

橡胶着色剂的应用与开发

吕咏梅

(中石化南京化工厂 南京 210038)

橡胶着色剂通常分为无机和有机着色剂两大类,前者为无机颜料,后者主要是有机颜料和某些染料。通常无机着色剂耐热性和耐晒性好,遮盖力强,耐溶剂性能优良,有的还能起到填充和补强的效果;与无机着色剂相比,有机着色剂具有品种多、色泽鲜艳、着色力强、透明性好、用量少等特点,但是耐热、耐有机溶剂性能较差。在橡胶加工应用中,通常着色剂和其他助剂复合使用,目前开发热点是将着色剂和多种橡胶加工助剂复配后做成橡胶着色母粒使用,可以增强使用效果、提高分散性、方便规模化、工业化生产。以下介绍一些主要的橡胶着色剂的品种和使用特性。

1 橡胶着色剂的开发与应用

1.1 无机着色剂

二氧化钛,是目前最重要的无机白色颜料,一般用于白色或者彩色橡胶制品中,对胶料硫化速度没有影响,在硅橡胶中有补强作用,耐光老化和化学药品性能优越,在应用时候要注意铜、锰、铁等有害重金属含量。

锌钡白,用作橡胶白色着色剂,具有一定补强作用,由于耐晒性差,而且在橡胶中不易分散,应充分混炼,一般和其他着色剂复合使用。

氧化锌,作为橡胶白色着色剂,尽管着色力不如二氧化钛和锌钡白,但是作为目前橡胶最主要的无机活性剂,兼具补强和着色功能,应用非常广泛,尤其适用于透明或与食品接触的橡胶制品,用于着色要求其不含有害的铅和镉等重金属的场合。

铬黄,铬酸铅或碱铬酸铅与硫酸铝的混合晶体,用作橡胶的黄色着色剂,在橡胶制品中多采用铬黄和深铬黄两种作黄色制品及绿色制品提色用,不宜高温硫化,也不适合与锌钡白和群青并

用。

锌黄,锌钾铬酸盐的复合物,黄色着色剂,着色力与遮盖力均不如铬黄,但是本品不受硫化氢影响,对硫花稳定,与群青并用可以得到系列翠绿。

镉黄和镉钡黄,是一类性能优良的黄色着色剂,遮盖力强,颜色非常鲜艳,耐化学药品性好,硫化不变色、制品耐曝晒,目前国外使用较多,国内少有生产。

氧化铁黄,是重要的橡胶黄色着色剂,遮盖力比任何黄色颜料都要高,在橡胶中不迁移、不喷霜,目前国内外大量使用,对制品耐老化性能有一定影响。

氧化铁红,常用的红色着色剂,着色力高、遮盖力强,通常与锌钡白并用,制品色泽鲜艳,能提高橡胶与金属的粘合力,适用于硬质橡胶与金属结合的制品,一般用于胶管、胶板及硅橡胶制品。

镉红,橡胶制品红色着色剂,遮盖力强、色泽鲜艳,耐化学品性好,但是由于价格昂贵,一般用于硬质橡胶制品。

三氧化二铬,绿色着色剂,色泽发暗不鲜艳、耐化学性能优异,主要用于硬质橡胶制品中,应用须混炼均匀。

群青,是一种含有多硫化钠而具有特殊结构的硅酸铝,是常用的橡胶蓝色着色剂,在白色胶料中有提色作用,可以消除胶料的黄光,目前消费量较大,但不适用于耐酸橡胶制品。

普鲁士蓝,橡胶蓝色着色剂,亦可作为白色胶料提色用,着色力高、透明性好,但是耐化学品性和耐热性差,仅适用于低温硫化橡胶制品。

铝粉,经过染色后可以得到多种色谱,特别适用于合成橡胶及胶乳制品,但应特别注意在胶乳中使用时要防止与氨发生化学反应。

另外无机着色剂中还有炭黑,该品是橡胶重要的填充补强剂,兼作着色剂使用。

1.2 有机着色剂

随着我国有机颜料工业的快速发展,加上塑料橡胶色母粒的大量使用,许多有机颜料应用于橡胶加工中,而这些有机颜料也同时可以用于塑料、油墨、涂料、纺织印花浆中。以下按色系进行介绍。红色系,可以用于橡胶的红色染、颜料的品种主要有,3132 大红粉、5302 橡胶大红 LC、3105 橡胶大红 LC、5301 橡胶大红 LCN、永固红 F5R、3117 颜料亮红、3149 永固红、1024 色淀红 D、3138 甲苯胺红、3110 金光红 C、立索尔宝红 BK、3144 立索尔大红、3114 立索尔深红、立索尔紫红、酱紫 BLC、甲苯胺紫红、褐红、耐晒玫瑰红等红色和紫红色有机颜料。由于性质不一样,因此适用于不同的橡胶加工工艺和制品。其中,在橡胶和胶乳中适应范围比较广、毒性小、最常用的有 5302 橡胶大红 LC、3105 橡胶大红 LC、5301 橡胶大红 LCN、永固红 F5R 等;而 3117 颜料亮红、3149 永固红、1024 色淀红 D、3138 甲苯胺红、3110 金光红 C、立索尔宝红 BK 等适于低温硫化或模压橡胶制品;3144 立索尔大红、3114 立索尔深红、立索尔紫红是橡胶及胶乳常用的着色剂,但是在橡胶中有轻微的迁移现象;其他品种多用于油墨和涂料,在橡胶中应用较少。

黄橙色系,可用于橡胶着色的黄色和橙色染、颜料品种主要有,1001 汉沙黄 G、1104 耐晒黄 10G、1138 联苯胺黄、汉沙黄 R、1137 永固黄、1116 永固黄、1940 醇溶耐晒黄 CGG、1151 永固橘黄 G、360 酸性橘黄淀、2166 永固橙 RN、还原艳橙 GR 等。1001 汉沙黄 G 是最常用和性能较好的无毒橡胶着色剂,可以应用于各种橡胶与胶乳,目前经常替代铬黄用于橡胶着色;1104 耐晒黄 10G 在橡胶加工中易发生迁移,适于长期经受日晒的橡胶制品;1138 联苯胺黄适于各种橡胶和胶乳,但是遮盖力不强、透明性较差;汉沙黄 R 也是一种常用的着色剂,缺点是耐水性差;1151 永固橘黄 G 着色力强、遮盖力高,适于天然和合成橡胶,但是透明性较差,且在苯和汽油中的渗色性不好;360 酸性橘黄淀是一种色泽鲜艳的橡胶橙色着色剂,高温硫化依然保持良好色泽,但是不宜耐晒橡胶制品;还原艳橙 GR 是一种非常有发展前途的橡胶着色剂,耐热、耐候、耐化学品和耐

迁移等性能都非常优异,色泽异常鲜艳,目前国内生产与应用报道较少;其他品种多用于塑料和油墨,在橡胶制品中不太常用。

绿色系,主要有酞青绿 G、5952 颜料绿 B、5001 橡胶绿 2B、5229 碱式品绿色淀等。酞青绿 G 是传统的橡胶、胶乳制品绿色着色剂,但是着色力不强且透明性差;5952 颜料绿 B 透明性好,适应于低温硫化和模压硫化制品;5001 橡胶绿 2B 是专用的橡胶绿色着色剂,性能优异,国外大量使用,国内近年来也有应用报道;5229 碱式品绿色淀主要用于油墨,由于毒性小,可以用于与食品或人体直接接触的橡胶制品着色。蓝色系,主要品种有酞青蓝 B、酞青蓝 BX、4303 稳定型酞青蓝 BS、稳定型酞青蓝 BGS、4230 和 4232 耐晒孔雀蓝色淀、靛蓝、还原蓝 RSN、303 油溶性纯蓝等。酞青蓝 B 是一种重要的蓝色有机颜料,目前广泛应用于塑料、橡胶、胶乳着色,性能优异,在天然橡胶中使用还可以使胶料塑性增加,国内外普遍使用;稳定型酞青蓝 BGS 和 4230 和 4232 耐晒孔雀蓝有色淀颜色非常鲜艳,着色力高等优点,近年来在橡胶着色剂领域应用增加;靛蓝主要用于胶乳,另外适于低温硫化和模压硫化;还原蓝 RSN 与钛白粉一起使用,主要用于替代群青,用于白色橡胶制品提色,作为蓝色着色剂,适于低温和模压硫化;其他品种常用于塑料、印花和油墨行业,也可以用于橡胶着色。

其他,可以用于橡胶着色的有机颜料还有很多,其中最常用的还有醇溶苯胺黑,主要用于胶面鞋亮油中,但使用的时候需要注意污染及渗透作用,也常用于胶乳。另外以对苯磺酰胺甲醛树脂与三聚氰胺甲醛树脂共聚而成的一些荧光树脂颜料,也常用作橡胶、塑料等荧光着色剂。

2 发展趋势

随着橡胶工业的发展,橡胶制品多样化、功能化、环保化,对橡胶着色剂提出了更高的要求。借鉴国外发展经验,结合国内橡胶制品业的现状,今后我国橡胶着色剂主要发展趋势如下:

1. 有毒的或者制造过程中污染环境的橡胶着色剂在使用过程中将越来越受到限制,如一些无机铬盐、镉盐和汞盐等,一些含有偶氮芳香胺结构的染料和有机颜料等。

(下转第 21 页)

2.5 KA 系列芳香基橡胶填充油

该系列产品采用非高压加氢型组合工艺,与美国太阳油公司的 SUNDEX 芳香基橡胶填充油性质相当,部分指标优于对方。对比见表 5。

从下表的数据可以看出,克拉玛依石化公司的高芳烃橡胶填充油的主要性质达到了美国太阳油公司 SUNDEX 的水平,在总芳烃含量、折光指数等代表总芳烃含量的指标上还优于美国太阳油

公司的 SUNDEX。

为进一步提高环烷基橡胶油的产品质量,满足高档橡胶制品生产用白油的需求,克石化公司正在投资新建一套润滑油深度芳烃饱和加氢装置,在 17MPa 的临氢条件下,采用贵金属催化剂,完成对橡胶油中剩余芳烃的饱和,经过该装置的深度精制,橡胶油可以达到食品级白油的质量标准,完全可以满足高档橡胶制品的用油要求。

表 5 高芳烃橡胶填充油与太阳油公司产品性质对比

厂商	SUNDEX 典型特性		KA 典型特性		试验方法
粘度范围	790	8125	8520	8520	
粘度/(mm ² ·s ⁻¹),37.8℃	702	1511	2072	2629	GB/T265
98.9℃	18.33	27.13	18.24	19.47	
40℃	—	—	1559	1959	
100℃	—	—	17.04	18.18	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.993	1	1043.4	1053.9	GB/T1884
倾点/℃	+21	+21	+13	+15.5	GB/T3535
闪点(开口)/℃	215.5	226.6	227.0	241.0	GB/T267
苯胺点/℃	36	35	—	—	GB/T262
折光指数(20℃)	1.5684	1.5725	1.6438	1.6481	ASTMD1747
分子量:文献值	378	391	—	—	ASTMD2502
实际查	493	540	475	480	
硫含量/%		0.5	0.655	0.666	ASTMD5453
氮含量/%		0.1	0.1628	0.1637	ASTMD4629
碱性氮含量/%		—	0.05	0.051	SH/T0162
粘重常数	0.954	0.953	1.004	1.017	ASTMD2501
挥发度(107℃)/mg	1.2	0.5	0.98	0.31	GB/T7325
组成分析/%:沥青质	0.1	0.1	2.0	2.9	SH/T0607
极性物质	10.4	13.5	17.0	23.6	
芳香烃	73.2	73.4	70.2	63.1	
总芳烃	83.6	86.9	87.2	86.7	
饱和烃	16.3	13	10.8	10.4	

(上接第 17 页)

原料和制备使用过程的绿色化成为 21 世纪橡胶着色剂发展的最大特点之一。

2. 无机着色剂的超细化和纳米化。由于无机着色剂兼具补强和填充的作用,因此在橡胶制品加工中大量应用,但是添加量大会影响橡胶制品的耐老化、耐迁移和透明性等多种性能;而超细和纳米级橡胶着色剂易分散且不影响其加工性能,产品色泽鲜艳,目前国外纳米二氧化钛、氧化锌等已经开始使用,国内也进行了大量的研究与尝试,因此纳米技术在今后的彩色橡胶制造中将发挥独特而又重要的作用。

3. 橡胶色母粒的开发与使用。色母粒目前最主要的有纤维级和塑料级色母粒,色母粒着色工艺简单、使用方便、易分散、无污染、着色均匀且没有色差,目前国内在塑料和纤维工业中广泛应用。橡胶色母粒研究与开发起步较晚,目前有部分塑料色母粒应用在橡胶制造中,今后要逐渐采用国产颜料代替进口颜料,色母粒中要加入很多助剂,尤其重要的是分散剂,应根据不同橡胶塑料制品开发出多种性能优异的分散剂,以提高色母粒的分散性和着色均匀性,重点开发橡胶专用色母粒,向高浓度、超高浓度和多功能或特殊功能的色母粒发展,以赋予橡胶制品更加鲜艳的色彩。