

橡胶加工助剂的生产和应用概况

陈春玉, 黄超明, 李毅, 肖英
(西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225)

摘要: 简介分散剂、均匀剂、增粘剂、润滑剂等橡胶加工助剂的生产和应用状况。近年来, 我国橡胶加工助剂的生产发展较快, 应用技术不断提高, 2014年我国橡胶加工助剂产量为9.5万t, 占世界橡胶加工助剂产量的50%以上。进一步实现企业专业化、规模化、集约化经营, 生产安全环保、节能高效、可再生循环及多功能化的绿色产品, 是我国橡胶加工助剂行业的发展方向。

关键词: 橡胶加工助剂; 分散剂; 均匀剂; 增粘剂; 润滑剂

橡胶加工助剂从广义上来说, 是改善橡胶加工性能的配合剂, 从狭义上说是用量小、可大大改善胶料加工性能、对胶料物理性能无不良影响的配合剂^[1-3]。具体而言, 加工助剂包括分散剂、均匀剂、增粘剂、润滑剂等, 是用于提高胶料分散性、流动性, 改善胶料混炼、压延、挤出、模压等加工性能, 有利于橡胶制品生产的配合剂。

1 发展情况

从20世纪70年代起, 德国、美国、日本、英国、意大利、芬兰、瑞士等先后投入大量资金, 对加工助剂在橡胶中的反应机理、实际作用等进行了长达20年的深入研究, 开发出一系列具有自主知识产权的产品。我国在这方面起步较晚, 20世纪90年代才开始使用和生产加工助剂, 但是我国加工助剂产量增长速度几乎是国外的10倍, 年增长率达到10%左右, 主要原因是世界橡胶加工助剂的生产和产品向环保、节能、高效方向发展, 不断加快有毒、有害橡胶加工助剂替代剂和清洁生产工艺的研究和开发, 大型生产企业迫于生产成本和行业竞争的压力, 不断进行并购和重组, 其生产业务逐渐向亚洲, 尤其是向我国转移。2009年, 我国加工助剂总产量为6万t, 2014年增长到9.5万t (见表1), 已占到世界橡胶加工助剂总产量的50%以上。

表1 2009—2014年我国橡胶加工助剂的总产量

项目	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年
总产量/万t	6.0	6.6	7.3	7.9	8.8	9.5
年增长率/%	-	10.0	10.6	8.2	11.4	7.9

2 生产和应用情况

2.1 分散剂

分散剂是常用的橡胶加工助剂, 能快速促进胶料混炼过程中各组分均匀分布, 提高各组分的分散性和胶料的流动性。分散剂的作用机理是界面活性较高, 易于与一些极性或非极性物质发生物理吸附, 具有阻隔、分离、减小配合剂粒子间相互作用的效果。一方面, 在分散体系(胶料)形成过程中, 促进分散相(配合剂)在分散介质(橡胶)中的均匀分布; 另一方面, 可防止粒子细小或含水分的粉末配合剂再度集聚或结团, 使分散体系保持长时间的稳定。常用的分散剂有: 脂肪酸、脂肪族醇、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯、不饱和芳香族碳氢化合物的聚合物、烃类树脂和环烷烃操作油, 其用量一般控制在3份以下。

李敬武等^[4]将饱和脂肪酸酯类分散剂WB222应用到氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)中, 大大改善CSM胶料的分散性。陈永周^[5]将分散剂A-78加入到天然橡胶(NR)中, 使NR胶料的分散性显著提高, 门尼粘度降低7%。Saha A等^[6]将Triton X-100(聚乙

二醇辛基苯基醚)加入到炭黑N220乳液中,使乳液体系可稳定放置20天,同时还能调整炭黑N220

的亲水性,有利于提高炭黑在轮胎中的补强性能。国内外主要分散剂生产企业见表2。

表2 2015年主要分散剂生产企业

生产企业	产品牌号	组成
国外		
德国Kettlitz公司	FL	脂肪酸金属盐类;高碳醇类和脂肪酸混合物
德国Schill & Seilacher公司	WB212, WB222	脂肪酸酯
德国D. O. G.公司	R	脂肪酸锌盐和润滑油混合物
美国Struktol公司(德国Schill & Seilacher公司海外厂)	A60	不饱和脂肪酸锌盐
意大利R. T. Vanderbilt公司	VANFRE AP-2	脂肪酸锌盐和芳烃酯类混合物
国内		
青岛昂记橡塑科技有限公司	胶易素T-78, 胶富丽B-52	脂肪酸金属盐类混合物
武汉径河化工有限公司	FS-200	高分子脂肪酸金属盐类混合物
无锡宾王化工厂	FS-12系列	表面活性剂、润滑剂、脂肪酸锌和钙盐混合物
浙江省兰溪市双牛助剂化工有限公司	SDS	十二烷基硫酸钠
临清市兴海橡胶制品有限公司	A-78	脂肪酸锌盐和脂肪醇混合物
淄博市临淄齐民助剂厂	优均素YJ800	高级脂肪酸金属盐和芳烃类树脂混合物

2.2 均匀剂

均匀剂是指用于促进不同相对分子质量、不同相对分子质量分布、不同结晶度、不同极性、不同粘度的橡胶快速、均匀混合,同时不影响胶料硫化特性和物理性能的由多种活性成分组成的配合剂,其专门用于改进不同胶种的并用效果。均匀剂的作用机理是利用各组分不同的相容性,使其不同组分与不同橡胶之间相互渗透,达到调整胶料与活性组分聚集态结构、降低不同橡胶间界面张力的作用,从而显著提高并用胶的加工性能。一方面,均匀剂有增塑、增粘、润滑和提高胶料气密性的功能;另一方面,均匀剂可以提高胶料的拉伸强度、耐屈挠性能、耐老化性能,降低胶料滚动阻力。均匀剂的主要组分为脂肪烃、芳香烃、石油树脂、酚醛树脂和环状锌盐络合物。均匀剂的用量一般为3~6份。

隋刚等^[7]在NR/顺丁橡胶(BR)/丁苯橡胶(SBR)并用胎面胶中加入均匀剂M40,有效改善了各胶种的混合均匀性,胶料混炼功率降低,混炼时间缩短,分散相态结构均匀性、加工流动性和尺寸稳定性提高,耐老化性能改善。刘安华等^[8]根据聚合物

共混理论,设计并合成了新型AB嵌段型均匀剂,利用均匀剂分子中A段和B段分别与结构相似的橡胶分子相容性好的特点,提高不同橡胶的相容性;加入AB嵌段型均匀剂的并用胶综合性能优于加入均匀剂40MS的并用胶。

国内外主要均匀剂生产企业见表3。

2.3 增粘剂

增粘剂是用于提高胶料自粘性及成型粘性的加工助剂。增粘剂的作用机理是利用其与橡胶的相似相容性,缩小橡胶分子间的界面距离,为橡胶的自扩散和互扩散创造条件,使胶料各组分融合并形成一定的粘合力^[9-12]。增粘剂具有多组分、多功能、高效及用量小等特点,不仅能提高胶料粘性,还能改善胶料的耐老化性能,并具有补强、增塑功能。增粘剂已由原来的松香及其衍生物发展为合成树脂(包括烷基酚醛树脂、石油树脂、改性二甲苯树脂、萜烯树脂古马隆树脂、沥青)及其改性产品等。增粘剂的用量一般为3~5份。

Mess A等^[13]提供了压敏胶粘剂(PSA)中增粘剂的痕量检测方法,以便更好地改进PSA的配方,使PSA更好地适应电子工业胶带和汽车配件等多功

表3 2015年主要均匀剂生产企业

生产企业	产品牌号	组成
国外		
德国Schill & Seilacher公司	40MS, 60NS, M40, HP55, TH10A	脂肪烃和芳烃混合物; 脂肪烃和树脂混合物
德国Kettlitz公司	M40, MWH/P, Dispergator OX	脂肪烃、环烷烃和芳烃混合物
德国D. O. G.公司	H501B	未公开
德国拜耳公司莱茵化学子公司	140, 145A, 260, TP100	不饱和脂肪族和芳烃树脂混合物
美国RTC公司	HK-2061, HK-30A	未公开
美国Flow Polymer公司	TNB88	环烷烃和芳烃等多种活性组分混合物
马来西亚Performance Additives公司	UB4000, UB5000	芳烃树脂混合物
日本伊酷斯通公司	H21	未公开
国内		
青岛渤西特化学工业有限公司	40MS-BXT-1, 40MS-BXT-2	芳烃树脂混合物
上海三斯助剂制品有限公司	RT-40F, RT-501, C-75	树脂类混合物
济南正兴橡胶助剂有限公司	FSJ3010, FSJ3020, FSJ3030	未公开
上海怡创化工有限公司	AD系列	未公开
连云港锐巴化工有限公司	RH系列	芳烃树脂和脂肪烃树脂混合物
上海紫山化工科技有限公司	Resin-600	未公开

能化的发展。Shin J等^[14]用可再生的丙交酯[合成聚乳酸(PLA)的中间体]与(4R, 7S)-7-异丙基-4-甲基- ϵ -己内酯开环聚合得到PLA-聚(4R, 7S)-7-异丙基-4-甲基- ϵ -己内酯(PM)-PLA三元嵌段共聚物, 再将PLA-PM-PLA三元嵌段共聚物与可再生的松香树脂结合, 并推测如果加长PM段, 可使PLA含量最小化, 采用此方法可制得嵌段长度可变的可再生三嵌段式松香酯增粘剂, 将此增粘剂加入到PSA中, PSA可获得具有优异的粘合性能, 并且由可再生的PLA和可再生的松香树脂制成的PSA可降解, 符合绿色、环保、安全等方面的要求。

国内外主要增粘剂生产企业见表4。

2.4 润滑剂

润滑剂是减小橡胶分子内摩擦、促进橡胶分子均匀滑动、改善胶料加工流动性、提高胶料加工工艺性能的配合剂。润滑剂的作用机理是在较大压力(即剪切力)作用下, 其从胶料内部向表面渗出, 在金属壁面与胶料间形成一层润滑薄膜, 减小胶料与金属壁面的吸附力和摩擦力, 降低胶料门尼

粘度, 改善胶料的挤出和压延工艺性能及脱模性能。橡胶润滑剂包括内润滑剂和外润滑剂。外润滑剂可减小胶料对加工机械金属壁面的粘附力, 内润滑剂是通过隔离橡胶分子而使胶料流动性能得到改善。严格划分外润滑剂和内润滑剂是比较困难的, 一般来说, 无机粉剂、皂类、聚四氟乙烯、石蜡等以外润滑为主, 脂肪酸酯、脂肪酸金属盐、阳离子型表面活性剂、低分子聚合物等以内润滑为主。

Stokes J R等^[15]以摩擦学的前沿仿生摩擦学介绍了润滑剂的“软”接触概念, 即润滑剂具有较低的弹性模量; 研究得出果胶(多糖物质)是一种有前途的润滑剂, 在高剪切速率下具有高粘度, 能起润滑流体的效果, 并降低混合体系摩擦力, 有望在不久的将来应用到更多的橡胶制品中。试验^[16]评估了润滑剂多元醇酯(POE)和聚亚烷基二醇(PAG)与3种弹性体(NR、硅橡胶和氯丁橡胶)之间的相容性, POE与3种弹性体的相容性比PAG好。

国内外主要润滑剂生产企业见表5。

2.5 其他

除分散剂、均匀剂、增粘剂、润滑剂外,

表4 2015年主要增粘剂生产企业

生产企业	产品牌号	组成
国外		
美国Occidental公司	Durez系列	烷基酚醛树脂
美国Schenetady公司	SP系列	烷基酚醛树脂
美国Summit公司	Dyphene系列	烷基酚醛树脂
美国Polymer Applications公司	PA-50系列	烷基酚醛树脂
法国CECA公司	R系列	烷基酚醛树脂
德国巴斯夫公司	Koretack系列, Koresin系列	辛基苯酚甲醛树脂苯系列, 对叔丁基苯酚-乙炔树脂
美国埃克森公司	Escore	石油树脂
国内		
上海橡胶助剂厂有限公司	TKO系列	烷基酚醛树脂
青岛助剂厂	TKB系列	烷基酚醛树脂
太原化学工业集团公司有机化工厂	TXN, TDN	烷基酚醛树脂
北京橡胶工业研究设计院	TKM-O, TKM-M, TKM-T	烷基酚醛树脂
上海三斯助剂制品有限公司	KR-8	叔丁基酚缩甲醛树脂
无锡宾王化工厂	BN	对-叔辛基酚醛树脂
太原元太生物化工厂有限公司	203树脂	对-叔辛基苯酚甲醛树脂

表5 2015年主要润滑剂生产企业

生产企业	产品牌号	组成
国外		
美国Dwight公司	Nix Stix L-609 AR	未公开
美国Chem-Trend公司	Mono-Coat E177	未公开
国内		
青岛德慧精细化工有限公司	DH-N038	未公开
青岛昂记橡塑科技有限公司	模得丽935P	脂肪酸金属盐
北京大兴县采育乡大黑堡化工厂	PA-7	N-脂-1, 3-丙二胺二油酸酯

橡胶加工助剂还有增塑剂、防焦剂、硫化油膏、再生胶等,它们在橡胶加工过程中也起到不可或缺的作用^[17-28]。例如,增塑剂在塑炼时能软化胶料,缩短胶料塑炼周期^[29-30];防焦剂能改进胶料贮藏稳定性及高温下压延安全性^[31-32]。虽然橡胶加工助剂品种繁多,功能强大,但在全球一体化进程越来越快的今天,为达到橡胶加工助剂绿色、环保、可再生循环利用等越来越高的要求,开发新型橡胶加工助剂成为必然。例如,可溶性锌对人体健康和水中生物产生潜在的危害,欧委会指令2003/105/EC将氧化锌划为N类,即对环境有

害物质,要求尽量降低橡胶中的锌含量^[33],德国Schill & Seilacher公司也因此开发出无锌的润滑剂Strukol WB42和Strukol W1407,以适应未来橡胶产品无锌化趋势。

3 结语

国外多家独资和合资公司在我国生产和销售系列化的橡胶加工助剂,在某种程度上带动了国内橡胶加工助剂的生产与发展,加快了国内橡胶加工助剂产品和技术的发展步伐,橡胶加工助剂产品逐渐呈现出多样化、高性能化趋势。积极调整产业

结构,进一步实现企业专业化、规模化、集约化经营,生产安全环保、节能高效、可再生循环及多功能化的绿色产品,是我国橡胶加工助剂行业的发展方向。

参考文献:

- [1] O' Connor F M, Slinger J L. Processing Aids—the All-Inclusive Category[J]. Rubber World, 1982, 187 (1): 19–31.
- [2] Wolers M, Klingensmith W H. The Use of Processing Aids to Solve Tire Processing Problems[J]. Kautsch Gummi Kunstst, 1984, 37 (1): 17–20.
- [3] Lloyd D G. Additives in Rubber Processing[J]. Materials & Design, 1991, 12 (3): 39–146.
- [4] 李敬武, 吴道虎. 新型橡胶工艺助剂在CSM配方中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17 (4): 5–8.
- [5] 陈永周. 加工助剂A-78的基本特性及应用研究[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31 (9): 3–7.
- [6] Saha A, Nikova A, Venkataraman P, et al. Oil Emulsification Using Surface-tunable Carbon Black Particles[J]. Applied Materials Interfaces, 2013, 5 (8): 3094–3100.
- [7] 隋刚, 赵素合. NR/BR/SBR共混胎面胶用均匀分散剂[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24 (2): 91–95.
- [8] 刘安华, 王金, 杜孟成, 等. AB嵌段型均匀剂的分子设计与合成[J]. 广州化学, 2005, 30 (2): 15–19.
- [9] 李玉芳, 李明. 橡胶加工助剂的研究和应用进展[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10 (3): 12.
- [10] 肖武华, 陈福林, 廖正福. 橡胶加工助剂的应用研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37 (3): 39.
- [11] 李花婷, 朱嘉, 王宇翔, 等. 长效耐湿高增粘剂TKM系列产品的性能及增粘作用[J]. 橡胶工业, 1999, 46 (10): 587–589.
- [12] 张志峰. 橡胶加工助剂的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23 (2): 15–17.
- [13] Mess A, Vietzke J P, Rapp C, et al. Qualitative Analysis of Tackifier Resins in Pressure Sensitive Adhesives Using Direct Analysis in Real Time Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83 (19): 7323–7330.
- [14] Shin J, Martello M T, Shrestha M, et al. Pressure-sensitive Adhesives from Renewable triblock Copolymers[J]. Macromolecules, 2011, 44 (1): 87–94.
- [15] Stokes J R, Macakova L, Chojnicka-Paszun A, et al. Lubrication, Adsorption and Rheology of Aqueous Polysaccharide Solutions[J]. Langmuir, 2011, 27 (7): 3474–3484.
- [16] Han X H, Yuan X R, Xu Z Z, et al. Research on Compatibility between Ethyl Fluoride with/without Lubricant Oils, and Plastics and Elastomers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (38): 14650–14658.
- [17] 蒲启君. 现代橡胶助剂的开发[J]. 橡胶工业, 1999, 46 (2): 104–110.
- [18] 赵光贤. 新型橡胶加工助剂[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35 (1): 45–52.
- [19] 吴晓, 段咏欣, 张建明, 等. 绿色橡胶助剂的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35 (6): 474–478.
- [20] 赵光辉, 任敦涇, 李建忠, 等. 我国橡胶助剂工业的现状与发展[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34 (4): 32–37.
- [21] 梁诚. 橡胶助剂工业回顾与展望[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6 (6): 6–9.
- [22] 肖九梅. 橡胶助剂行业发展形势分析[J]. 化学工业, 2011, 29 (10): 14–18.
- [23] 王元荪. 用于成型橡胶制品的脱模剂和润滑剂[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8 (10): 39.
- [24] 李寿年. 橡胶润滑剂的研制[J]. 汽车工艺与材料, 1996 (2): 29.
- [25] 杨谷湧. 橡胶加工助剂的进展及最新动向[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39 (9): 43–46.
- [26] 盛柏松. 对橡胶加工助剂的几点看法[J]. 中国橡胶, 2002, 18 (19): 26–27.
- [27] 武爱军, 康安福. 橡胶配合与加工助剂[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38 (2): 14–19.
- [28] 蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32 (4): 332–338.
- [29] 王作龄. 加工助剂应用技术[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28 (3): 52–58.
- [30] 彭守松. 应用加工助剂提高胶料炭黑分散性的研究[J]. 橡胶科技市场, 2003, 1 (11): 13–14.

- [31] 于清溪. 橡胶助剂的技术进步[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(12): 49-52.
- [32] 李汉堂. 橡胶助剂的生产现状及发展趋势[J]. 精细与专

- 用化学品, 2006, 14(8): 6-11.
- [33] 杜孟成, 李剑波, 马松, 等. 国内外橡胶助剂行业的发展概况[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(6): 8-12.

An Overview of Production and Application of Rubber Processing Additives

Chen Chunyu, Huang Chaoming, Li Yi, Xiao Ying

(Southwest Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Chengdu 610225, China)

Abstract: In this paper, the production and application of rubber processing additives including dispersing agent, homogenizing agent, tackifier and lubricant, are reviewed. In recent years, the production capacity of rubber processing additives increased rapidly and application technology continued to improve. In 2014, the total production in China reached 95 kilotons which accounted for over 50% of the global production. In future development, China rubber additive companies focus on scale expansion, production safety, environmental protection, renewable resource, specialty products and multi-functional green products.

Keywords: rubber processing additive; dispersing agent; homogenizing agent; tackifier; lubricant



电子商务为曙光院带来新机遇

据英国《轮胎与配件》对过去2年英国轮胎销售情况的调查,英国通过电子商务实现的轮胎销售额已超过本土市场轮胎销售总额的50%。据不完全统计,2014年底我国轮胎销售的电子商务平台已有10多家,除了中国制造、阿里巴巴、慧聪网、途虎养车网等综合平台外,还有麦轮胎、中国轮胎商务网等专业平台。

在这种形势下,电子商务已成为企业不可或缺的经营手段。中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司(以下简称曙光院)从2014年初开始建设电子商务,迄今已建成以企业官网为导向,阿里巴巴诚信通、出口通为核

心,全军武器装备采购信息网、中国招标网、检测通为基础,中国橡胶城、中国特种装备网、中国橡塑网为辅助的电商网络体系,满足国内外贸易、项目招标、特殊采购等多种市场需求,开展了航空轮胎、特种越野轮胎、人体隔绝式防护服、橡胶制品等多种产品以及试验/检测的线上销售和技术服务,为曙光院创下了可观的经济效益。

1年多的电子商务建设历程让曙光院的经营管理团队感受到,电子商务让企业更加紧密地接触市场,全面提升了经营管理水平,同时促进了产品结构优化和质量提升。

邓海燕