚被空气氧化的可能性;(3)母

粒室温下不结团,使配料方便,准确;(4)改善间苯二酚在胶料中的分散质量,较低混炼温度如 50℃ 下胶料具有较低门尼黏度;(5)造粒时过滤,不含杂质,用于挤出工艺的胶料不会堵塞挤出机滤网;(6)与各种橡胶相容性好。

## 10 结语

随着橡胶工业的不断发展,需要更多高效、环保、多功能、低用量的橡胶加工助剂。今后除继续改进现有橡胶加工助剂产品的生产工艺、提高性价比外,还应该加快新型橡胶加工助剂的开发和应用推广,促使我国橡胶工业的健康发展。

## 参考文献:

- [1] 吴苡仁,姜梅芳,黄昌会. 环保型化学塑解剂的研发与应用特性[J]. 轮胎工业,2007,27(9):549-551.
- [2] 薛小栋. 环烷基油——一种理想的橡胶增塑剂[J]. 世界橡胶工业,2007,34(3):14-16.
- [3] 赵光贤. 橡胶工业中使用的均匀剂[J]. 世界橡胶工业,2009,36(1):4-7.
- [4] 君 轩. 均匀剂[J]. 世界橡胶工业,2008,35(3):44.
- [5] 赵冬梅. 轮胎生产中的环保型原材料[J]. 轮胎工业,2009,29(8):455-459.

## 行业动态

### 《橡胶制品工业污染物排放标准》实施

由环保部发布的《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632—2011)于 2012 年 1 月 1 日起正式实施。该标准为首次发布。

标准规定了橡胶制品工业企业或生产设施水污染物和大气污染物的排放限值、监测和监控要求,以及标准实施与监督等相关规定。

标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。标准适用于现有橡胶制品生产企业或生产设施的水污染物和大气污染物排放管理,以及橡胶制品工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水

污染物和大气污染物排放管理。橡胶制品工业企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准,产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

本标准自实施之日起,橡胶制品工业企业水和大气污染物排放控制按本标准的规定执行,不再执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)和《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中的相关规定。

该标准是为贯彻国家有关法律、法规,保护环境,防治污染,促进橡胶制品工业生产工艺和污染治理技术的进步而制定的。

周永源