

防老剂 DTPD 在橡胶中的应用

刘燕生 黄 炜 潘 革 魏清波 吴育生 付静贞

(北京轮胎厂 100085)

摘要 以天然橡胶/顺丁橡胶并用胶料对防老剂 DTPD 进行应用研究,结果表明,该产品的各项使用性能基本上达到了国外同类产品的水平;DTPD 碱性弱,对硫化和焦烧性能基本无影响,典型用量为 1.5份。

关键词 防老剂 DTPD,橡胶

防老剂 DTPD 为 N,N'-二甲苯基对苯二胺混合物,与防老剂 4010,4010NA 和 4020 属于一类,是固特异公司于 60 年代开发的一种抗臭氧剂^[1]。其特点是耐久性好,不喷出,对皮肤无刺激。它对轮胎和其它橡胶制品的臭氧、氧和屈挠疲劳老化有很好的防护效果,特别适用于使用条件苛刻的载重轮胎和越野轮胎,是氯丁橡胶的特效抗臭氧剂。

国外对 DTPD 在轮胎中的应用进行了许多研究^[1-10]。为实现引进子午线轮胎原材料国产化,北京轮胎厂与南京助剂厂合作研制防老剂 DTPD,该项目被列为“八五”国家重点攻关项目。南京助剂厂研制出样品并进行了中试,样品和中试产品由北京轮胎厂检验合格并送国外测试,经意大利皮列里公司全面检验证明,该产品达到了国外同类产品的质量水平^[11],并于 1991 年正式投入引进子午线轮胎生产线使用,历时 3 年,其各项性能均达到了应用要求。防老剂 DTPD 已由南京助剂厂正式投入批量生产,近期国内也有人对该防老剂进行了应用研究和评价^[12]。

1 实验

1.1 样品来源

国产防老剂 DTPD,南京助剂厂生产;进口防老剂 DTPD,德国拜耳公司生产(牌号为 3100);国产防老剂 4010,4010NA 和 4020,南京化工厂生产;进口防老剂 4020,美国孟山都

公司生产(牌号为 6PPD);其它原材料均为我厂正式批准使用的指定厂家的市售工业品。

1.2 试验方法

各种常规性能的测试均采用国家标准方法进行。臭氧老化条件:臭氧浓度 4×10^{-8} ;温度 40℃;伸长率:静态 50%,动态 50%;试验时间 69h。日光老化按 ASTM D518-74 进行。硫化特性试验:151℃采用 II 型流变仪,185℃采用孟山都 2000 型流变仪。

1.3 试验配方与混炼工艺

基本配方:天然橡胶(NR) 50;顺丁橡胶(BR) 50;炭黑 50;油 7;硬脂酸 2;氧化锌 3.5;石油树脂 3;蜡 1;促进剂 0.8;硫黄 1.8;防老剂 变品种、变量。

混炼工艺:采用 1.57L 密炼机(转速 $115r \cdot \min^{-1}$,压砣压力 0.35MPa)混炼母胶,停放 24h 后,在实验室用 6 英寸标准开炼机(速比 1:1.4)上加硫黄和促进剂。母胶生产工艺为:生胶 $\xrightarrow{40s}$ 加炭黑、油、化学品和防老剂等 $\xrightarrow{130s}$ 提压砣、清扫 $\xrightarrow[130-150^\circ C]{170s}$ 排料。

选择不同用量的 DTPD,以及在典型用量下各种防老剂间进行各项性能比较。

2 结果与讨论

2.1 化学特性分析

表 1 示出了不同防老剂的化学分析结果。从这些数据可以看出,国产 DTPD 的各项技

表1 防老剂的化学特性分析结果

项目	进口 DTPD		国产 DTPD		进口 DTPD	
	DTPD (3100)	粉末	4010 粉末	4010NA 块状	4020 块状	4020 (6PPD) 粒状
外观	粉末	粉末	粉末	块状	块状	粒状
熔点, °C	94	98	114	72	39	44
灰分, %	0.03	0.03	0.62	0.05	0.05	0.07
加热减量, %	0.02	0.01	0.04	0.04	0.59	0.00
红外光谱	合格	合格	合格	合格	合格	合格

注: 红外光谱与标准谱图比较。

术指标与进口 DTPD 相当, 两者的红外光谱与标准谱图相比均合格。对该产品进行的核磁共振分析表明, 国产和进口 DTPD 的化学成分相似。为确认国产 DTPD 质量, 将南京助剂厂研制的 DTPD 样品和工业化试生产样品送国外检验两次, 结果表明, 国产 DTPD 达到了国外同类产品的质量水平, 得到了意大利皮列里公司的认可^[11]。

2.2 防老剂 DTPD 用量对胶料性能的影响

考察了不同用量的国产防老剂 DTPD

对胶料硫化特性和硫化胶性能的影响, 结果见表2和3。

表2 国产 DTPD 对胶料硫化特性的影响

项 目	DTPD 用量, 份				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
<i>ML</i> (1+4)100 °C	55.8	56.0	57.4	56.4	56.3
门尼试验数据(125 °C)					
最小门尼值	43.9	44.9	46.1	44.0	44.8
<i>t</i> ₅ , min	37.6	35.3	34.6	34.5	34.4
Δt_{30} , min	8.2	7.9	7.6	7.6	7.3
流变仪数据					
151 °C					
<i>M_L</i> , dN·m	6.0	6.5	6.0	5.5	5.5
<i>M_H</i> , dN·m	50.0	51.0	52.0	50.5	52.0
<i>t</i> ₁₀ , min	8.5	8.0	8.0	8.0	7.5
<i>t</i> ₉₀ , min	15.0	14.5	14.0	14.0	13.0
185 °C					
<i>M_L</i> , dN·m	1.72	1.80	1.84	1.71	1.72
<i>M_H</i> , dN·m	9.74	10.44	10.88	10.26	10.33
<i>t</i> ₁₀ , s	38	38	34	36	36
<i>t</i> ₅₀ , s	66	68	66	66	66
<i>t</i> ₉₀ , s	108	106	103	102	103

表3 国产 DTPD 对硫化胶性能的影响

项 目	DTPD 用量, 份														
	0.5			1.0			1.5			2.0			2.5		
硫化胶性能(151 °C × 30min)															
硬度, IRHD	54			56			58			55			56		
拉伸强度, MPa	17.8			19.1			20.0			18.9			18.9		
扯断伸长率, %	610			620			630			600			600		
300%定伸应力, MPa	6.0			7.0			7.8			6.7			7.1		
100%定伸应力, MPa	1.3			1.5			1.6			1.4			1.5		
扯断永久变形, %	14			14			14			12			12		
撕裂强度, kN·m ⁻¹	53			52			52			50			49		
回弹值, %	59.5			57.3			58.8			59.0			59.0		
压缩生热, °C	13.0			13.0			12.0			12.5			12.5		
压缩永久变形, %	3.2			3.4			2.4			3.0			2.2		
磨耗量(1.61km), cm ³	0.13			0.15			0.14			0.13			0.14		
屈挠25万次裂口等级	0			0			0			0			0		
沸水抽提24h后															
拉伸强度, MPa	12.4			14.2			14.0			13.7			13.7		
扯断伸长率, %	390			400			390			430			400		
300%定伸应力, MPa	7.6			10.3			11.4			8.0			8.2		
热老化时间(100 °C), d	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
拉伸强度, MPa	13.9	11.0	9.9	15.6	12.7	11.4	17.8	13.9	12.4	16.8	13.7	12.7	16.8	14.0	12.7
扯断伸长率, %	460	330	290	440	330	300	460	350	300	460	380	330	440	350	300
300%定伸应力, MPa	9.2	10.0	—	9.9	11.2	—	10.4	13.9	—	9.8	13.7	—	10.1	14.0	—
撕裂强度, kN·m ⁻¹	35	29	24	39	28	26	42	34	26	41	30	26	39	30	27

从表2可以看出,防老剂 DTPD 用量的增加,对混炼胶的门尼粘度影响不大,但硫化速度略快,焦烧时间稍短,只是不明显,特别是对185℃高温硫化特性的影响不明显。这与其结构特性有密切关系,它是对苯二胺类防老剂中碱性最弱者之一,因此其用量的变化对混炼胶的焦烧和硫化特性无显著影响。

从表3可以看出,随着 DTPD 用量增加到1.5份,拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力等性能达到最大值;用量继续增加时,这几项性

能下降,扯断永久变形减小。DTPD 用量增加到1.5份时,老化性能无改善并有下降趋势,沸水抽提试验也有类似的结果。这与国内的研究^[9]和固特异以及尤尼罗伊尔公司介绍的资料^[1,7]相一致。因此,防老剂 DTPD 的最佳用量为1.5份。

2.3 防老剂品种对胶料性能的影响

考察了几种对苯二胺类防老剂在同一用量下对胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响,结果见表4和5。

表4 防老剂品种对胶料硫化特性的影响

项 目	国产 4010	国产 4010NA	国产 4020	进口4020 (6PPD)	国产4010NA /国产 DTPD	国产 DTPD
ML(1+4)100 C	52.9	50.5	49.7	52.5	54.6	56.4
门尼试验数据(125℃)						
最小门尼值	42.7	40.7	39.2	41.3	43.0	44.0
t_5 , min	33.0	29.0	29.5	32.5	30.0	34.5
Δt_{30} , min	6.1	5.4	5.7	6.0	5.2	7.6
流变仪数据						
151℃						
M_L , dN·m	5.5	5.5	5.0	5.0	6.0	5.5
M_H , dN·m	51.5	51.0	49.5	50.0	52.0	50.5
t_{10} , min	8.0	7.5	7.5	8.0	7.5	8.5
t_{90} , min	12.5	13.0	12.5	12.0	14.0	14.0
185℃						
M_L , dN·m	1.71	1.59	1.56	1.75	1.70	1.71
M_H , dN·m	9.87	10.09	10.06	9.86	11.20	10.26
t_{10} , s	35	32	33	33	31	36
t_{50} , s	68	62	63	65	60	66
t_{90} , s	103	99	100	103	98	102

注:防老剂用量为2份。

从表4可以看出,不同防老剂之间,各项性能虽然各有高低,但基本接近;防老剂 DTPD 的硫化速度和焦烧稍有迟延,这与它本身碱性弱有关。

从表5可以看出,防老剂 DTPD 老化初期的强伸性能不如其它对苯二胺类防老剂,老化后期的强伸性能与4010NA 和4020相近,说明 DTPD 初期防护效果差,但长效性好。防老剂 DTPD 的这种防护特性与其结构密切相关^[13]。作为屈挠龟裂抑制剂,不对称的芳基、烷基比对苯二胺效果好,因而耐屈挠性好;从抗臭氧剂角度分析,N 取代芳基的效

果小于烷基,即其效果比4010NA,4020等略差,但其挥发性小,防护作用可持续较长时间。防老剂 DTPD 与其它防老剂如4010NA 或4020并用,既能满足轮胎要求的初期防护效果好,也能保证轮胎使用后期甚至翻新后的防护效果,提高轮胎的使用性能。从日光老化结果看,几种防老剂的防护效果相当。防老剂的水抽提性是通过测定硫化试片上迁移出的防老剂被水提取量而得的,耐水抽提性最好的是防老剂 DTPD,最差的是4010,这一点对于在比较潮湿的环境中使用的轮胎或制品用的防老剂是很重要的。另外,据介绍^[3],防

表5 防老剂品种对硫化胶性能的影响

项 目	国产 4010	国产 4010NA	国产 4020	进口4020 (6PPD)	国产4010NA /国产DTPD	国产 DTPD
硫化胶性能(151℃×30min)						
硬度, IRHD	56	54	55	53	55	54
拉伸强度, MPa	19.8	19.4	19.3	19.3	19.1	18.9
扯断伸长率, %	640	640	620	640	630	600
300%定伸应力, MPa	7.0	6.3	6.7	6.4	7.0	6.4
100%定伸应力, MPa	1.5	1.3	1.3	1.3	1.7	1.3
扯断永久变形, %	14	16	14	14	14	12
撕裂强度, kN·m ⁻¹	51	51	49	57	52	50
回弹值, %	57.8	58.3	59.0	57.5	57.7	59.0
压缩生热, °C	13.5	13.0	13.0	14.0	12.5	12.5
压缩永久变形, %	3.2	3.0	2.4	4.0	3.0	3.0
磨耗量(1.61km), cm ³	0.18	0.16	0.12	0.16	0.14	0.13
屈挠25万次裂口等级	0	0	0	0	0	0
沸水抽提24h后						
拉伸强度, MPa	13.5	14.2	16.0	15.8	15.6	13.7
扯断伸长率, %	415	425	465	485	425	430
300%定伸应力, MPa	7.9	8.2	8.6	7.8	10.0	8.0
日光老化150d(5—10月, 试片弯曲)						
	—	无裂口	无裂口	无裂口	无裂纹	无裂纹
100℃×24h 热老化						
拉伸强度, MPa	18.1	17.7	16.9	17.2	16.8	16.8
扯断伸长率, %	480	510	470	470	430	460
撕裂强度, kN·m ⁻¹	43	41	46	59	45	41
100℃×48h 热老化						
拉伸强度, MPa	15.5	15.0	14.6	15.4	15.1	14.7
扯断伸长率, %	410	440	390	400	370	380
撕裂强度, kN·m ⁻¹	37	39	33	36	34	30
100℃×72h 热老化						
拉伸强度, MPa	13.2	13.6	13.0	14.0	13.0	12.7
扯断伸长率, %	340	360	350	350	320	330
撕裂强度, kN·m ⁻¹	33	34	32	40	30	26

老剂 DTPD 是对苯二胺类防老剂中抗金属毒害性最强的防老剂, 其抗金属毒害性比 4010NA 和 4020 等高。

表6示出了不同防老剂的动态和静态抗臭氧老化数据。从这些数据可以看出, 防老剂 DTPD 的动态和静态抗臭氧性均比其它对苯二胺类防老剂略差。影响胶料的静态臭氧老化性能的主要因素是防老剂的化学活性和溶解度, 而胶料的动态臭氧老化性能的影响因素除上述两个外, 还有其迁移性, 即防老剂分子量的影响: 分子量越大, 其迁移速度越慢。因 DTPD 的分子量比 4010, 4010NA 和 4020

表6 不同防老剂的抗臭氧老化性

品 种	老化系数	
	静态	动态
国产4010	0.88	0.90
国产4010NA	0.86	0.88
国产4020	0.85	0.90
进口4020(6PPD)	0.85	0.91
国产 DTPD	0.72	0.86

等大, 动态的防护效果也比它们差。各种防老剂的老化系数与其表面龟裂(照片略)有非常好的相关性。

利用防老剂 DTPD 的抗金属毒害性和

长期效果好的特点,将其用在引进子午线轮胎的不同部件中替代进口的 DTPD 与其它胺类防老剂并用,经长达3年多时间的使用,其防护效果达到了轮胎使用性能的要求,提高了产品的使用性能。

3 结论

(1)国产防老剂 DTPD 样品谱图与国外同类产品一致,化学成分相似,各项使用性能基本上达到了国外同类产品水平,可替代进口产品。

(2)防老剂 DTPD 碱性弱,对硫化和焦烧性能基本无影响,典型用量为1.5份。由于其抗金属毒害性好,发挥防护效果时间长,特别适合于在子午线轮胎的某些部件中使用。它的研制成功,填补了国内一项空白。

致谢 在此专题研究试验过程中,得到了厂有关领导和实验室的大力支持和帮助,在此一并表示感谢。

参考文献

1 美国固特异轮胎橡胶公司来华技术座谈资料.北京,

1979

- 2 供橡胶工业使用的拜耳产品(第六版,资料)
- 3 添田瑞夫等著,刘登祥译.轮胎用防老剂的技术预测.轮胎工业,1992;(1):22-27
- 4 Walker L A 和 Luecken J J. Antidegradants for ozone and fatigue resistance: Laboratory & tire test. Elastomers, 1980;112(5):36-41
- 5 德国拜耳公司座谈资料.北京,1992
- 6 Loderer D A *et al.*,周彦豪译.胺类抗降解剂效能和耐久性能的比较.橡胶译丛,1984;(3):22-30
- 7 美国尤尼罗伊尔公司与北京轮胎厂座谈资料.北京,1994
- 8 德国拜耳公司技术资料.1981
- 9 Milner P W *et al.* Diaryl p-phenylene diamines for long term tire protection—the proven system. Tire Technology International '93,1993;48-56
- 10 Russell A Mazzeo *et al.* Functions and mechanisms of antidegradants to prevent polymer degradation. Tire Technology International '94,1994;36-46
- 11 防老剂 DTPD 鉴定报告,皮列里公司,1990
- 12 刘连合等.新型防老剂 DTPD 防护性能试验研究.轮胎工业,1993;(4):10-11
- 13 《橡胶工业手册》编写小组.橡胶工业手册第二分册.修订版,北京:化学工业出版社,1989:193

1994年全国轮胎技术研讨会论文

防老剂 DTPD 通过化工部技术鉴定

橡胶防老剂 DTPD 是化工部科技司组织的“八五”国家重点攻关项目,是为子午线轮胎引进技术原材料国产化配套的项目。南京助剂厂已开发成功,并具有年产500t的生产能力,1994年12月14日在南京通过了化工部技术鉴定及验收。

橡胶防老剂 DTPD 的化学成分是 N, N'-二甲基对苯二胺混合物,其特点是具有防护时间长,抗金属毒害性好,不喷霜,对皮肤无刺激等。它特别适用于使用条件苛刻的载重轮胎和越野轮胎,同时又是氯丁橡胶的特效防护剂。防老剂 DTPD 若与防老剂 4010NA 或 4020 并用,既能满足轮胎使用初期防护效果好的要求,也能保证轮胎使用后期甚至翻新后具有较好的防护性能。

该防老剂是为引进意大利皮列里公司和美国费尔斯通公司子午线轮胎生产技术的重要配套原材料,由北京轮胎厂送意大利皮列里公司检测已得到认可。北京轮胎厂、大中华橡胶厂、青岛第二橡胶厂、河南轮胎厂对其进行了检测和应用试验,尤其北京轮胎厂自1991年连续使用至今,各项性能均符合要求。北京轮胎厂还将其与其它对苯二胺类防老剂进行了详细对比研究,在1994年全国轮胎技术研讨会上发表了研究论文。

在本次鉴定会上,专家们一致认为防老剂 DTPD 产品理化指标和使用性能达到国外同类产品水平,填补了国内空白。专家们预测,随着我国子午线轮胎生产技术的发展,防老剂 DTPD 有广阔的前景。

(北京轮胎厂 刘燕生供稿)