

防老剂 SRP 的性能及其应用

盛柏松

(浙江双牛橡胶股份有限公司 321100)

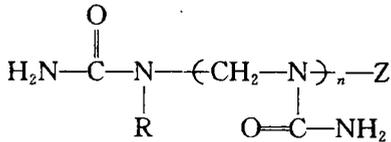
摘要 介绍了新型防老剂 SRP 的性能和应用,研究了其在胶料中对硫化胶特性的影响,同时也介绍了防老剂 SRP 的非污染性和增粘作用。

关键词 防老剂 SRP

新型防老剂 SRP 是一种全新结构的非污染型防老剂(属专利产品),在生产工艺、产品成本、产品性能及应用范围上均具优势。

1 SRP 防老剂的结构及其特性

防老剂 SRP 是以尿素、甲醛及封端剂等为原料,经二步反应而形成的脲醛酸钠聚合物。其分子结构为



其中,Z 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 或通过醚键连接的另一聚合物,R 为参与聚合的封端剂基团。

1.1 质量指标

SRP 防老剂质量指标见表 1。

表 1 SRP 质量指标

| 项 目 | 指 标 |
|----------|-----------|
| pH 值 | 5-7 |
| 灼烧残留物, % | ≤6.5 |
| 挥发物, % | ≤2.0 |
| 氮, % | 26.0-30.0 |

1.2 物理化学性质

(1)SRP 是一种白色、易飞扬的粉末状固体。

(2)SRP 在 180℃ 以下结构不会发生变化。

(3)SRP 的氢键很强,分子与分子形成卷曲缔合的复杂结构,使之具有不溶于水、

碱、乙醇、醚、苯及丙酮等有机溶剂的特性,这决定了 SRP 具有耐抽出的特性。

(4)SRP 的分子引力常数约为 19.8,对一些高分子材料具有较好的亲和性。

(5)SRP 产品无着色污染现象,也无苯环,对制品及人体无不良影响。

(6)SRP 产品存在极性基团,与高分子材料层有较大的附着力。

(7)SRP 产品存在大量的发色基团 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 和助色基团 $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, 决定了它的光稳定性。

(8)SRP 产品是酰胺类物质,其分子中的氮以及结构中的 $-\text{COO}^-$ 基团和 SRP 的空间结构,决定了 SRP 对金属离子具有钝化作用。

(9)SRP 具有抗热氧化性能,而且,其适用范围宽广。

(10)SRP 本身具有不燃性,当周围物质燃烧时,SRP 会分解出 CO_2 , NH_3 , H_2O 等气体起到稀释和隔绝作用,故 SRP 具有一定的阻燃特性。

2 应用试验

2.1 SRP 与胺类防老剂的对比试验

(1)配方

选择 3 种通用的胺类防老剂:防老剂 D, RD 和 4010,与防老剂 SRP 进行对比。

生胶体系选择两种:一种是全天然橡胶,

基本配方:天然橡胶 100;硬脂酸 3;氧化锌 5;高耐磨炉黑 50;促进剂 DM 1.0;硫黄 3.0。4种防老剂分别应用于4个配方中,用量均为1.5份,胶料编号1—4。

另一种试验胶料是3种生胶并用的载重轮胎胎侧实用胶料:天然橡胶 50;顺丁橡胶 30;丁苯橡胶 20;同时加入其它防老剂与1.0份SRP并用,胶料编号5—8。

(2)防老剂SRP对胶料硫化特性的影响

1—4号配方胶料硫化特性见表2,表中数据用Ⅱ型硫化仪测试。试验条件:温度143℃,摆动角度3°,摆动频率3次·min⁻¹。

表3 胶料物理性能

| 编号 | 防老剂 | 硫化条件 | 邵尔A型硬度 | 扯断伸长率 | 拉伸强度 | 300%定伸应力 | 扯断永久变形 |
|----|------|----------|--------|-------|------|----------|--------|
| | | 143℃×min | 度 | % | MPa | MPa | % |
| 1 | D | 30 | 73 | 420 | 25.6 | 18.4 | 24 |
| | | 40 | 75 | 408 | 25.1 | 18.7 | -- |
| 2 | RD | 30 | 72 | 388 | 26.0 | 20.9 | 27 |
| | | 40 | 74 | 372 | 24.3 | 19.6 | 24 |
| 3 | 4010 | 30 | 74 | 412 | 25.2 | 18.4 | 26 |
| | | 40 | 74 | 420 | 26.0 | 18.2 | 26 |
| 4 | SRP | 30 | 76 | 376 | 24.0 | 18.8 | 24 |
| | | 40 | 76 | 324 | 23.0 | 21.3 | 20 |

从表3中数据看出,胶料加入SRP后,硬度略有增加,扯断伸长率则稍有下降。因此,一般来说,SRP在胶料中的用量在1份以下(含1份)为宜。

(4)SRP对硫化胶热氧老化的防护

试片在143℃×30min下硫化,拉伸20%,在110℃的热空气中进行热老化试验,试验数据见表4。

从表4可以看出,在以天然橡胶为基本配方的胶料中,在110℃下老化时,4种防老剂分别单用,胶料的耐热氧老化性能均不佳。在3胶并用的实用胶料中,SRP与其它防老剂并用,则达到很好的耐热氧老化效果。

由此可见,SRP对胶料的硫化特性无不良影响,用量在1份(含1份)以下,对硫化胶的硬度和拉伸强度影响不大;在深色胶料配方中,与胺类防老剂并用时,胶料的耐热氧老

表2 胶料的硫化特性

| 胶料编号 | 防老剂 | t_{92} , min | t_{90} , min |
|------|------|----------------|----------------|
| 1 | D | 4.0 | 18.0 |
| 2 | RD | 4.0 | 14.8 |
| 3 | 4010 | 3.8 | 15.8 |
| 4 | SRP | 4.0 | 19.4 |

从表2中数据看出,加入防老剂SRP的胶料的硫化特性与加入防老剂D的极为相似。

(3)防老剂SRP对硫化胶物理性能的影响

1—4号配方胶料的物理性能见表3。

表4 胶料耐热氧老化性能对比

| 胶料编号 | 防老剂 | 应力松弛半衰期($\tau_{0.5}$), h |
|------|----------|----------------------------|
| 1 | D | 6.15 |
| 2 | RD | 14.5 |
| 3 | 4010 | 16 |
| 4 | SRP | 4.67 |
| 5 | D,SRP | 21.33 |
| 6 | RD,SRP | 26.67 |
| 7 | 4010,SRP | 22.67 |
| 8 | SRP | 26.33 |

化性能得到很大改善。可以用等量的SRP代替防老剂D,当然也可替代其它二芳基仲胺类防老剂,如防老剂A,DFC等。

2.2 防老剂SRP与酚类防老剂的对比试验

选择防老剂264和SP(均为非污染型)作为对比样品。

试验胶料为全天然橡胶胶料,基本配方:

天然橡胶 100;硬脂酸 1;氧化锌 5;促进剂 DM 1.0;硫黄 2.5;防老剂 变品种、变量。试验胶料编号为9—14。配方中的防老剂品种及用量见表5。

对硫化胶进行了德墨西亚屈挠、臭氧老化、应力松弛等几项试验,试验结果见表6。

从表6看出,防老剂用1.3份时,对屈挠

表5 防老剂品种及用量

| 胶料编号 | 防老剂品种 | 防老剂用量,份 |
|------|-------|---------|
| 9 | — | — |
| 10 | SRP | 0.7 |
| 11 | SRP | 1.0 |
| 12 | SRP | 1.3 |
| 13 | SP | 1.0 |
| 14 | 264 | 1.0 |

表6 胶料老化性能

| 项 目 | 胶 料 编 号 | | | | | |
|--|----------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 屈挠,万次/裂口级别 | 10.5/234 | 9/334 | 9/134 | 12/352 | 12/313 | 12/334 |
| 臭氧老化系数(臭氧浓度 4×10^{-4} , 拉伸40%, 40°C, 45h) | | | | | | |
| 静态 | 0.60 | 0.64 | 0.60 | 0.64 | 0.66 | 0.64 |
| 动态 | 0.74 | 0.73 | 0.74 | 0.76 | 0.77 | 0.74 |
| 应力松弛半衰期, h | | | | | | |
| 110°C | 12.8 | 14 | 17 | 17 | 16.3 | 14.8 |
| 80°C | 140 | 179 | 190 | 180 | 159 | 149 |
| 天候老化裂口时间(拉伸30%), d | 5 | 5 | 13 | 13 | 5 | 5 |

龟裂略有防护作用。防老剂SRP对臭氧老化的防护作用与防老剂SP和264相当;对热氧老化的防护作用,从应力松弛性能试验结果看,优于防老剂SP和264;耐天候老化性能优于SP和264。综合来看,防老剂SRP在胶料中的用量为1份较为合适,它在浅色胶料试样中未见有污染现象。

2.3 SRP 增粘作用

防老剂SRP的增粘作用是由其本身的特有结构所决定的,一方面,防老剂SRP的强极性基团与极性织物层之间有较强的范德华力,另一方面,SRP的非极性基团对橡胶分子有亲和力,并通过链与链的缠绕,增加了橡胶层与织物层间的结合力。

根据浙江双牛橡胶股份有限公司在输送带中的实际应用,其增粘效果能使附着力提高15%—30%,同时,原配方中防老剂RD可减少一半,有关试验结果见表7,8和9。

以尼龙帘布覆胶配方为基础,变动部分原材料,胶料附着力对比见表7。

以纤维帘布覆胶配方为基础,变动部分原材料,胶料附着力对比见表8。

在覆胶配方中变动部分原材料,胶料附着力对比见表9。

3 结语

防老剂SRP的特殊结构决定了它所具有的防老化和增粘两大性能,这种结构也决

表7 胶料附着力对比

| 编 号 | 防老剂RD,份 | 再生胶,份 | 防老剂SRP,份 | 附着力, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ | | | |
|-----|---------|-------|----------|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| | | | | 下覆盖胶 | 1-2 布层间 | 2-3 布层间 | 3-4 布层间 |
| L-1 | 2 | 0 | 0 | 4.7 | 8.1 | 7.85 | 7.35 |
| L-2 | 0 | 0 | 6 | 5.8 | 8.0 | 9.0 | 8.3 |
| L-3 | 2 | 10 | 6 | 5.0 | 8.4 | 8.3 | 8.5 |
| L-4 | 2 | 10 | 0 | 5.0 | 5.9 | 6.3 | 6.6 |

表 8 胶料附着力对比

| 编 号 | 粘合剂 A, 份 | 防老剂 SRP, 份 | 附着力, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ | | |
|-----|----------|------------|--------------------------------------|---------|---------|
| | | | 1-2 布层间 | 2-3 布层间 | 3-4 布层间 |
| S-1 | 5 | 0 | 4.1 | 4.7 | 4.7 |
| S-2 | 0 | 10 | 3.8 | 4.0 | 3.5 |
| S-3 | 5 | 2 | 4.2 | 4.5 | 4.2 |
| S-4 | 5 | 4 | 5.1 | 5.5 | 4.9 |

表 9 胶料附着力对比

| 编 号 | SAC*, 份 | 轮胎再生胶, 份 | 防老剂 SRP, 份 | 白炭黑, 份 | 附着力, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------------------|---------|----------|------------|--------|--------------------------------------|
| GV ₁₂₋₁ | 28 | 30 | 0 | 0 | 3.6 |
| GV ₁₂₋₂ | 18 | 30 | 0 | 10 | 3.7 |
| GV ₁₂₋₃ | 18 | 30 | 10 | 0 | 4.0 |
| 普覆 | 28 | 0 | 0 | 0 | 3.3 |

* 硅铝炭黑。

定了与现有防老剂相配合而形成的协同效应。从实际应用看, 防老剂 SRP 成本低, 有着

显著的经济效益。

收稿日期 1993-12-01

BX 型热塑性橡胶正式投产

由北京化工大学高分子系朱玉俊教授研制并已获国家专利(专利号为 ZL911099768, 证书号为 27961)的 BX 型热塑性橡胶不久前正式投入生产。BX 型系列产品按邵尔 A 型硬度共分为 6 个品级, 分别为 BX-56, BX-62, BX-70, BX-80, BX-86 和 BX-92。该橡胶性能优良, 耐高低温, 加工简便。其中 BX-80 品级在河北徐水石油物探局特种橡塑厂投产。BX-80 与美国同类材料 Santoprene 对比试验结果如附表所示。

该材料可用热塑性塑料加工的各种方法(注塑、挤出、模压、压延)成型加工, 边角废料可返炼利用。主要用于高级电线电缆、防水卷材、建筑及汽车、火车用高级密封条、防尘罩

等轿车用弹性配件、各种大小头管件、齿形传送带等。

附表 BX-80 与美国 Santoprene 201-80 性能对比

| 性 能 | BX-80 | Santoprene |
|---------------------------------------|---------------------|------------|
| | | 201-80 |
| 邵尔 A 型硬度, 度 | 82 | 84 |
| 300% 定伸应力, MPa | 10.0 | 8.2 |
| 拉伸强度, MPa | 14.4 | 10.5 |
| 扯断伸长率, % | 420 | 400 |
| 扯断永久变形, % | 60 | 50 |
| 撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ | 41.0 | 38.0 |
| 老化系数 (135°C × 168h) | 0.98 | 0.93 |
| 介电系数 | 2.52 | 2.32 |
| 脆性温度 | -68°C 全不断 -68°C 全不断 | |

(北京化工大学 赵学兰供稿)