

粉状防老剂 RD 在橡胶中的应用

陈 慧

(常州市五洲化工有限公司, 江苏 常州 213164)

摘要:对粉状防老剂 RD 及粒状防老剂 RD 进行了理化分析,并将这 2 种防老剂用于 NR/SBR/BR 并用胶中,对胶料物理性能和耐热氧老化性能进行了评价。结果表明,粉状防老剂 RD 与粒状防老剂 RD 中二聚体、三聚体、四聚体含量相当,胶料耐热氧老化性能也无明显差异。粉状防老剂 RD 比粒状防老剂 RD 更具有价格优势。

关键词:防老剂 RD;粉状;粒状;聚合物;耐热氧老化性能

防老剂 RD(国外称防老剂 TMQ)属酮胺类防老剂,化学名为 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体。众所周知,防老剂 RD 耐热氧老化性能优越,对金属的催化氧化有极强的抑制效果,毒性小,对橡胶的加工性能、硫化特性、硫化胶物理性能没有负面影响,广泛应用于氯丁橡胶(CR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)等合成橡胶及天然橡胶(NR)的多种制品中。由于其色泽浅黄,还可用于食品及卫生用橡胶制品。

防老剂 RD 的二聚体、三聚体、四聚体含量决定了其耐热氧老化性能,其中二聚体起最主要作用。聚合体含量越高,对热氧老化的防护功能越好。目前国内防老剂 RD 的生产厂家主要有江苏圣奥化学科技有限公司、南京化学工业有限公司化工厂、天津市拉勃助剂有限公司、兰州石油化工有限公司有机厂、常州市五洲化工有限公司等,每个厂家产品的品质及价格各有差异。评价防老剂 RD 质量的主要方法有 2 种,第一是通过理化分析得到防老剂 RD 中聚合体含量,聚合体含量越高,产品质量越好;第二是通过测试防老剂 RD 在胶料中的应用性能,对比胶料耐热氧老化性能的优劣,即胶料经过一定温度和时间老化后,胶料物理性能降幅越小,所添加产品的质量越好。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号 RSS1,广州市汇丰橡胶(集团)有

限公司产品;SBR,牌号 1500E,中石油兰州石化公司产品;BR,牌号 9000,中石化北京燕山石化公司产品;有机锌和防老剂 4020,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;炭黑 N220 和 N330,山西三强炭黑集团产品;粉状防老剂 RD,常州市五洲化工有限公司产品;其余均为轮胎工业生产用原材料。

1.2 试验配方

NR 50, BR 30, SBR 20, 炭黑 N220 25, 炭黑 N330 40, 有机锌 3, 硬脂酸 2, 填充油 23, 防老剂 4020 2, 防老剂 RD 1.5, 石蜡 4, 促进剂 CZ 0.7, 硫黄 2.2。

1.3 主要设备及仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机,青岛橡胶机械厂产品;1.7 L 密炼机,日本神户制钢公司产品;MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型无转子硫化仪、RPA2000 型橡胶加工分析仪、T2000 型拉力试验机,美国阿尔法科技有限公司产品;阿克隆磨耗试验机,上海化工机械厂产品;回弹性试验仪,VEB 公司产品;Agilent 1200 型高效液相色谱仪,江西省立康科技有限公司产品。

1.4 性能测试

胶料各项性能均按国家相应标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

根据 GB 8826—2003《防老剂 RD》对粉状防

老剂 RD 及粒状防老剂 RD 进行理化分析,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,粉状防老剂 RD 和粒状防老剂 RD 的理化分析项目都合格,测试结果相差不大。

表 1 粉状防老剂 RD 及粒状防老剂 RD 的理化分析结果

项 目	粉状防老剂 RD	粒状防老剂 RD
外观	黄褐色粉末	黄色颗粒
加热减量/%	0.20	0.18
灰分含量/%	0.05	0.02
软化点/℃	80.0	81.0

2.2 高效液相色谱(HPLC)分析

高效液相色谱测试分析结果如表 2。从 HPLC 分析结果来看,粉状防老剂 RD 和粒状防老剂 RD 的二聚体、三聚体、四聚体含量基本相当,初步推断两者耐老化性能不会有明显差异。

表 2 粉状防老剂 RD 及粒状防老剂 RD 的 HPLC 分析结果

项 目	粉状防老剂 RD	粒状防老剂 RD
苯胺含量/%	0.07	0.07
单体含量/%	1.37	2.35
二聚体含量/%	34.62	34.67
三聚体含量/%	11.65	12.10
四聚体含量/%	3.30	2.54

2.3 在胶料中的应用试验

试验胶料的一段混炼在 1.7 L 密炼机内进行,二段混炼在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机上进行。试验胶料性能见表 3。

从表 3 中可以看出,添加粉状防老剂 RD 胶料与添加粒状防老剂 RD 胶料的各项物理性能没有明显差异。两者门尼粘度基本相同,门尼焦烧时间也很接近。硫化特性参数显示,添加粉状防老剂 RD 胶料的转矩比添加粒状防老剂 RD 胶料稍大,拉断伸长率和拉伸强度也稍大,表明添加粉状防老剂 RD 胶料比添加粒状防老剂 RD 胶料的交联密度稍大。添加粉状防老剂 RD 胶料的撕裂强度比添加粒状防老剂 RD 胶料大 16%,表现出明显的优势。热空气老化后,两者硬度变化基本相当,100 ℃ $\times$ 24 h 热空气老化后,添加粉状防老剂 RD 胶料的拉伸强度下降率比添加粒状防老剂 RD 胶料更小。总体而言,粉状防老剂 RD 与粒状防老剂 RD 的耐热氧化性能基本相当。

表 3 试验胶料的性能

项 目	粉状防老剂 RD	粒状防老剂 RD
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	64	63
门尼焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	30.70	31.25
t_{30}/min	33.60	34.07
硫化仪数据(145 ℃)		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.56	2.31
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.24	14.03
t_{s2}/min	8.32	8.32
t_{10}/min	7.45	7.47
t_{90}/min	21.63	20.85
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.127	1.125
邵尔 A 型硬度/度	58	58
300%定伸应力/MPa	7.4	7.3
500%定伸应力/MPa	15.1	15.2
拉伸强度/MPa	22.5	22.0
拉断伸长率/%	672	664
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	29	25
回弹值/%	41.9	41.3
热空气老化(100 ℃ $\times$ 24 h)后		
硬度变化率/%	+9.4	+8.3
拉伸强度变化率/%	-8.8	-13.2
拉断伸长率变化率/%	-26.8	-26.7
热空气老化(100 ℃ $\times$ 72 h)后		
硬度变化率/%	+11.5	+10.3
拉伸强度变化率/%	-33.0	-33.6
拉断伸长率变化率/%	-45.1	-44.4

3 结 论

(1)通过对 2 种防老剂 RD 进行理化分析可以看出,粉状防老剂 RD 与粒状防老剂 RD 的理化性能都符合 GB 8826—2003 的要求;HPLC 测试结果表明,两者的二聚体、三聚体、四聚体含量也基本相当。

(2)应用试验结果表明,添加粉状防老剂 RD 的胶料在拉断伸长率、撕裂强度等方面比添加粒状防老剂 RD 的胶料更优;2 种防老剂对热氧老化的防护效果基本相同,没有明显差异。

(3)由于特殊的生产工艺及后处理方式,粉状防老剂 RD 的生产成本比粒状防老剂 RD 稍低,因此在具备同等耐老化性能的前提下,粉状防老剂 RD 更具有成本优势。