

不同有效成分含量防老剂 RD 对胶料性能的影响

赵雪娜,王琳琳,赵 颀

(北京首创轮胎股份有限公司,北京 102400)

摘要:在轮胎胶料中分别使用不同有效成分含量的防老剂 RD 进行试验。结果表明,不同有效成分含量的防老剂 RD 对胶料的老化前物理性能没有太大影响,但是对老化后胶料性能影响较大,有效成分含量较高的防老剂 RD 胶料的耐老化性能明显优于有效成分含量较低的防老剂 RD 胶料。

关键词:防老剂 RD;有效成分;二聚体;老化性能

防老剂 RD 是 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体,广泛应用于天然橡胶及各种合成橡胶中,赋予胶料优良的耐热老化性能,对胶料的加工性能、硫化特性及硫化胶的物理性能没有不良影响。

防老剂 RD 的有效成分为喹啉单体(TMDQ)的二、三、四聚体,其中二聚体是所有成分中对胶料耐热和耐屈挠龟裂性能最有利的,因此防老剂 RD 中二聚体含量是衡量其防护性能的关键指标,但目前我国国家标准中没有规定有效成分含量的具体指标,而不同厂家生产的防老剂 RD 的有效成分含量不同,产品质量差异较大。本工作使用了不同厂家生产且有效成分含量不同的防老剂 RD 在轮胎胶料中进行试验,对比不同有效成分含量的防老剂 RD 对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),印尼产品;丁苯橡胶(SBR),南京扬子石化有限公司产品;防老剂 RD,1# 和 2# 样品有效成分含量不同;其它均为橡胶工业常

用原材料。

1.2 配方

NR/SBR,100;炭黑,65;氧化锌,4;硬脂酸,1;硫黄,2.5;防老剂 RD,1.5,其它,6。

1# 配方采用 1# 防老剂 RD(1# 样品),2# 配方采用 2# 防老剂 RD(2# 样品)。

1.3 主要试验设备与仪器

1.5 L 型密炼机,法雷尔公司产品;XQ-250 型拉力机,江苏省江都真武橡胶机械厂产品;QLB-Q450 型平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;MDR2000E 型硫化仪和 MV2000 型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司生产。

1.4 胶料制备

试验胶料分 2 段混炼。一段在 1.5 L 密炼机内进行,混炼工艺为:橡胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 炭黑、小料、油 $\xrightarrow{130\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{140\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶;二段混炼在开炼机上进行。

1.5 性能测试

防老剂 RD 化学分析按 GB/T 8826 标准进

行。防老剂 RD 有效成分含量由北京橡胶工业研究设计院物化检测实验室采用液相色谱法测试得出。硫化胶的物理性能按相应的国家标准进行测试。天候老化试样为标准的强力试样,放置于室外,定期进行观察。

2 结果与讨论

2.1 防老剂 RD 的理化分析

首先对 2 种防老剂 RD 进行理化分析,结果见表 1。可以看出,1# 防老剂 RD 和 2# 防老剂 RD 的理化分析结果有一定差异,但均符合指标要求。

1# 防老剂 RD 和 2# 防老剂 RD 的有效含量测定结果见表 2。可以看出,1# 防老剂 RD 的有效成分含量较低,其中二聚体含量只有 4.38%,三聚体含量和四聚体含量无法确定;而 2# 防老剂

RD 的有效成分含量较高,二聚体含量高达 24.48%,二、三、四聚体含量总和达到 53.66%。

2.2 胶料物理性能试验

将 2 种防老剂 RD 进行配方试验,结果见表 3。

表 1 2 种防老剂 RD 的理化分析结果

项 目	1# 样品	2# 样品	国家标准
软化点/℃	89	98	80~100
灰分含量/%	0.08	0.01	≤0.50
加热减量/%	0.12	0.20	≤0.50

表 2 2 种防老剂 RD 的有效成分含量 %

项 目	1# 样品	2# 样品
二聚体含量	4.38	24.84
三聚体含量	无法确认	19.05
四聚体含量	无法确认	9.77
有效成分含量	4.38	53.66

表 3 配方试验结果

项 目	1# 配方		2# 配方	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	55.61		53.03	
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	24.25		24.46	
硫化仪数据(185 ℃×3 min)				
t ₁₀ /s	44		43	
t ₉₀ /s	96		98	
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	62	62	62	61
100%定伸应力/MPa	3.3	3.2	3.2	3.2
300%定伸应力/MPa	13.7	13.6	13.6	13.5
拉伸强度/MPa	20.5	19.7	21.1	19.9
拉断伸长率/%	463	456	469	450
拉断永久变形/%	12	14	13	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36		38	
屈挠龟裂/(7 万次)	FFF 型		FFF 型	
回弹值/%	53.3		53.0	
100 ℃×24 h 老化后				
拉伸强度下降率/%	13.20		6.60	
拉断伸长率下降率/%	32.46		21.78	
拉断永久变形/%	10		10	
100 ℃×48 h 老化后				
拉伸强度下降率/%	16.37		12.48	
拉断伸长率下降率/%	51.62		49.72	
拉断永久变形/%	10		10	
100 ℃×72 h 老化后				
拉伸强度下降率/%	36.69		28.22	
拉断伸长率下降率/%	76.09		53.09	
拉断永久变形/%	10		10	

可以看出,2个配方胶料的门尼粘度稍有差异,含有1[#]防老剂RD的胶料门尼粘度略高,硫化特性基本相当,说明不同有效成分含量的防老剂RD对胶料的硫化速度没有太大影响。从物理性能看,老化前2个配方胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形等指标基本相近。老化后2个配方胶料的性能差异凸显,在100℃下,经过24 h,48 h和72 h热老化后,1[#]配方胶料的拉伸强度下降率很大,分别是2[#]配方胶料的2.00,1.31和1.30倍。从拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率2项指标可以看出,2[#]配方胶料的耐老化性能优于1[#]配方胶料。

2.3 胶料耐候老化试验

在哑铃形试样的拉伸区域选定25 mm,将25 mm拉伸至37.5 mm,固定在模具上,与地面成45°倾斜角,进行耐候老化试验。耐候老化试验结果见表4。可以看出,2[#]配方胶料的耐老化性能优于1[#]配方胶料,有效成分含量较高的防老剂RD对硫化胶的耐老化性能有利。

表4 耐候老化试验结果

时间	1 [#] 配方	2 [#] 配方
1个月	无变化	无变化
3个月	细小裂痕	无变化
6个月	断裂	无变化

3 结论

轮胎行驶过程中易生热,为此对轮胎部件的耐老化性能要求较高,所以配方中使用的防老剂尤为重要。上述试验结果显示,不同有效成分含量的防老剂RD对胶料的耐候性能没有太大影响,但是对老化后性能影响较大,有效成分含量高的防老剂RD胶料的耐老化性能优于有效成分含量低的防老剂RD胶料。但现行国家标准并没有明确要求防老剂RD有效成分含量,因此,为更好地控制防老剂RD的产品质量,建议国家标准增加防老剂RD有效成分含量控制指标。同时希望防老剂RD制造企业加大研发投入力度,制定科学合理的生产工艺,提升产品有效成分含量,并保持产品质量稳定,为橡胶行业提供优质产品。

行业动态

“中国橡胶谷”联姻“世界橡胶之都”

日前,“世界橡胶之都”美国阿克隆市与中国橡胶谷所在地青岛市四方区签约为友好合作城区。据悉,中国橡胶谷一期2011年6月正式开张,总规划面积200多万m²,其中核心区33多万m²,规划建筑面积近100万m²。园区被国家科技部、教育部命名为“国家大学科技园”和“国家科技企业孵化器”。

中国橡胶谷通过橡胶化工原材料、轮胎、橡胶制品、橡胶机械以及相关机电等制造类企业及贸易公司和相关技术服务型企业、服务机构相融共生,企业间彼此为上下游、供需方,互相助力、资源共享,形成贸易、技术、人才、信息、文化高度集聚的橡胶行业生态圈,打造出全球橡胶产品的交易中心、科研技术中心、会展与博览中心、电子商务

中心、人才交流培训中心、信息中心、品牌孵化基地。

作为山东的龙头城市,青岛历来是山东橡胶行业发展的先锋,同时也是中国橡胶的主要集散地之一,大量天然橡胶通过青岛口岸转运,轮胎从青岛口岸输出。青岛橡胶市场活跃,成为国际橡胶工业的焦点市场。阿克隆市被誉为世界著名的橡胶之都,是固特异等一批世界级的橡胶企业所在地。青岛四方区与阿克隆市结好,将更有利于提升双方交往层次,增加合作,为双方在经贸、投资、文化、教育等多领域交流搭建更高平台,有利于加快四方区橡胶产业发展,提高中国橡胶谷的国际知名度,从而对青岛经济发展发挥积极作用。

吕晓梅