

橡胶防老剂的发展趋势

吕百龄 张惠丽

摘要:本文简要介绍橡胶防老剂的研发历史,论述轮胎用抗臭氧剂和抗氧剂,着重介绍国际顶级助剂公司研究开发的新品种,包括高效非污染型新品种和低挥发不易抽提的新品种,指出应努力开发耐高温热老化新品种,以适应高新技术对助剂更高的要求。

关键词:橡胶防老剂,抗臭氧剂,抗氧剂,污染型防老剂,非污染型防老剂

1 引言

橡胶是一种具有独特粘弹性的高分子材料,在工业、农业、国防和日常生活中获得了广泛的应用。由于橡胶制品在使用过程中会在氧、臭氧、光和微量金属作用下产生性能降解,俗称老化,故延缓或防止老化成为橡胶制品重要技术之一。能延缓或防止老化的物质称之为防老剂。

最早提出橡胶老化问题的人是斯皮勒,早在 1861 年前,他就对橡胶老化现象进行过系统的研究,并提出了自己的学说。

1870 年人们在分析天然橡胶初级产品时,发现胶中含有酚类天然保护剂。开始用苯酚、甲酚加到橡胶中作老化防止剂。1906 年发现六氢吡啶能提高橡胶耐老化性能。1918 年酚类衍生物被用作防老剂。1924 年威克尔曼和格雷发明 3-羟基丁醛- α -萘胺(即防老剂 AH)。1928 年洛宾森发明了苯基- α -萘胺(即防老剂 A)。1932 年卡可特和道格拉斯发明了丁醛苯胺(即防老剂 DA)。1933 年切斯诺柯夫发明了苯基- β -萘胺(即防老剂 D)。从 1930 到 1935 年间,防老剂氢醌、萘酚、对苯二胺相继问世。40 年代发明了一系列酚类衍生物及酮胺类、萘胺类衍生物;50 年代发明了抗臭氧防老剂;60 年代发明了反应性高分子防老剂,使防老剂品种多达 100 种以上。

综合性能最好的是 1937 年发明的对苯二胺类防老剂,又称为“4000 系列防老剂”。其代表性品种为 IPPD(4010NA)、6PPD(4020)和 77PPD(4030)等。这类防老剂不仅抗氧、抗臭氧,也抗屈

挠龟裂。缺点是有污染性,会使橡胶制品色泽加深,故一般用于黑色制品。酚类、取代酚类、醇酯、苄醚和咪唑类为非污染型防老剂,不会使橡胶制品变色,一般用于白色和浅色橡胶制品。其防护效能逊于对苯二胺类防老剂。

当今开发新型防老剂的方向,是寻找既能抗氧、抗臭氧,又能抗屈挠龟裂的非污染、不变色的新品;既能在静态下,又能在动态下对橡胶老化有优良的防护效能,经济上又不给用户增加过高的成本。近年来国际上几家大的助剂公司在新品的研究开发工作中已取得一些可喜的进展。

2 轮胎用防老剂

轮胎工业主要用两种类型的防老剂:轮胎外表部件,如胎冠、胎侧和子口外包胶等和大气直接接触,主要防止臭氧侵袭,故配方中多用抗臭氧剂和防护蜡;轮胎内部部件,如胎体、缓冲层(带束层)、胎面基部胶、三角胶等,不与大气接触,主要防止轮胎行驶中受剪切应力的作用导致温度升高的热氧老化,故胶料配方多用抗氧剂。

2.1 抗臭氧剂

轮胎工业最常用、性能最好的抗臭氧剂是对苯二胺类。按其结构两端 R、R' 基团不同,可分为 3 种类型。

(1) R、R' 均为烷基,这类对称取代双烷基对苯二胺很容易和氧、臭氧反应,它们能提供极好的静态抗臭氧性能,在二烯类橡胶中有很好的溶解度。由于它们有很高的反应活性和较高的挥发性,不

利于长时期对氧和臭氧的防护。

(2) R 为芳基, R' 为烷基, 这类不对称的对苯二胺能提供极好的动态抗臭氧性能, 同时也能显著改善抗氧和耐屈挠龟裂性能。

(3) R、R' 均为芳基, 这类对称取代双芳基对苯

二胺是很好的橡胶抗氧剂, 由于在橡胶中迁移速度慢, 也是很有效的抗臭氧剂, 它们在橡胶中溶解度有限, 如在天然/顺丁橡胶共混胶中最大溶解度仅为 1 份。详见表 1。

表 1 三种结构类型的对苯二胺

化学结构			
类型	(1) 双烷基型 PPD	(2) 芳烷基型 PPD	(3) 双芳基型 PPD
举例	77PPD 即 4030	6PPD 即 4020, IPPD 即 4010NA	DPPD 即防老剂 H

表中所列不对称芳烷基型对苯二胺的抗臭氧效果最好, 该类中的 IPPD 即 4010NA 应用最广泛, 但由于它可被水从橡胶制品中抽提出来, 故会和水接触的制品(如轮胎)越来越多地使用不会被水抽提出来的 6PPD 即 4020。

3 种类型的对苯二胺均有污染性, 它们能使橡胶制品变色。即使用于象轮胎那样的黑色制品, 也会使新产品看起来象旧产品一样。使用这类抗臭氧剂, 一般需和防护蜡配用, 能进一步改善静态抗臭氧性能。

2.2 抗氧剂

轮胎用抗氧剂主要有 2 种类型, 即胺类和酚类。助抗氧剂是含三价磷化合物和含二价硫的化合物。其化学结构通式即每种类型的主要代表性品种见表 2 和表 3。

表 2 胺类抗氧剂

通式	
举例	ODPA(OD), ADPA(BLE), TMQ(RD)

表 3 酚类及亚磷酸酯类

通式			
类型	受阻酚	双酚	亚磷酸酯
举例	SPH(SP)	O-MBP 14(2246)	TNPP(TNP)

在实际使用中总是抗臭氧剂和抗氧剂搭配着使用。轮胎外部部件侧重用抗臭氧剂; 轮胎内部部件则侧重用抗氧剂。比如 1 份 4020 与 1 份 RD 并用, 能提供胎面足够的防护效能。防老剂 H 与 RD 并用不仅能改善耐老化性能, 而且能改善耐屈挠性能, 再搭配加入物理防护蜡, 还能改善静态抗臭氧老化性能。

3 新型防老剂发展趋势

3.1 高效非污染型新品种

现有的抗臭氧剂和抗氧剂品种均有一个特点, 凡是防护效能好的均属污染型品种, 非污染型品种一般防护效能较差。对于白色或浅色制品, 因其对色泽保持率要求高, 只能在色泽稳定性和防老化性能之间取其折衷, 适当牺牲一些防护效能以保持制品在使用过程中色泽不变。为了取得防护效能和色泽稳定的统一, 国际大的助剂公司在努力开发新品。(下转第 13 页)

表 3 氯化聚乙烯进出口量 万 t

年份	1995	1996	1997	2001
出口	0.38	0.4	0.5	1.16
进口	—	—	—	1.0

由上可见,2001 年国内氯化聚乙烯的实际消耗量约 10 万 t,其中 70%以上用于塑料门窗异型材(2001 年我国塑料门窗异型材产量高达 100 万 t,以 100 份 PVC 使用 8 份 CPE 改性剂以及氯化聚乙烯生产厂耗用国产和进口 HDPE 折算),加

上塑料管材和板材,使用 CPE 约达 8 万 t,其余用于防水卷材及其他产品,使用氯化聚乙烯橡胶仅有 6~7%,其中亚星公司的 CPEI35B 约 3000~4000t,科利公司有 CM352 和 CM352L 约 2500t。2002 年底科利公司二期工程投产后,预计 2003 年亚星和科利两家的氯化聚乙烯橡胶的产量估计可达 1.5~2 万 t,基本满足国内的需求。

氯化聚乙烯树脂(CPE)和氯化聚乙烯橡胶(CM)的价格变化见表 4。

表 4 氯化聚乙烯历年价格变化

万元

类型	牌号	生产公司	年份				
			1991	1993	1996~2000	2001	2002
树脂(塑改型)	CPE135A	某公司	1.15	1.35	1.25	1.10	1.05~1.0
橡胶	CPE135B	潍坊亚星	—	—	—	1.25	1.15~1.05
	CM352	杭州科利	—	—	—	1.25	1.15~1.05
	CM352L	杭州科利	—	—	—	1.30	1.20~1.10

(上接第 5 页)

如德国 Bayer AG 开发出的双(1,2,3,6-四氢糠基苯甲醛)季戊四醇缩乙醛(AFS)和美国 Uniroyal 公司开发出的 2,4,6-三(N-1,4-二甲基苯基-对苯二胺)-1,3,5-三嗪(TAPDT)就是这类有代表性的新品种。尤其是 TAPDT 由于分子量高(MW693),在橡胶中迁移速度很慢,在 NR/BR 并用胎侧胶中对臭氧侵袭能起长时期的防护作用。而 AFS 则在三元乙丙橡胶和卤化丁基橡胶中使用效果很好,在通用橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶中效果不明显。

3.2 低挥发不易抽提新品种

现有的抗氧化剂存在的主要缺陷是易挥发和容易被水从橡胶制品中抽提出来。这两项缺陷严重影响其对橡胶制品老化的长期防护。

印度化学工艺学院用防老剂 DCP、DNP 和 DTBP 作母体原料分别合成 DCPMS、DNPMS 和 DTBPMS,经和广泛使用的苯乙烯化苯酚(防老剂 SP)对比试验表明,由于在分子中引入长的脂肪族链段,降低了挥发性,增加了在橡胶中的溶解度;分子量加大,使之不易从橡胶制品中被水抽提出来。因此,它们对天然橡胶热氧老化能进行长时期的有效防护,有望成为优良的防老剂新品种。

3.3 耐高温热老化新品种

现有的抗氧化剂只能对 100℃ 以下的橡胶制品进行有效的防护。车辆在高速行驶时,尤其是夏季高温条件下,轮胎温度可能会超过 100℃,如果不能进行有效的防护,由于高分子材料性能降解,会造成轮胎爆破,车毁人亡的悲剧。试验研究表明,轮胎破坏形式主要是热破坏。迄今为止还没有一种耐高温热老化防老剂新品种问世。这应当作为橡胶助剂行业研究开发的一个主攻方向。

4 结语

防老剂是橡胶助剂的一个大类,它的主要功能是防护橡胶制品在使用过程中受氧、臭氧、紫外光和有害金属侵袭导致的性能劣化,对保持制品长时期性能稳定有重要作用。

现有的防老剂品种虽能满足一般使用要求,但随着高新科技的发展,对配套橡胶制品性能提出了越来越高的要求。橡胶助剂行业应当与时俱进,努力开发新品以适应这种要求。努力的方向是开发高效非污染型新品种,低挥发不易抽提新品种和耐高温热老化新品种。

参考文献:略