

橡胶助剂在合成橡胶中的应用概况

王京通, 张新军*

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 介绍硫化剂、促进剂和活性剂等硫化体系助剂, 抗氧化剂、物理防老剂和化学防老剂等防护体系助剂, 增粘剂、增塑剂、均匀剂和分散剂等加工助剂的特点及其在合成橡胶中的应用概况。合成橡胶用橡胶助剂应向环保、高效、多功能、低成本方向发展。

关键词: 橡胶助剂; 合成橡胶; 硫化体系助剂; 防护体系助剂; 加工助剂

硫化体系助剂、防护体系助剂、加工助剂在合成橡胶配方中具有重要的作用, 是影响橡胶制品性能的主要因素。本文主要介绍这几类橡胶助剂在合成橡胶中的应用概况。

1 硫化体系助剂

硫化体系助剂主要由硫化剂、促进剂和活性剂组成, 其用量占生胶用量的10%左右^[1]。根据合成橡胶的饱和度, 可采用硫黄、金属氧化物、过氧化物和胺类化合物等多种硫化体系。

1.1 硫化剂

根据胶种和橡胶制品性能要求的不同, 可采用硫黄、过氧化物、醌肟、树脂、金属氧化物等不同的硫化体系。其中, 硫黄硫化体系又分为普通硫化体系、有效硫化体系和半有效硫化体系等。硫黄硫化体系在通用合成橡胶和半通用合成橡胶中使用较多, 金属氧化物硫化体系主要用于氯丁橡胶(CR), 醌肟和树脂硫化体系主要用于丁基橡胶(IIR), 过氧化物和树脂硫化体系主要用于乙丙橡胶(EPR)、天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)。特种橡胶[如聚硫橡胶(LP)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、氯化聚乙烯橡胶(CM)、氟橡胶(FKM)、硅橡胶(MVQ)、氟硅橡胶(FVMQ)等]基本都属于饱和橡胶, 不含双键, 硫黄对其不起交联作用, 所以需要采用非硫黄硫化

体系, 如金属氧化物、过氧化物、有机胺盐硫化体系等。近年来丙烯酸酯橡胶(ACM)已基本采用硫黄硫化体系。

(1) 硫黄。普通粉末硫黄是橡胶工业最常用的硫化剂。随着子午线轮胎和彩色橡胶制品的发展, 不喷霜、不影响粘合性能和产品外观的不溶性硫黄(IS)应用广泛。IS大部分用于NR轮胎胶料中, 具有提高胶料-骨架材料粘合性能、避免喷霜、延长胶料存放时间的作用, IS在顺丁橡胶(BR)轮胎胶料中也有少量应用。

(2) 过氧化物^[2]。除IIR和卤化丁基橡胶(XIIR)之外, 其余橡胶尤其是MVQ、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、CM、CR和热塑性弹性体等几乎都可以用过氧化物硫化。过氧化物硫化胶料的交联键是C—C键, 其键能比硫黄硫化胶料的单硫键、双硫键和多硫键键能大, 因此过氧化物硫化胶料的耐热氧化性能优异、压缩永久变形小、不易喷霜、无硫化返原现象, 但其拉伸性能、应变性能和耐疲劳性能较差。

(3) 树脂。为提高胶料的耐热性能和耐老化性能, 许多胶种(IIR, NR, SBR和NBR等)已广泛使用树脂(如烷基酚醛树脂等)作为交联剂。树脂硫化的IIR胶料耐热性能好, 压缩永久变形小, 已成为制造硫化胶囊最主要的胶料。树脂作为IIR的硫化剂, 硫化速度慢, 且硫化温度高。酚醛树脂硫

* 通讯联系人

化体系也常用于EPDM/PP等橡塑共混材料的制备。

(4) 金属氧化物。CR, CM和XIIR等含卤素或含羧基的橡胶需采用金属氧化物作为硫化剂。常见的金属氧化物为氧化锌和氧化镁,以活性氧化锌和轻质氧化镁为最佳。

(5) 硫黄给予体。硫黄给予体是在橡胶硫化过程中能分解出硫黄的硫化剂。其胶料的特点是耐热性能比硫黄胶料好,同时耐压缩变形性能优异,且抗焦烧性能好,不易喷霜。但因大多硫黄给予体有毒性而被列入限制使用的行列,如含吗啉基的硫化剂DTDM和TMTD。

(6) 胺类化合物。FKM和ACM常使用胺类化合物作为硫化剂,主要有亚甲基胺类、苯胺类化合物等。

1.2 促进剂

促进剂主要包括噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、胍类和二硫化氨基甲酸盐类。随着环保意识的不断深化和提高,多种促进剂由于有毒、污染性,已成为限制使用的对象。

次磺酰胺类促进剂的替代品种主要为促进剂TBBS(NS), TBSI, CBBS和CBS(CZ)等;秋兰姆类促进剂的替代品种主要为促进剂TBzTD等;二硫代氨基甲酸盐类促进剂的替代品种主要为促进剂ZBEC(DBZ)等;促进剂DTDM及OTOS的替代品种主要为Duralink HTS和Perkalink-900等。

目前我国常用的促进剂品种为促进剂CBS和TBBS,二者用量占我国促进剂总用量的36%以上;促进剂MBT, MBTS(DM), CBS和TBBS这4种促进剂的用量占我国促进剂总用量的70%以上。

促进剂TBzTD焦烧时间长,加工安全性好,可替代促进剂TMTD和TETD等秋兰姆类促进剂。促进剂TBSI在胶料中具有延长焦烧时间和减慢硫化速度的特点,可以明显提高NR的抗硫化返原性能。促进剂ZBEC可以作为NR、SBR、EPDM、天然胶乳和合成胶乳的主促进剂或助促进剂,具有很好的耐焦烧性能。二苯胍类促进剂DPG(D)主要用作天然橡胶和合成橡胶的促进剂,在高白炭黑填充的胶料中添加促进剂DPG,可以明显降低混炼胶的门尼粘度,还可以提高硫化速度。

1.3 活性剂

活性剂是提高促进剂活性,促进硫化反应的硫化体系助剂,故又称为促进剂或硫化促进剂。活性剂多由金属氧化物与脂肪酸组成,最典型的为间接法氧化锌(3~5份)与硬脂酸(1~2份)组合。橡胶制品在生产、使用和回收等环节中过量释放氧化锌,可能会对环境和人体健康,尤其是对锌较为敏感的水生动植物造成不良影响。目前大力发展低锌或者无锌硫化活性剂(如有机锌、氧化锌复配母粒、氧化钙和氧化镁等)部分替代氧化锌。研究表明,有机锌与核壳结构氧化锌都能起硫化活性剂作用,但其胶料的抗硫化返原性能与物理性能都不及间接法氧化锌胶料。

2 防护体系助剂

胶料在使用过程中容易发生老化,需要加入防护体系延缓老化,避免性能快速下降。物理防老剂一般为光屏蔽剂或者蜡,化学防老剂包括胺类、酚类、酯类等化合物。合成橡胶在合成过程中要加入少量抗氧剂,而在后加工过程中要加入大量的防老剂。

2.1 合成橡胶用抗氧剂

合成橡胶在合成过程加入的抗氧剂要根据合成工艺以及产品颜色来选择。溶聚橡胶需要选择易溶于橡胶合成所用溶剂的抗氧剂,乳聚橡胶则要选择能与橡胶合成所用的乳化剂形成稳定乳液的抗氧剂,此外根据产品的颜色选择污染型或非污染型的抗氧剂。聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯热塑性弹性体、异戊橡胶(IR)等溶聚橡胶以前多采用抗氧剂BHT(264),有时并用亚磷酸酯类抗氧剂TNP(TNPP)。抗氧剂TNP容易水解,因生成的壬基酚影响生物的生殖健康而被禁止使用。抗氧剂BHT相对分子质量较小,容易挥发,国外研究认为其较多的挥发物对环境有害,因此目前多采用其他酚类抗氧剂进行替代,较为常见的有抗氧剂1076和1520,或并用辅助抗氧剂以产生协同效应。浅色乳聚橡胶多采用酚类抗氧剂苯乙烯化苯酚,深色橡胶多采用污染型胺类抗氧剂。合成橡胶抗氧剂正向环保、大相对分子质量、复配和多功能方向发展。可

以通过DSC法检测生胶的氧化诱导期或者氧化诱导温度,也可以通过耐热氧化性能来考察抗氧剂的性能。浅色橡胶制品还需要考察耐热氧化性能和耐黄变性能。

2.2 防老剂

2.2.1 物理防老剂

合成橡胶胶料多采用石蜡作为耐臭氧和耐天候老化的物理防老剂。橡胶硫化时溶于其中的石蜡冷却后逐渐迁移到橡胶表面,形成一层致密而柔韧的蜡膜,从而隔离空气中的臭氧,起到防护作用。与普通防护蜡相比,改性防护蜡分子结构中拥有多种官能团(如羧基、羟基等)。改性防护蜡的防护能力比普通防护蜡高1.5~3倍。使用改性防护蜡可以减小抗臭氧剂用量。

2.2.2 化学防老剂

在合成橡胶加工过程中应用的防老剂主要是胺类和喹啉类防老剂。常见品种是防老剂4020, 4010NA和RD。这3种防老剂用量占目前我国防老剂用量的80%以上。

萘胺类防老剂有很多,如苯基- α -萘胺(防老剂A)、1-苯基- β -萘胺(防老剂D)。但由于其存在毒性和致癌性问题,各国从20世纪70年代开始大幅压缩其产量直到目前禁用。

我国防老剂RD已经成为子午线轮胎胶料的主要防老剂之一,产品中的有效成分为2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的二、三、四聚体,特别是二聚体防老化性能极好,因此应尽量提高二聚体的含量。防老剂RD耐热氧化性能卓越,对铜等金属离子有较强的抑制作用,但耐臭氧和耐屈挠性能较差,需与防老剂AW或对苯二胺类防老剂(防老剂4020)等配合使用。防老剂AW可以防止橡胶制品由臭氧引起的龟裂,特别适用于动态条件下使用的橡胶制品胶料,与防老剂H, D和4010等配合使用,可增强其效能。

对苯二胺类防老剂根据对苯二胺所连基团分为二烷基对苯二胺类、二芳基对苯二胺类和烷基芳基对苯二胺类。二烷基对苯二胺类防老剂主要品种有防老剂4030和288等。防老剂4030易分散,在橡胶中溶解度较大,用量大时无喷霜问题,对混炼胶有加

速硫化和缩短焦烧时间的作用;对静态臭氧老化防护效果极佳,明显优于耐臭氧老化性能优异的防老剂4010NA和4020,特别适用于长期处于静态条件下的电线电缆、胶管、胶带等室外用橡胶制品胶料。

烷基芳基对苯二胺类防老剂的主要品种有防老剂4010, 4010NA, 4020和H等。防老剂4020是目前轮胎胶料用量最大的防老剂品种,对臭氧老化和屈挠龟裂老化有优良的防护效果,对热氧化和天候老化也有较好的防护作用,且对变价金属有钝化作用,适用于NR, BR, SBR, NBR和CR,与石蜡(尤其是具有支链的混合蜡或微晶蜡)并用,能增强静态防护效果。与防老剂4010NA相比,防老剂4020耐水抽提性能较好,可以达到长效防护的效果。

二芳基对苯二胺类防老剂主要品种有防老剂3100和H等。防老剂3100的特点是不喷出、对皮肤无刺激,对轮胎和其它橡胶制品的臭氧、氧和屈挠疲劳老化有很好的防护效果,特别适用于使用条件苛刻的载重轮胎和越野轮胎胶料,也是CR的特效抗臭氧剂。防老剂3100分子结构两边的苯环上引进了1个或2个增容基团,故其在橡胶中的溶解度增大,可以增大在胶料中的用量,还能彻底消除应用防老剂4010NA和4020胶料变红的缺陷,对铜、锰等有害金属的防护甚佳;缺点是胶料受光变成黑褐色,同时污染严重,故其仅适用于深色制品胶料。

近年来橡胶防老剂新品种开发与应用较少,而且随着环保要求越来越严格,防老剂逐渐向高性能化和环保化方向发展,橡胶防老剂品种逐渐趋于集中,未来用量最大的品种仍为防老剂RD和4020。

3 加工助剂

橡胶加工助剂对于胶料只起物理作用,而不引起化学反应。

3.1 增粘剂

增粘剂是用于增加橡胶自粘性的加工助剂。橡胶自粘性会影响胶料的包辊性,从而影响配合剂的分散、胶料的强度及挤出工序连续性和起气泡性。适当的粘度还有利于提高胶料的挺性。

我国常用的增粘剂主要有辛基酚醛树脂(203树脂)、叔丁基酚醛树脂(204树脂)和对叔丁基

酚乙炔树脂 (Koresin树脂) 等。改性叔丁基酚醛树脂 (HY-2006树脂) 是基于204树脂的一种改性产品, 具有更好的粘合性能和耐湿热老化性能, 可替代Koresin树脂。饱和橡胶增粘树脂HY-209 是专为EPDM开发的增粘剂。

3.2 增塑剂

增塑剂是可以改善高聚物加工性能, 提高其柔韧性或拉伸性能的加工助剂。按其作用机理可分为物理增塑剂和化学增塑剂两大类。习惯上把物理增塑剂称作软化剂, 化学增塑剂称作塑解剂。合成橡胶主要用的是物理增塑剂。子午线轮胎大量生产后, 增塑剂A在国内得到了广泛应用。它可均匀地溶于橡胶, 使填料快速混入, 缩短胶料混炼时间, 增塑作用明显。

石油系操作油是另外一种在橡胶加工中普遍使用的物理增塑剂。高芳烃油因为其中的多环芳烃存在致癌风险而被欧盟禁止使用。

3.3 均匀剂

均匀剂的主要功能是解决不同极性和不同粘度聚合物的共混问题。均匀剂多用于气密层和硫化胶囊中, 随着子午线轮胎结构的改进, 溴化丁基橡胶 (BIIR) 的用量将越来越大, 这为胶料加工增加了很多困难, 如硫化胶和未硫化胶的粘合力小、压延工序中产生夹气现象等。目前用在气密层胶中主要使用进口均匀剂TNB88, UB4000和40MSF。用均匀剂40MS (F) 全部或部分取代操作油可提高胶料的加工安全性能、耐屈挠性能、粘合性能和耐热老化性能。在胎面胶中使用均匀剂能起到润滑作用, 降低胶料门尼粘度, 提高成品轮胎耐磨性能; 提高

胶料挤出速度、降低挤出温度, 减少挤出胎面破边和气孔, 降低加工成本。

3.4 分散剂

分散剂的主要功能是改善胶料中炭黑与其它配合剂的分散状况。分散剂在橡胶混炼过程中一般起内润滑作用, 可以减少橡胶大分子链间的内磨擦, 降低混炼胶粘度, 促进炭黑及其它配合剂的分散, 改善胶料的均一性和加工性能, 使混炼时间和能耗下降, 加快填料的分散。随着轮胎工业的不断发展, 合成橡胶用量逐渐增大, 炭黑用量有所增大, 这些因素都给胶料加工带来不便, 因此分散剂的应用成为必然。具有分散效果的物质有脂肪酸、金属脂肪酸盐、脂肪酸酯、脂肪酸和高分子脂肪酸酯的缩合产品及其与金属皂类的混合物。

4 结语

随着橡胶工业的发展, 合成橡胶用量逐年提高。近年来我国橡胶助剂在开发和应用方面取得了长足的进步, 但还存在很多不足。橡胶助剂必须向环保、高效、多功能、低成本方向发展, 橡胶助剂生产企业应加强其在合成橡胶中的应用研究, 跟上橡胶工业快速发展的步伐。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶配方硫化体系的优化设计[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40 (8): 1-8.
- [2] 杨雪梅, 陈福林. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (3): 79-85.

Application of Rubber Additives in Synthetic Rubber

Wang Jingtong, Zhang Xinjun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In this paper, the properties of rubber additives and their application in synthetic rubber are reviewed. The rubber additives include vulcanizing agents, accelerators, activators, antioxidants, tackifiers, plasticizers, dispersion aids and other processing aids. The future trend is to develop environmentally friendly, highly efficient, multiple functional and low-cost additives.

Keywords: rubber additive; synthetic rubber; curing co-agent; antioxidant; processing aid