

防老剂 RDZ 在彩色胶鞋中的应用试验

杨泽恩,张松伟

(杭州雅加实业有限公司,浙江 杭州 311121)

摘要:介绍新型防老剂 RDZ 在彩色胶鞋中的应用试验,包括防老剂 RDZ 的变量试验、防老剂 RDZ 与胺类和酚类防老剂 RD,D,2246,SP-C,MBZ 和 DFC-34 的对比试验以及与防老剂 2246,SP-C 和 MBZ 的并用试验。结果表明,防老剂 RDZ 防热氧化效果优异、不变色、对浅色橡胶制品无污染,可以用于彩色胶鞋;单独使用时最佳用量为 1 份左右,与酚类防老剂并用可产生协同效应,防老化效果最好。

关键词:防老剂;热老化;硫化特性;彩色胶鞋

中图分类号:TQ330.38⁺2;TS943.714 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)10-0603-04

橡胶制品在贮存和使用过程中会受到氧、热、臭氧、金属离子、光和机械力等各种外界因素的作用而逐步丧失使用价值,这种现象称为橡胶老化。由于造成橡胶老化的原因很多,因此对橡胶老化的防护措施也多种多样,通常有选用耐老化性能良好的生胶品种、调整橡胶的交联结构、加入防护助剂以及避免橡胶受外界因素作用等措施,其中加入防护助剂是一种既简便又有效的方法。

防老剂 RDZ 作为一种新型防老剂,与其它传统防老剂相比具有以下优点:高效无毒,是防老剂 D,A 和 RD 等有致癌作用品种的理想替代品;不仅对硫化胶热、光和臭氧老化以及多种变形条件下的破坏具有防护作用,而且对变价金属和重金属起一定的钝化作用;非污染型,可用于一般彩色电线、电缆的绝缘和护套橡胶皮及彩色橡胶制品等;价格较低,替代防老剂 2246 和 MBZ 等非污染型防老剂可大幅度降低成本。为提高彩色胶鞋耐老化性能,我们进行了防老剂 RDZ 与其它多种防老剂的对比试验,现简要介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号为 3L 标准胶,越南产品。SBR,牌号为 1502,吉林化学工业公司产品。防老剂

RDZ,化学名称为 4,4'-二苯异丙基二苯胺,相对分子质量 405,外观呈白色颗粒状,(60±2)℃×2 h 条件下的加热减量不大于 0.7%;防老剂 RD 和 2246,浙江黄岩东海化工厂产品。防老剂 SP-C,上海橡胶助剂厂产品。防老剂 D,浙江永嘉化工助剂二厂产品。防老剂 MBZ,烟台新特耐化工有限公司产品。防老剂 DFC-34,吉林长春化工八厂产品。其它均为市售橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

NR 90,SBR 10,硫黄 2.2,促进剂 M/DM/D 1.9,活性氧化锌 3,硬脂酸 1,轻质碳酸钙 100,二甲苯树脂 1,防老剂 变品种、变量。

1.3 试验设备

XK-150 型开炼机,250 kN 油压平板硫化机,DXLL-3000 型电子拉力试验机,401A 型老化试验箱,MDR-2000DG 型无转子硫化仪。

1.4 试样制备

(1)混炼

生胶混炼 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 薄通 3 次 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 碳酸钙和软化剂 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 硫黄 $\rightarrow$ 薄通 3 次 $\rightarrow$ 下片,待用。

(2)硫化

沿压延方向截取试样,放入试样模中模压硫化,硫化条件为 140℃×6 min。

作者简介:杨泽恩(1964-),男,浙江诸暨人,杭州雅加实业有限公司高级工程师,学士,主要从事鞋用新材料的研究开发和应用工作。

1.5 性能测试

- (1)紫外线老化试验:将两根 15 W 的紫外光管在同一水平面放置,试样距离光管约 18 cm,连续直接照射 72 h。
- (2)耐日光曝晒试验:曝晒架与地面成 45°角,坐北朝南,试样曝晒 30 d。
- (3)热空气老化试验:试样在 70 ℃恒温老化箱中放置 48 h。
- (4)其它各项性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 防老剂 RDZ 的变量试验

胶料中分别添加 0,0.5,1,1.5 和 2 份防老剂 RDZ 进行变量试验,以确定防老剂 RDZ 的最佳用量。

2.1.1 硫化特性

胶料硫化仪测试结果见表 1。从表 1 可以看出,胶料的焦烧时间和正硫化时间随着防老剂用量的增大基本呈延长趋势,但总体变化不大,这说明防老剂 RDZ 对胶料硫化速率无太大影响。

表 1 变量试验胶料硫化仪(134 ℃)测试结果

项 目	防老剂 RDZ 用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
M _L /(N·m)	1.09	1.21	1.15	1.11	1.06
M _H /(N·m)	4.15	3.98	4.07	4.03	4.23
t ₁₀ /min	3.63	3.69	3.79	3.79	4.08
t ₉₀ /min	5.06	4.96	5.14	5.13	5.75

2.1.2 硫化胶性能

硫化胶物理性能测试结果见表 2。从表 2 可以看出,硫化胶的各项物理性能基本上不随防老剂 RDZ 用量的改变而改变,这表明防老剂 RDZ 对硫化胶各项物理性能无明显影响。

从表 2 也可以看出,热空气老化后,硫化胶的各项性能均有不同程度的下降,但仍优于参比胶料(不加防老剂);防老剂 RDZ 用量为 1 份时,硫化胶的综合性能最好,即防老剂 RDZ 的最佳用量为 1 份左右。5 种试样热空气老化后颜色均无明显变化,说明防老剂 RDZ 对浅色橡胶制品无污染,可以应用于彩色橡胶制品。

2.2 与其它防老剂的对比试验

为了检验防老剂 RDZ 耐老化的有效性,取胺

表 2 变量试验硫化胶物理性能测试结果

项 目	防老剂 RDZ 用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
邵尔 A 型硬度/度	65	65	64	65	64
300%定伸应力/MPa	4.2	4.2	4.4	4.0	4.2
拉断强度/MPa	15.8	16.6	16.5	13.1	16.4
拉断伸长率/%	540	559	542	526	553
拉断永久变形/%	33	30	30	30	30
70 ℃×48 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度/度	70	69	68	68	70
300%定伸应力/MPa	4.3	4.6	4.7	4.8	4.5
拉断强度/MPa	8.1	8.8	11.2	9.9	10.1
拉断伸长率/%	401	416	440	416	439
拉断永久变形/%	20	20	20	20	19
拉断强度变化率/%	48	47	32	26	38
拉断伸长率变化率/%	25	25	18	21	20

类防老剂 RD 和 D;酚类防老剂 2246,SP-C 和 DFC-34 及杂环类防老剂 MBZ 各 1 份进行对比试验。

2.2.1 硫化特性

胶料硫化仪测试结果见表 3。从表 3 可以看出,防老剂 RDZ 胶料的焦烧时间和正硫化时间比防老剂 RD 和 D 的长,与防老剂 2246 和 SP-C 基本相当,防老剂 MBZ 的硫化速率最大。

2.2.2 硫化胶性能

硫化胶物理性能测试结果见表 4。从表 4 可以看出,防老剂 RDZ 胶料的拉断强度、300%定伸应力和拉断伸长率均比含其它防老剂胶料的好。

从表 4 也可以看出,热空气老化后,硫化胶的拉断强度和拉断伸长率均有不同程度降低,含防老剂 RDZ 胶料的拉断强度变化率与防老剂 RD,SP-C 和 DFC-34 拉断强度变化率相当,比防老剂 D,2246 和 MBZ 大些;防老剂 RDZ 拉断伸长率变化率较小,由于拉断伸长率变化率是衡量橡胶防老化能力的主要指标,因此可以认为防老剂 RDZ 有较强的抗热氧老化特性。

2.2.3 老化后试样颜色变化

硫化胶在光、热和氧等作用下会老化和变色,因此采取 3 种方法进行各种防老剂防变色能力对比试验,考察老化后试样与硫化后封闭存放试样的变色情况,结果见表 5。

试样经过 3 种老化变色试验后颜色均有变

表 3 对比试验胶料硫化仪(134℃)测试结果

项 目	防老剂 RDZ	防老剂 D	防老剂 RD	防老剂 2246	防老剂 MBZ	防老剂 SP-C	防老剂 DFC-34
M _L /(N·m)	1.15	1.06	0.91	1.03	1.20	1.19	0.91
M _H /(N·m)	4.07	4.32	3.97	4.03	4.60	4.23	3.75
t ₁₀ /min	3.79	3.09	2.94	3.36	2.80	3.70	3.44
t ₉₀ /min	5.14	4.53	4.33	4.69	4.04	5.19	4.86

表 4 对比试验硫化胶物理性能测试结果

项 目	防老剂 RDZ	防老剂 D	防老剂 RD	防老剂 2246	防老剂 MBZ	防老剂 SP-C	防老剂 DFC-34
邵尔 A 型硬度/度	64	64	66	64	64	63	64
300%定伸应力/MPa	4.40	3.98	4.32	4.25	4.13	4.12	3.94
拉断强度/MPa	16.5	12.6	14.6	15.3	14.9	15.1	14.2
拉断伸长率/%	542	494	517	546	541	539	539
拉断永久变形/%	30	33	35	34	30	33	36
70℃×48 h 热空气老化后							
邵尔 A 型硬度/度	68	69	68	70	68	65	68
300%定伸应力/MPa	4.7	5.5	5.3	5.6	5.2	5.0	5.2
拉断强度/MPa	11.2	9.8	9.7	12.2	13.1	10.5	9.4
拉断伸长率/%	440	384	394	413	445	397	387
拉断永久变形/%	20	19	20	20	20	18	15
拉断强度变化率/%	32	22	33	20	12	30	33
拉断伸长率变化率/%	18	22	23	24	17	26	28

表 5 对比试验胶料老化前后试样变色情况

项 目	防老剂 RDZ	防老剂 RD	防老剂 D	防老剂 SP-C	防老剂 2246	防老剂 DFC-34	防老剂 MBZ
老化试验前	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄
紫外线老化后	浅黄	深黄	深黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄
天候老化后	浅黄	深黄	深黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄
热空气老化后	浅黄	深黄	深黄	浅黄	浅黄	浅黄	浅黄

化,防老剂 RD 和 D 的颜色变深最为明显,防老剂 RDZ 与防老剂 SP-C,2246,DFC-34 和 MBZ 等酚类防老剂颜色变化差别不大,试样老化后仍基本为浅黄色,这说明防老剂 RDZ 与酚类防老剂一样具有非污染性。

2.3 防老剂并用

通常两种链终止反应型防老剂并用时,抗氧化作用具有加和效果,即加和效应。当链终止反应型防老剂与破坏氢过氧化物型防老剂并用时,抗氧效果就远远超过两者的加和效应,产生协同效应。因此橡胶配方中常采用防老剂并用以改进防老效能,使之产生加和或协同效应。

由于防老剂 RD 和 D 具有污染性,在胶鞋等浅色橡胶制品中不宜采用,因此只考察防老剂 RDZ 与防老剂 SP-C,MBZ 和 2246 的并用效果,并用比均为 0.8/0.8。

2.3.1 硫化特性

胶料硫化仪测试结果见表 6。从表 6 可以看出,防老剂 RDZ/MBZ 并用胶料的焦烧时间和正硫化时间最短,硫化速率最大,其余胶料的焦烧时间和正硫化时间基本相当。

2.3.2 硫化胶性能

硫化胶物理性能测试结果见表 7。从表 7 可以看出,不同防老剂并用硫化胶的300%定伸应力、拉断伸长率和拉断强度差别不大。热空气老化后,胶料的拉断强度和拉断伸长率都有不同程度的下降,对比表 4 可知下降幅度明显比防老剂单用时小。防老剂 RDZ 分别与防老剂 SP-C,MBZ 和 2246 并用的 3 种胶料的拉断强度和拉断伸长率下降最小,综合老化性能较好,这主要是由于防老剂 RDZ 与酚类防老剂并用后产生了协同效应,使防老效果增强。

表 6 并用试验胶料硫化仪(134℃)测试结果

项 目	防老剂 MBZ/	防老剂 2246/	防老剂 RDZ/	防老剂 MBZ/	防老剂 MBZ/	防老剂 2246/
	SP-C	SP-C	SP-C	2246	RDZ	RDZ
$M_L/(N \cdot m)$	1.13	1.05	1.09	1.07	1.06	1.05
$M_H/(N \cdot m)$	4.21	4.08	4.08	4.22	4.22	4.12
t_{10}/min	2.89	3.57	3.51	3.12	2.94	3.70
t_{90}/min	4.30	5.24	4.91	4.43	4.11	5.00

表 7 并用试验硫化胶物理性能

项 目	防老剂 MBZ/	防老剂 2246/	防老剂 RDZ/	防老剂 MBZ/	防老剂 MBZ/	防老剂 2246/
	SP-C	SP-C	SP-C	2246	RDZ	RDZ
邵尔 A 型硬度/度	63	63	63	63	63	63
300%定伸应力/MPa	4.5	3.9	4.3	4.4	4.4	4.1
拉断强度/MPa	18.0	16.5	16.2	17.3	16.0	17.6
拉断伸长率/%	567	557	540	559	539	573
拉断永久变形/%	31	30	30	28	30	30
70℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	68	67	67	66	67	65
300%定伸应力/MPa	5.3	5.32	5.48	5.86	5.80	5.30
拉断强度/MPa	13.5	15.1	14.9	13.9	14.7	16.8
拉断伸长率/%	450	462	469	457	453	473
拉断永久变形/%	20	20	20	20	20	20
拉断强度变化率/%	25	8	8	19	8	4.5
拉断伸长率变化率/%	20	17	13	18	16	17

3 结语

经过防老剂 RDZ 的变量试验、防老剂 RDZ 与防老剂 RD,D,2246,SP-C,MBZ 和 DFC-34 的对比试验以及与防老剂 2246,SP-C 和 MBZ 的并用试验,证明防老剂 RDZ 作为一种新型防老剂既

具有胺类防老剂 RD 和 D 的高效防老性,又具有酚类防老剂 MBZ,2246 和 SP-C 的非污染性,可以用于彩色橡胶制品。防老剂 RDZ 比防老剂 RD 和 MBZ 便宜,可以降低原材料成本,具有推广应用价值。

收稿日期:2004-04-04

吉林石化阻燃 ABS 专用料通过
美国 UL 认证

中国分类号:TQ323.5 文献标识码:D

中国石油吉林石化分公司研究院研发的阻燃 ABS 专用料(牌号 0215F 和 0215FH)正式通过美国 UL(Underwriters Laboratories Inc.)认证机构 V-0 级测试,近期可获得黄卡。

UL 是美国 ISO 9000 权威认证机构,也是全球最大的安全检定中心。进入美国的电子、电工产品都需要有 UL 标志,否则美国海关有权拒绝其进入该国市场。每年有 100 亿个印有 UL 标志的新产品在美国各地销售。

阻燃 ABS 主要应用于电脑显示器和办公自

动化设备的外壳、家用电器及汽车零部件等。国际上要求用于生产电器、电子产品外部装饰材料的塑料树脂必须符合 UL 规格。目前国内阻燃 ABS 市场较大,国内 ABS 改性生产厂较多,下游用户对阻燃 ABS 的性能要求不尽相同,但都要求中、高档阻燃 ABS 产品通过美国 UL 认证。

吉林石化拥有目前国内最大的 ABS 生产基地,年产量为 18 万 t。此次通过 UL 认证,将提高吉林石化阻燃 ABS 产品档次和水平,进一步扩大吉林石化 ABS 产品的品牌影响,增强市场竞争力。

(中国石油吉林石化分公司研究院
张晓君 宋立新供稿)