

轮胎生产用橡胶助剂的“绿色”替代品

刘 震, 王振太

(青岛黄海橡胶集团有限责任公司, 山东 青岛 266041)

摘要: 本文列举了轮胎生产中常用的被公认为具有毒害的橡胶助剂品种, 同时提出了其无毒(或低毒)的替代产品, 对轮胎企业的清洁生产具有一定指导作用。

关键词: 橡胶助剂; 毒害; 清洁生产

轮胎作为一种以高聚物、炭黑及骨架材料为主体生产的复合材料产品, 在制造过程中采用了大量的化工产品作为橡胶助剂, 来实现其所要求的各项性能。据粗略统计, 在轮胎生产橡胶配方中常用的各种橡胶助剂品种多达几十种, 其中不少助剂属于具有一定毒性的有机化工产品。因此, 轮胎生产中各种橡胶助剂的毒害问题越来越引起人们的重视。

我国制定的《清洁生产促进法》已于 2003 年 1 月 1 日起开始施行, 根据其定义, 清洁生产是一种以“源削减和污染预防”为主要特征的环境战略, 是环境保护由被动反应变为主动控制的一种根本转变, 是对产品整个生命周期实行污染防治的一种生产方式。据此, 轮胎生产企业有义务自觉减少有毒有害橡胶助剂的采用, 而改用毒害相对小, 甚至无毒害的助剂品种, 在轮胎生产过程中直至轮胎使用过程中减少对环境及人员的危害。同样, 对助剂生产企业也有相同的要求, 即采用绿色环保生产工艺, 开发生产安全无毒(低毒)的橡胶助剂产品。

目前, 能够造成急性中毒的橡胶助剂产品在轮胎生产中基本已经杜绝, 存在的主要问题是还有相当多的助剂能使操作人存在慢性、积累中毒的危险或对环境有潜在危害, 如长期接触一些助剂会有致癌危险等。本文根据相关文献资料, 重点对轮胎生产领域中所经常使用的有一定毒害的橡胶助剂进行了介绍, 同时列举了其无毒(低毒)替代品, 即“绿色”替代品的建议。

1 防老剂

轮胎生产中采用的毒性较大的防老剂主要是萘胺类防老剂, 主要品种有 N-苯基- α -萘胺(防老剂 A)和 N-苯基- β -萘胺(防老剂 D), 这类防老剂有明确的致癌毒性问题, 在发达国家和地区已早已被禁用, 国内大的轮胎企业也都已停止使用。但因该类防老剂原料易得, 生产工艺简单, 价格低廉, 并且防老效果优良, 仍有不少小轮胎企业将其作为主要防老剂品种使用。这些小轮胎厂因为劳动防护条件恶劣而给工人健康造成更大的危害。目前, 轮胎用成熟的防老体系日趋统一, 斜交轮胎采用防老剂 4010NA + RD + 石蜡, 子午线轮胎采用防老剂 4020 + RD + 微晶蜡都可以达到理想的综合防护效果, 这些防老体系都是低毒的。所以萘胺类防老剂的替代不是技术问题, 而有其经济根源。只有国家明令禁止生产使用才会杜绝其继续造成危害。

2 促进剂

轮胎生产中常用的促进剂有次磺酰胺类促进剂和噻唑类促进剂。噻唑类促进剂一般无毒, 但其焦烧时间短, 硫化速度偏慢的特性决定了在轮胎生产中主要作为第二促进剂出现, 实际用量较小, 主要的应用品种为促进剂 M 和促进剂 DM。次磺酰胺类促进剂以其加工安全性好、硫化速度快和物理机械性能高的综合性能占据轮胎生产用促进剂品种的首位, 常用品种包括促进剂 MBS (NOBS)、TBBS (NS)、CBS (CZ) 和 DCBS (DZ) 等, 在这几个品种中, 促进剂 MBS 是能够产生亚硝胺的品种, 而亚硝胺已经被认为是具有致癌作用的物质。西方发达国家和地区的轮胎公司已经

停止该促进剂品种的应用,而国内仍在轮胎生产中广泛采用该品种促进剂。MBS 可以用 TBBS+CTP(防焦剂)或 CBS+CTP 来替代达到相近的效果,尤以 TBBS+CTP 替代效果为好,在焦烧时间、硫化速度及硫化胶的模量方面都可以非常接近。此外, FLEXSYS 公司开发的次磺酰亚胺类促进剂品种 TBSI 属于无亚硝胺毒害品种,也基本可以替代(或与 TBBS 并用替代)MBS,且可以获得较好的焦烧性能和抗硫化返原效果,尤其适合在钢丝粘合胶料配方中采用。目前在轮胎生产中替代 MBS 所存在的主要障碍可能就是成本和使用习惯的问题。相信随着人们安全环保意识的逐步加强, MBS 会被逐步替代。

轮胎生产中经常采用少量秋兰姆类促进剂作为第二促进剂,常用的品种为二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)。该产品能够产生亚硝胺,可以用安全的二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)来替代,除解决了亚硝胺产生的问题,还可以使胶料获得更好的焦烧安全性及抗硫化返原性能,尤其适合在填充大量白炭黑的胎冠胶配方中使用。

3 硫黄给予体

在硫黄给予体中,轮胎生产中常采用的品种是二硫代二吗啡啉(DTDM)。它也能够产生亚硝胺物质,在做为硫化剂时可以用无亚硝胺毒害的烷基苯酚二硫化物或多硫化物(如 ATOFINA 公司的 VULTAC 5、VULTAC 710)等品种来代替,烷基苯酚硫化物硫黄给予体焦烧安全性较高,在各种聚合物中的溶解度高,在并用胶中的分布更均匀,从而可以达到并用胶较好的共硫化,可以使硫化胶获得更好的物理机械性能,同时可以改善胶料的耐热老化性能。该产品特别适合于不同极性橡胶的并用体系,如 NR/XIIR 并用的密封层胶、白胎侧胶料等。在改善动态生热和抗硫化返原的半有效硫化体系中,DTDM 可以用双(3-乙氧基硅烷丙基)四硫化物(即 Si-69)硅烷偶联剂作为硫给予体达到相似的效果。如果主要从抗硫化返原的角度出发,还可以用抗硫化返原剂,如 1,3 双(柠糠酰亚胺甲基)苯(Perkalink 900)、六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠盐二水合物(Duralink HTS)等替代达到类似的效果,目前国内已经有该类抗硫化返原剂产品生产。

4 粘合体系用助剂

目前在轮胎生产中应用于骨架材料-橡胶粘合最为广泛的是间甲(白)直接粘合体系,国内广泛采用的亚甲基接受体为间苯二酚。间苯二酚是一种毒害较大的助剂,在胶料混炼过程中温度超过 110℃时即开始升华产生有毒烟雾,刺激人的呼吸道粘膜。其改进产品间苯二酚-甲醛树脂较好地解决了这一问题,这类产品有 INDSPEC 公司的 Penacolite B-20-S,国内的 RF-90 等产品。由于该类产品具有较低的游离间苯二酚含量,在实际使用中已经感觉不到间苯二酚烟雾的存在,改善了生产环境,明显消除了间苯二酚的毒害。

间甲(白)粘合体系中的亚甲基给予体常用六羟甲蜜胺五甲基醚(HMMM)和六亚甲基四胺(HMT),HMT 因为在粘合树脂生成反应过程中会释放毒性甲醛而对硫化工人造成毒害,可以用 HMMM 来代替避免毒害。因为 HMMM 常温下为粘稠液体,给称量操作带来不便,目前常用的是以白炭黑吸附的含有 65% HMMM 的产品,即粘合剂 RA。

5 加工助剂类

塑解剂 B 是常用的加工助剂,在以天然橡胶为主的大容量高速混炼工艺中不可或缺,其中的有效成分为五氯硫酚,被疑为具有毒性。目前其典型的无毒替代品为含有有机金属螯合物的复合型加工助剂,这类助剂也能通过化学作用加速橡胶分子链的断裂,达到对橡胶高温塑解的效果。国外有一种值得注意的塑解剂为 2,2'-二苯甲酰胺二苯基二硫化物(DBD),在高温下有高效塑解效果,如拜耳公司开发的 Renacit 11/WG,即为塑解剂 DBD、活性剂和蜡的混合物,在开炼机和密炼机中均可使用。

高芳烃油作为一种矿物油在轮胎生产替代了一些植物油脂(如松焦油)而被广泛应用,随着对其潜在的毒性研究的深入,促使欧洲开始研究和使用的轮胎用无毒操作油。目前,国内可以替代的产品为环烷油。该产品与橡胶的相容性和物理机械性能均较好,能满足轮胎产品要求。

以上只是介绍了轮胎生产中常用的有一定毒害的橡胶助剂及其“绿色”替代品。目前,人们对于橡胶助剂毒性问题的认识逐步统一。这一点发

达国家已经做了大量的工作,而在实际生产中对有毒害橡胶助剂的替代工作却不尽人意,尤其在国外的轮胎生产企业。造成这一现状的关键是经济利益。没有国家的明令禁止,仅凭生产企业的觉悟很难自觉自发停止生产、使用工艺简单、价格较为低廉、毒性较大的橡胶助剂品种。作为橡胶助剂生产企业,应当密切注意国家的政策动向,及时掌握橡胶助剂的发展趋势,做好绿色环保橡胶助剂产品的开发及生产工艺改进,以免在国家强制政策出台后造成产品品种调整困难而难以为继。

应当注意到,由于不同轮胎企业的生产配方千差万别,各种助剂的实际替代量需要试验确定,不能一概而论。实际上,轮胎生产中所用的大多数橡胶助剂的毒性是绝对存在的,“无毒”只是一个相对的概念。这就要求在轮胎生产中尽量采用低毒或无毒的橡胶助剂替代有明确毒性的助剂,在生产操作中降低粉尘污染,切实做好人身防护及环境保护工作,唯如此才能逐步达到清洁生产,绿色化工的要求。

参考文献:略

开发新产品 拓宽胶粉应用新天地

精细胶粉具有粗胶粉所无法替代的优点,纯度高、颗粒小、易装运,市场上供不应求。为了将公司的设备优势转化为资源优势,浙江绿环公司率先在国内建立了万吨级精细胶粉生产加工示范生产线,每年可以回收处理废旧轮胎约 600 万条,加工精细胶粉 1.5 万 t。此外,该公司加强与应用企业、科研单位的联合,与北京橡胶工业研究设计院、北京化工大学、天津橡胶工业研究所等大专院校、科研单位“联姻”,建立紧密的技术协作关系,使大专院校、科研单位成为公司坚强的技术后盾。科企合作现已结出累累硕果,利用废旧轮胎生产出的精细胶粉进行产业化应用,开辟胶粉应用的新天地。在开发成功橡胶植绒地板的基础上,又开发出了预制型橡胶跑道,提高了产品的附加值。新一代预制型橡胶跑道性能优越、质量上乘,具有优异的耐候性、专业性、安全性和环保性,是传统塑胶跑道的理想替代品。目前该产品性能全面通过国际田联(IAAF)极为苛刻的理化性能指标检测和国家体育用品的产品质量检测,并被列入 2008 年奥运会的体育用品产品预选目录。该预制型橡胶跑道可广泛应用于学校和体育专业场馆等室内外田径场,打破了长期以来由意大利 MONDUO 公司垄断国内外市场的局面,由于产品售价仅国际同类产品的 1/3 左右,市场前景巨大。

同时,协助用户单位拓展胶粉应用空间。如

全力协助北京泛洋伟业有限公司调试设备并生产出优质的 80~120 目精细胶粉。产品除成批出口韩国外,还与交通部、天津市公路局一起研制胶粉改性沥青,目前已在天津市顺驰桥、北京外环线等铺设了路面,性能较为理想,胶粉改性沥青项目已经成为循环经济的重要示范工程之一,受到了国际橡胶沥青协会的高度赞扬。 吴宏富

新型钢丝骨架材料橡胶坝袋

橡胶坝是随着高分子合成材料工业发展而出现的一种新型水工建筑物,由高强度帆布作强力骨架与合成材料构成,锚固在基础底板上,形成密封袋形。旱季橡胶坝内充水或气成坝挡水,以满足工农业及生活用水需要,雨季泄出坝袋内的水或气塌坝不影响河道泄洪,它具有如下优点:施工期短,安装需用 1~15 天,最终工期 1~5 个月;工程造价低,比传统的土石坝节省 30%~70%的水泥、钢材、木材;寿命长,可使用 15~30 年;运行方便,抗震能力强,维护费用低。充气橡胶水坝能满足北方冰冻期间运行和满足防洪要求。橡胶水坝适用于 8m 以下的低水头、单跨 200m 以下大跨度的闸坝工程。目前,橡胶坝已被广泛应用于农业灌溉、城乡生活用水、山区发电、水库增容、防洪工程、城市环境美化、沿海区域海水碱化等工程。新型钢丝帘布橡胶水坝的特点是:强度高,比传统橡胶水坝强度提高到 3~6 倍;适合坝高 4~8m;水坝过流时不易被漂浮物所破坏,使用寿命比传统水坝提高 5~10 年。 陈 辉