



橡胶助剂在橡胶工业中的应用(一)

樊云峰 于江伟 温 达 罗秀娟

(山西省化工研究所 太原 030021)

橡胶助剂可按用途分为硫化体系助剂、防护体系助剂、加工操作体系助剂和补强填充体系助剂,是橡胶工业必不可少的重要原材料。我国橡胶助剂已经形成完整的产品体系,品种200百种,基本可以满足橡胶工业的需要。民族工业的生产厂较多,估计在200百家以上。重要的合资、独资、台资有4家,尤以莱茵化学(青岛)有限公司品种多。传统橡胶助剂的应用技术早已为人所知,以下简要介绍较新助剂的特点。

1 硫化剂

不溶性硫黄能避免胶料喷霜,延迟胶料的停放焦烧时间,防止硫黄迁移,使胶料保持较好的成型粘性,所以应用正在扩大。目前国内以上海京海化工有限公司产品最为系列化,并有高热稳定性、高不溶性硫黄含量和高分散性(简称三高)品种。目前,报批的国家标准“橡胶配合剂-硫黄-试验方法”等效采用国际标准,就有“热返原”的测试方法,测定不溶性硫黄在105℃的稳定性,表征其在混炼期间的稳定性。因为不溶性硫黄是亚稳定状态,在100~130℃下发生返原,转化为普通硫黄。所以,助剂厂应尽可能提高其热稳定性,而橡胶厂的混炼温度应尽可能低。另外,在任何温度下,胺和其他碱性气体会导致不溶性硫黄转化为普通硫黄,所以,切勿将不溶性硫黄存放在释放游离胺的产品(如次磺酰胺类促进剂和硫化剂DTDM)附近。不溶性硫黄的转化(或热返原)会导致未硫化胶喷霜。富莱克斯公司的不溶性硫黄产品在全球最为著名,该公司的新产品HDOT20,其中含有少量聚合性粘合剂,在轮胎胶料中表现出良好的分散性。在实验室实验中,老产品油处理的Crystex HS20的未分散硫黄粒子数目是

102,而新产品HDOT20为22,含二氧化硅的新产品Crystex OT 33AS则为0。硫黄分散性的提高对轮胎质量的提高很关键。

丁基橡胶用于轮胎的硫化胶囊、风胎和医用瓶塞等制品,可用辛基酚醛硫化树脂(202树脂)和溴化辛基酚醛树脂(201树脂)硫化,硫化橡胶的耐热性好,压缩变形小。山西省化工研究所优化工艺,生产不同规格的202和201树脂,以满足不同用户对不同硫化速度的需求。使用202树脂时,需加入氯化亚锡或溴化丁基橡胶等卤化物作活性剂,以提高其活性。因为201树脂中已含有溴,硫化速度快,所以可不加活性剂。用201树脂硫化的丁基橡胶的耐热老化性能和耐臭氧性能优于其他树脂,一般物理机械性能(如强力、伸长率和永久变形等)也优于其他树脂。

国内由山西省化工研究所首先生产了烷基酚硫化物类硫化剂211和多硫化烷基酚羟甲基化物类硫化剂212。其中的烷基酚基团有利于增加胶料的粘性,不会在胶料中喷霜,硫化橡胶的抗返原性好,耐热氧老化性能得到提高。同时还是白胎侧的抗氧剂。此硫化剂能够改善溴化丁基橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶的共硫化性,使它们同步硫化。这些硫化剂还可用作天然橡胶和丁苯橡胶胶浆的助交联剂,氯丁橡胶/酚醛树脂粘合剂的硫化剂,氯化丁基橡胶/天然橡胶并用胶的硫化剂。212还能改善帘线同橡胶的粘合性能。

过氧化物类交联剂不仅可用于饱和性橡胶,还可用于不饱和橡胶中,也可用于橡塑共混体系。近年来过氧化物类交联剂的品种和生产厂都有增加,尤其是上海高桥石化公司精细化工厂生产的DCP(过氧化二异丙苯)、BPMC[又称3M,为1,1-

双(叔丁过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷]、BIPB[双(叔丁过氧异丙基)苯]、BCP(叔丁剂异丙苯基过氧化物)等品种,质量上乘,内销和出口情况良好。尤其是 BPMC 等品种的臭味小,可以用在对气味要求严格的制品中。过氧化物的助交联剂品种较多,但用量小,所以价格都比较高。山西省化工研究所优化工艺,降低成本,向市场供应价格较低的助交联剂 HV-268(间苯撑双马来酰亚胺),具有提高三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶等特种橡胶耐热性和交联程度,降低压缩永久变形等优点。国外最近的研究表明,用过氧化物和二丙烯酸锌硫化的三元乙丙橡胶胶管,其性能优于传统的硫磺/促进剂硫化体系,耐热性能好,粘合性能得到改善,两者的动态性能相同。

2 促进剂

德国已对 12 种含有亚硝胺类物质的暴露作出了限制规定(根据 TRG S552),在加工、硫化和储藏区域不得高于 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其他区域不得高于 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中 5 种来自广泛使用的促进剂和硫化剂中的仲胺类物质,包括二甲胺、二乙胺、而异丙胺、二正丁胺和吗啉。结果是经济发达国家自觉地开始了替换有害仲胺类助剂的计划。

在主促进剂中,NOBS[2-(4-吗啉基硫代)苯并噻唑]和 DIBS(N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)正在被替代,DZ 虽然也是仲胺结构,但不在法规限制范围内,所以仍可安全使用。由于 CZ 和 NS 比 NOBS 硫化速度快,所以,在多数应用中可用 CZ+防焦剂 CTP 或 NS+CTP 代替 NOBS,以满足焦烧安全期的需要。我国 CZ 的产量一直较大,近年生产 NS 厂家的产量都得到了增长,如淄博晨龙橡胶助剂公司、永嘉化工厂等。富莱克斯公司的新产品 Santocure TBSI[N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰亚胺]无亚硝胺问题,焦烧期较长,并能改善硫化橡胶的抗返原性。在热和潮湿条件下的存放稳定性突出。NS 和 TBSI 各占一半的混合物与 NOBS 的硫化性能特征相匹配。在钢丝粘合胶料中,TBSI 与 NOBS 和 DZ 的性能相当。

在辅助促进剂中,需要替代 TMTD(四甲基秋兰姆二硫化物)、TMTM(四甲基秋兰姆一硫化物)、PZ(二甲基二硫代氨基甲酸锌)等品种。富莱克斯公司推出安全的 TBzTD(四苄基秋兰姆二

硫化物),可以替代 TMTD,并且焦烧时间更长,适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶。在现代绿色轮胎中,在次磺酰胺硫化体系中添加少量(0.1%~0.2%)的 TBzTD,就能提高硫化速度而不损害焦烧特性。在 NA-22(乙撑硫脲)硫化的氯丁橡胶中,TBzTD 用作防焦剂,不会影响硫化速度。拜耳公司推出的 ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)可以替代 PZ、EZ 等品种。同时 ZBEC 是一种速度非常快的主或助促进剂,适用于天然橡胶与合成橡胶。在所有的二硫代氨基甲酸锌盐类促进剂中,ZBEC 具有最长的抗焦烧时间,在乳胶中具有极好的抗早期硫化作用。在轮胎胶料中,ZBEC 也可作辅助促进剂替代 TMTM。ZBEC 和 TMTM 对促进剂 CZ 的活化作用类似,二者的硫化特性几乎一致,都是焦烧时间相对较长,而硫化时间短。莱茵化学公司生产无亚硝胺毒性的 Rhenocure 系列复配促进剂,为 75%~80% 促进剂在 EPDM/EVA 中的预分散体,是颗粒状产品。其 AP1 是次磺酰胺和二硫代磷酸盐的混合物,适用于天然橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶;AP2 是次磺酰胺、噻唑和二硫代磷酸盐的混合物,特别适用于三元乙丙橡胶;AP3 是噻唑、二硫代氨基甲酸盐和二烷基二硫代磷酸锌的混合物,特别适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的快速硫化胶料。AP5 是噻唑和二硫代磷酸盐促进剂的混合物,为平均硫化速度、经济有效的套料,适用于三元乙丙橡胶、天然橡胶和丁腈橡胶。AP6 是给硫体、噻唑和二硫代磷酸盐促进剂的混合物,适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的适度快速硫化胶料,压缩变形良好并能提高耐老化性。AP7 是噻唑、二苄基二硫代氨基甲酸和二烷基二硫代磷酸锌的混合物,特别适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的快速硫化胶料。

上海宁成高分子材料有限公司的促进活化剂 FL-01 具有多种功能,能够提高丁腈橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶等的撕裂强度和拉伸强度,并有辅助促进剂的作用。

关于 NA-22 安全替代品的研究已持续了很长时间,涉及到多种物质,但投入工业化生产和应用的很少。最近,美国推出 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物,如 Vanax189。它可替代 NA-22 用于氯丁橡胶,硫化诱导期长。噻二唑衍生物还可用作氯化聚乙烯和氯醚橡胶的硫化体系。

3 活性剂

近年,硫化活性剂创新之处在于纳米氧化锌的出现。山西丰海纳米科技有限公司等企业都生产了纳米氧化锌。通过化学法生产的纳米氧化锌粒子尺寸一般介于10~80纳米,与普通氧化锌(粒子尺寸介于0.1~0.27微米)相比,纳米氧化锌具有粒径小、比表面积大、活性高的优点。粒子尺寸的减小,其表面结构发生变化,表现出小尺寸效应、界面效应和量子隧道效应,从而可显著增强活化效应。在轮胎中的应用研究表明,比普通氧化锌减量使用,就可保证硫化胶性能要求,同时纳米氧化锌尤其能显著提高胶料的耐磨性能、H抽出力和撕裂性能,使成品的性能也得到相应的改善。纳米氧化锌用于透明制品可提高透明度;替代普通氧化锌用于白色制品时,可由普通氧化锌的泛红相转变为泛蓝相而改善外观质量。用于胶辊能降低永久变形,提高耐溶剂性。

山西省化工研究所(牌号SL-272、SL-273)、北京橡胶工业研究设计院(牌号Z-311)等单位开发生产了耐热硫化活性剂,系优化结构的锌皂混合物,能溶于橡胶中,可部分或全部替代传统活性剂(如硬脂酸等),用在天然橡胶、丁苯橡胶等通用胶的硫黄硫化体系中,可促进多硫化硫醇锌盐络合物的生成,进一步增强对硫黄硫化的活化作用,形成热稳定的硫化网络,提高了有效交联密度,从而改善硫化橡胶的抗硫化返原性能、提高耐热性和定伸强度、降低动态生热,改善抗撕裂性和帘线-胶粘合强度等优点,对碳黑和白炭黑胶料均具有增塑效果。适用于轮胎胎冠胶、胎肩胶,预缩毯,耐热输送带等橡胶制品。

4 防老剂

防老剂4020[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺]是一种强效抗氧剂和抗臭氧剂,能防止橡胶在静态和动态条件下的疲劳降解,受环境影响小,因而使橡胶制品具有更好的耐久性能,所以在国内的应用不断扩大。国内以南京化工厂最早生产,现在山东圣奥化工股份有限公司、泰安飞达助剂有限公司和安徽铜陵化工集团有机化工公司也在生产,并且南京和圣奥两公司的产品都造粒,方便了加料和自动称量。

4020/RD(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)应用体系最为普遍,二者具有协同效应,可

以增加对臭氧和疲劳的保护,这点已在轮胎的使用中得到了确认。另外,在大多数情况下,RD也是价格较低的通用型防老剂,用于耐臭氧、耐热、抗紫外线、耐光、抗金属离子钝化。因此国内外很重视研究RD,提高内在质量。南京化工厂改进RD的质量,降低了有害物质伯胺的含量。因为伯胺会影响胶料的焦烧安全性,还会影响塑解剂的作用。另外,研究结果表明,RD中主要起防老效果的是二、三、四聚体。该厂还将二、三、四聚体含量稳定在35%~40%,并已掌握了含量达到45%以上的水平,与国际先进水平相当。

Duslo AS开发的新型抗臭氧剂SPPD为N-苯基-N'-(α -甲基苄基)对苯二胺,这是4010、4020系列产品的延续,其特点是减小扩散系数,提高抗抽提性,降低挥发性。在硫化过程中,SPPD与其他烷基-芳基对苯二胺防老剂具有相似的硫化效果,用于需要长期防护的橡胶制品中,如轮胎。

在需要防止污染和变色的情况下,应该选择非污染型防老剂。非污染、不变色的防老剂包括受阻酚类、受阻双酚类、对苯二酚类、亚磷酸酯类和有机硫化物类防老剂。如常用的BHT(2,6-二叔丁基对甲基苯酚)、SP(苯乙烯化苯酚)、2246[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)]、BBMC[4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)]、TAHQ(2,5-二叔戊基对苯二酚)、TNPP(亚磷酸三壬基苯基酯)、NBC(二丁基二硫代氨基甲酸镍)等。其中,BHTH和SP虽然比其它分子量更高的防老剂易挥发,但价格较低,能在较低到适中的成本下提供适度的防护。特别是BHT毒性低,在食品级制品中应用广泛。TAHQ适用于未硫化橡胶、粘性物质、胶带用粘结膜和热熔胶,能防止粘合层因“结皮与干化”而导致粘性降低。双酚类是最有效和最持久的品种,但价格也高。NBC只能用于丁腈橡胶、氯丁橡胶和丁苯橡胶,对其静态臭氧的防护有效,也能在氯磺化聚乙烯中起到耐热的作用,但是,决不可以用于天然橡胶,因为它是天然橡胶的氧化强化剂。美国尤尼劳尔公司新开发的TAPDA分子结构特殊,带有对苯二胺和三嗪两个功能性基团,是静态和动态、抗氧和抗臭氧的理想防老剂。由于该品种无颜色污染,也可用于白色或彩色制品。拜耳公司的AFS是环状缩醛化合物,为非颜色污染的抗臭氧剂,可用于彩色或浅色制品。

(未完待续)