

橡胶助剂在橡胶工业中的应用(二)

樊云峰 于江伟 温 达 罗秀娟

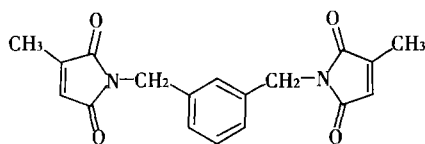
(山西省化工研究所 太原 030021)

(续上期)

5 抗硫化返原剂

普通硫化体系的硫黄用量较大,促进剂用量较少,主要通过多硫交联键交联橡胶。所得硫化橡胶的耐疲劳性和撕裂性能良好。但是,多硫键受热易发生不可逆热分解和重排,会导致交联密度下降,使硫化胶物理性能不断恶化,即返原。可以通过使用半有效或有效硫化体系、即较多促进剂较少硫黄、也就是主要通过单硫或双硫键交联橡胶,这样虽然可以抑制硫化返原,但会导致耐疲劳和撕裂性能下降。为此,需要加入抗硫化返原剂,既能抗返原,又不影响硫化橡胶的其他性能。

富莱克斯公司的抗硫化返原剂 Perkalink 900 的化学名称为 1,3-双(柠康酰亚胺甲基)苯(BCI-MX),是世界上第一个以抗硫化返原剂名称销售的产品,我国山西省化工研究所的 K-900 与其性能接近。化学结构式如下:



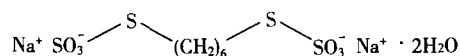
BCI-MX 在胶料的硫化起始阶段不起反应,当发生返原、硫黄交联键受到破坏时,通过热稳定的 C-C 交联来补偿,即“交联补偿机理”。

在普通硫化体系中加入 BCI-MX 后,比普通硫化体系的抗返原性好;过硫化后具有生热低、定伸应力保持率高、耐疲劳性好、抗爆破性显著提高等优点。过硫化后的性能尤其能表征硫化橡胶的使用性能。

根据硫化体系的不同,一般建议 BCI-MX 的添加量如下:有效至半有效硫化体系:0.25~0.4

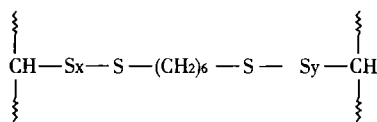
份;半有效硫化体系:≤0.75 份;普通硫化体系:≤0.75 份;高硫配方:≤0.75 份。

富莱克斯公司的后硫化稳定剂 Duralink HTS 化学名称为六甲撑-1,6-双硫代硫酸钠二水合物(HTS),化学结构式如下:

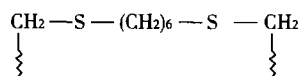


山西省化工研究所用二氯己烷和硫代硫酸钠为原料合成了 HTS, 其牌号为 HS-258。这是一种白色粉末状产品,在大多数胶料中不会引起变色,无污染性。

HTS 用于以硫黄为主体的普通或半有效硫化体系,在硫化过程中,HTS 插入多硫键中形成既有硫、又有碳的多硫混杂交联键:



当橡胶在后硫化或使用过程中受热时,上面的多硫混杂交联键逐渐地脱硫,形成单硫混杂交联键:



这种单硫混杂交联键的形成,抑制了返原,增加了抵抗因为过硫化、高温硫化和无氧老化而导

致的交联密度改变的能力。这样就能减少与返原相关的物理和动态性能的破坏。同时,由于混杂交联键比普通单硫键具有更大的柔顺性,就使得含 HTS 的胶料保持良好的动态性能,如撕裂强度和疲劳寿命。

在普通硫化体系中加入 HTS 后,既可提高硫化橡胶的耐热老化性能,又能保持良好的动态耐疲劳性能。而较低硫黄用量、较高促进剂用量的半有效硫化体系虽然改善了耐热老化性能,却牺牲了动态性能。当然,向半有效硫化体系中加入 HTS,既改善了耐热氧老化性能,同时还具有与普通硫化体系相同的疲劳性能。在胶料中加入 1~3 份 HTS 可以改善抗硫化返原性和其他物理性能,但也会影响胶料的加工性能和硫化性能。需要对整个硫化体系进行优化才能使硫化橡胶的使用性能得到最大程度的改善。对不同使用性能建议的基础配方见表 1。

一般加入 1.0~1.5 份 HTS 能改善镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘合保持力,同时硫黄配合量最好在 1.5 份以上,给混杂交联键的形成创造一个最佳环境,而且要注意配合硬脂酸和氧化锌。

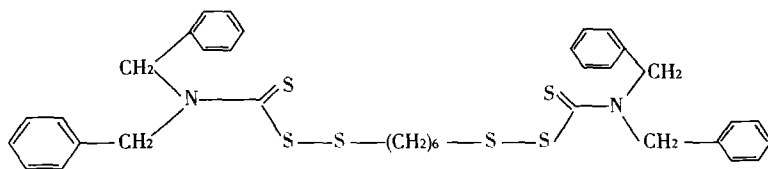
已有的几类抗硫化返原剂都有抗硫化返原作用,但因作用机理不同,对硫化橡胶使用性能的影响也不同。BCI-MX 着重改善耐热氧稳定性,提高抗爆破性;HTS 着重改善抗撕裂、耐疲劳和钢丝帘线粘合性等性能;活性剂 SL-273、SL-272 和 AKT-73 价格较低,着重降低动态生热性,改善加有白炭黑的橡胶胶料的加工性能。因此,可以根

据橡胶制品的用途来选择具体的品种。通过上述品种的复配应用,能够协同改善抗返原性和使用性能。例如,在帘线胶料中,R. N. Datta 等人的研究表明,对于加有钴盐的钢丝贴胶胶料,同时加入 BCI-MX 和 HTS,既可以改善抗硫化返原性,增加模量,提高耐屈挠疲劳性,降低动态生热,又能使蒸汽老化和盐浴老化后的钢丝粘合性的保持率良好。对于间甲粘合体系,用 BCI-MX 和 HTS 可以完全替代,不会损失钢丝粘合性能,还可以改善焦烧安全性,减慢硫化速度,这些特性都有利于改善粘合特性。同时,还能够降低动态生热,改善屈挠和撕裂性能,过硫化后胶料的粘弹性和定伸应力保持率高。

表 1 建议应用 HTS 的配方 质量份

助剂	过硫	高温硫化	动态生热	整体协调
硫黄	2.2	1.0	1.3	1.1
促进剂	2.6	2.3	1.1	1.0
硬脂酸	2.7	0.7	2.4	1.6
HTS	1.8	1.6	3.0	2.8

AKT-73 能与 HTS 或 BCI-MX 并用,因为 AKT-73 的价格较低,所以成本可以降低,另外,各自的特性也得到了充分发挥。例如,在缓冲器胶料中,并用 AKT-73 和 HTS,比单用 AKT-73 或 HTS 的改性效果更好,抗硫化返原性得到进一步改善,耐屈挠性和耐热氧老化性得到进一步提高。拜耳公司的试验性产品-Vulcure KA 9188 的化学结构式如下:



这种助剂构造全新的烷基硫键结构,提高胶料的热稳定性和抗返原性,老化后硫化橡胶的耐久性极其优异,过硫化后生热低,强度的保持率高。

6 增塑剂(软化剂)和分散剂

增塑剂 A 为不饱和脂肪酸锌皂的混合物,用于天然橡胶和其他合成橡胶,均匀地溶于橡胶而

不喷霜,在 60℃ 时就有塑解作用,还能提高胶料的流动性能,缩短混炼时间。但有迟延硫化的作用。该品最先用于子午线轮胎,之后在斜交轮胎和杂品中也得到了广泛应用。山西省化工研究所最近开发出抗返原增塑剂 256,既具有增塑效果,又能提高耐热性、抗撕裂性及帘线-胶粘合性,在轮胎中应用效果良好,也可用于丁基橡胶中改善

混炼效果。

芳香操作油一直在轮胎制造中广泛应用,但因对其毒性研究的深入,其潜在的毒性促使欧洲正在研究和使用的无毒操作油。欧洲确定可替代油类的基本准则如下:替代品无致癌作用;在欧洲能保证大批供应的足够数量每年(20~25万t);与通用橡胶相容,对产品的性能无不良影响;成本有效性产品;可从多种供应渠道获得。在欧洲满足芳香油替代品的所有要求的品种有:称作中间抽提溶剂化物的处理烷烃蒸馏物(MES),处理蒸馏芳香烃抽出物(TDAE)。环烷油没有被列为替代品的原因之一是由于在欧盟除了进口外它只有两个供应来源。

炭黑分散剂已在国内生产和应用,有助于炭黑和其他粉状助剂在胶料中的分散,改善压延、压出工艺性能,压出胶料表面光滑,缩短混炼周期。白炭黑分散剂正在国内外被深入研究着。山西省化工研究所推出了白炭黑分散剂 BF-287,改善白炭黑的分散性和胶料加工性能。国外对此也有较多的研究,如极性材料 PPT-HD 就是一种廉价分散剂,能够减少混炼过程中的能量消耗,使白炭黑快速地混入,对高填充白炭黑胶料还有消除静电的作用。加工助剂(如酯类、并用树脂类等)也有助于白炭黑的分散。

7 偶联剂

橡胶中主要用硅烷偶联剂来处理白炭黑,增强其与橡胶的结合,所制橡胶制品具有很高的耐磨性能和磨耗寿命。加有白炭黑的轮胎中主要添加硅烷偶联剂 Si-69,其主要组分是双(3-乙氧基硅烷丙基)四硫化物,还有一些二硫化物~九硫化物。南京曙光化工厂的牌号为 KH-845-4。Si-69 是液体,可与炭黑复合成固体产品(RSi-B),既方便了加料,又可改善 Si-69 的加工分散性能。同时, KH-845-4 分子结构中共有四个硫原子,在橡胶硫化过程中其四硫烷基团也会产生交联,因此使胶料具有抗硫化返原性能。德国萨公司提出平衡硫化的概念,以硫黄+促进剂+ Si-69 组成平衡硫化体系在正硫化之后相当长的时间内,多硫交联键的断裂速率与再生速率保持平衡,使交联密度保持恒定,从而使硫化橡胶的力学性能保持不变。例如,天然橡胶轮胎胎面胶平衡硫化体系

中 Si-69/促进剂 M/硫黄的比例为 2.5/1.18/1.07。与促进剂 M 的普通硫化体系和半有效硫化体系相比,平衡硫化体系的弹性明显高,生热明显低,裂口增长慢。

南京曙光化工厂将 KH-845-4 的年生产能力扩大至 5000t。该厂顺应国际硅烷偶联剂发展趋势,建成年生产能力 1000t 的新产品 SG-Si996 装置。该产品以二硫化物为主体,化学名称为双(3-乙氧基硅烷丙基)-二硫化物,具有较好的高温稳定性,避免了高温混炼过程中多硫硅烷脱硫产生游离硫而引起的早期焦烧。所以, SG-Si996 焦烧安全性比 Si-69 更好, SG-Si996 更易在胶料中分散,从而改善胶料的加工性能。这种产品在欧美一些轮胎公司已经采用。

钛酸酯偶联剂主要用于处理碳酸钙、陶土、滑石粉、水合氧化铝和炭黑等填料,对填料和橡胶具有较好的偶联效果,改善胶料加工性,提高填料用量与分散性,提高硫化橡胶的物理机械性能(如拉伸强度、撕裂强度等)。国内的主要生产厂是南京曙光化工厂,年生产能力 1000t,品种包括 NDZ-101(国外牌号 KR-TTS)、NDZ-102(KR-12)、NDZ-105(KR-TTS)、NDZ-109(KR-9)、NDZ-201(KR-38)、NDZ-311(KR-238)、NDZ-311(KR-238)、NDZ-311W(KR-238T)、NDZ-401(KR-41B)等。

针对胶粉应用面不断扩大的趋势,山西省化工研究所生产出胶粉偶联分散剂,增进胶粉和新鲜橡胶的亲合性,保持硫化橡胶的拉伸强度不降低,提高胶粉在橡胶中的掺入量和分散性。

8 增粘树脂

丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶等合成胶缺乏自粘性,需要在胶料中加入增粘树脂以增加其自粘性。从而使未硫化胶料具有较高的成型粘性,免除传统的涂刷汽油或胶浆的工序。常用的增粘树脂有石油树脂、烷基酚醛树脂、萜烯树脂等。新产品主要是通过改性来提高树脂的使用性能,如山西省化工研究所的 213、213A、214, Schenectady 公司的 SP-1077,都比传统的烷基酚醛树脂具有更好的增粘效果,在较高相对湿度和温度下增粘保持的时间长。山西省化工研究所的 209 专用于三元乙丙橡胶的增粘,增加胶料

的自粘性,有利于大型制品成型。

9 补强树脂

在胶料中加入改性酚醛树脂并配合固化剂,二者反应形成三维网络结构,与橡胶的硫化网络结构协同作用,能够增加橡胶的硬度,并且不会受热变软。国内的传统产品是山西省化工研究所过去开发的 205,已用于子午线轮胎、斜交轮胎、胶辊等橡胶制品。近年新开发的产品在同样添加量下比传统产品能使硫化橡胶硬度更高。国内的高增硬品种正在推广之中,如常京公司的 PF 系列,山西省化工研究所的 BQ-215、225(为改性酚醛树脂,使用时必须配合 HMT 或 HMMM 等固化剂)。

10 粘合助剂

橡胶与纤维、织物、镀黄铜钢丝或镀锌钢丝等骨架材料粘合时,一般使用间苯二酚或其衍生物作间苯二酚给予体,HMT(六亚甲基四胺)或 HMMM(六甲氧基甲基蜜胺)作为亚甲基给予体,白炭黑作粘合增进剂,直接加入胶料中应用,简称间-甲-白粘合体系。间苯二酚的改进产品是间苯二酚-乙醛树脂(RE)和间苯二酚-甲醛树脂(RF),解决了间苯二酚在超过 110℃ 时、因升华而产生烟雾的问题。国内由常州曙光化工厂生产,国外公司的产品在国内也有销售(如 Penacolate B-20-S)。粘合剂 R-80(常州曙光化工厂牌号)是 80% 间苯二酚与 20% 聚合物的复合物,由于间苯二酚已经预分散到含有分散剂的聚合物载体中,不仅提高了间苯二酚在胶料中的分散性,而且减弱了间苯二酚在混炼操作中的刺激性烟雾。H-80 是 80% 六亚甲基四胺与 20% 含有分散剂的聚合物的预分散体,在混炼时极易被胶料均匀吸收。

Cytec Industries 公司的 Cyrez CRA132 系单组分、低成本、无环境污染的新型粘结树脂,适用于镀黄铜钢丝帘线与轮胎胎体之间的粘结加工使用。这种自缩合型产品的粘结质量优于 HMMM 树脂和氧化钴粘合剂。

镇江金威集团生产环烷酸钴、硼酰化钴、新癸酸钴等钴盐类粘合促进剂系列产品,适用于橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝的粘合,所形成的钢-橡胶粘

合结构具有良好的初始粘合强度和湿、蒸汽、盐水厌氧老化后的粘合强度。由于钴金属昂贵,该公司还对镍盐、锆盐、锌盐、锡盐、铁盐、铋盐和锰盐进行了粘合试验,推出了 RM 系列产品,该类产品系金属复合盐,性能与硼酰化钴相当,但生产成本较低。另外,在间-甲-白粘合体系中加入一定量的有机钴盐,可以防止钢丝黄铜镀层中的锌成为可溶性锌以锈斑形式沉积在钢丝的粘合界面影响粘合强度。在单组分有机钴盐粘合剂的炭黑胶料中,用白炭黑替代其中的部分炭黑,可以增进钢-橡胶初始和老化后的粘合强度及帘线覆盖量。

11 其他助剂

道康宁公司将在松江生产新型水基无云母轮胎防粘剂 Dow Corning 2-3506,这是一种水基、高性能、单组分的无云母防粘剂,专为轮胎生产厂商配制,用于防止轮胎内外胎粘连,延长内胎使用寿命。耀星公司经销的 DARMEX 水性喷涂剂也是水基高稳定性产品,没有有机溶剂造成的环境污染。其外喷涂剂也是一种轮胎外侧损伤防止剂,喷涂或刷在轮胎外侧;其轮胎成品修饰漆 RP-41 修饰轮胎成品修理后的外观,或作成品外观均一颜色涂料。Dwight 公司的 Nix Stix 1-609AR 系水乳型脱模剂,不含有机溶剂,不污染环境,具有快干长效的优点。

均匀剂已在国内获得广泛应用,主要是德国的 STRUKTOL 40MS FLAKES,系深色芳香烃树脂的混合物,改善不同极性和粘度的橡胶的均匀性,同时具有增粘效果,子午线轮胎和杂品都有使用。

12 充油和造粒产品

橡胶助剂产品大多数是粉末,在生产和使用过程中容易造成粉尘污染,经过充油处理后,产品的粉尘大大减少。如荣成化工总厂的充油不溶性硫黄、镇江振邦化工有限公司的充油促进剂。所用的“油”一般是橡胶加工中用的操作油,也可以使用表面活性剂。例如,一种处理促进剂的表面活性剂(俗称“油”)大致成分如下:芳烃油(或环烷油)57.5%、油酸正丁酯 23.5%、脂肪族聚氧乙烯醚 15.6%、聚乙烯醇若干、油酸钠若干。

(下转第 21 页)

胎产品强制性认证(3C)、欧盟 ECE 认证、美国 DOT 认证、QS 9000 和 VDA 6.1 质量管理体系认证,ISO 14001 环境管理体系认证和职业安全健康管理体系认证,公司成为行业中极少数通过 10 个认证的企业之一。持续有效的质量管理体系和质量保证体系,使公司产品质量一直稳步提高。“风神”牌载重汽车胎 8.25-20、9.00-20、10.00-20 被评为国家 A 级产品,“河南”牌“工程机械轮胎系列产品的研制”荣获国家科技进步奖、全国科学大会奖。全钢载重子午胎已从引进时的 5 个规格、10 个品种发展到 13 个规格 31 个品种。在新开发的产品中有 38 项填补过国内轮胎工业空白,32 项获省级以上科技成果奖。2002 年,公司被中国质量监督检验检疫总局评为全国 100 家“2002 年度质量管理先进企业”。

5 大魄力,力争进入世界轮胎行业 15 强

风神股份为了尽快进入世界轮胎行业 15 强,他们根据国家轮胎工业“十五”发展规划和国家汽车工业发展的需要,制订了发展规划。总的指导思想是:按照“十六大”精神,认真落实“十六大”提出的“走新型工业化道路”,“推进产业结构优化升级”,“用高新技术和先进适用技术改造传统产业”的总体要求,围绕“创建当代一流企业”的宏伟目标,本着“围绕汽车做橡胶”的总体思路和“年年有

投产项目,年年有建设项目,年年有筹划项目”的发展原则,计划到 2005 年实现工业产值、销售收入双 50 亿元,2010 年实现双 100 亿元。为了实现上述目标,要具体抓好以下工作:

一是加快总规模为 120 万套的全钢载重及轻卡子午线轮胎项目建设速度,力争明年三季度投入生产,2005 年达产达标,年新增产值 22 亿元。二是开工建设热能综合利用技改项目,2004 年建成投产后,每年可降低生产成本 4000 万元。三是筹划建设 15 万套全钢工程子午线轮胎项目,预计 2008~2009 年建成投产,可年新增产值 12 亿元。四是筹划建设 1000 万套轿车子午线轮胎项目,预计 2007~2008 年建成投产,可年新增产值 25 亿元。五是筹划建设 400 万只汽车胶囊减震器项目,计划 2008~2009 年建成投产,可年新增产值 12 亿元。

最近,该公司邀请国家、省、市有关领导和全国轮胎行业的专家,对上述规划进行了为期 2 天的专题论证,与会专家一致认为他们的发展规划预期目标明确,项目重点突出,计划措施具体,既符合公司实际,又符合汽车工业发展的需要。目前,公司正在集中一切人力、物力、财力加快项目建设速度,争取在较短的时间内,把公司建成结构合理、技术先进、规模效益显著,在国内乃至世界有重要影响的轮胎工业生产基地。

(上接第 16 页)

助剂粉末经过造粒后可消除粉尘污染,并满足橡胶加工自动配料的要求。造粒工艺有以下三种:湿法挤出造粒、干法造粒、冷凝造粒。大多数促进剂和防焦剂等品种采用湿法挤出造粒。物料经离心分离后直接进行造粒,然后干燥、包装,得到成品。干法造粒适用于促进剂或多种组分的助剂复配(如分散剂)、又不允许添加润湿剂或改性物质的场合,造粒后不干燥。冷凝造粒适合低熔点或低软化点的助剂,采用回转带式冷凝造粒机造粒。增粘树脂、补强树脂、增塑剂 A、有机钴盐黏合剂都可以直接冷凝造粒。防老剂 4020、4010NA、DTPD 等具有“过冷结晶”现象,须达到

一定晶种浓度后才能迅速凝固固化。必须通过预结晶器预结晶,然后冷凝造粒,如南京化工厂、山东圣奥化工有限公司等。

将助剂均匀地预分散在聚合物(一般含有增塑剂,保证助剂的分散性)载体中,然后造粒,所得产品被称为预分散化学品,简称预分散体。预分散体既有一般造粒助剂的优点,又在胶料中混炼迅速、易分散,提高混炼效率。莱茵化学(青岛)有限公司和亚特曼化工有限公司的预分散助剂品种较多,如促进剂、硫黄、氧化锌等。子午线轮胎、高档鞋和杂品应用一些预分散体。

(完)