

不同厂家防老剂 RD 性能的比较

崔淑芳, 朱之锋, 邓玉霞

(黄海橡胶股份有限公司, 山东青岛 266041)

摘要: 对不同厂家生产的防老剂 RD 进行理化分析和小配合试验。红外光谱分析和液相色谱分析结果表明: 各厂家防老剂 RD 的氨基含量、烷基成分等均有不同。用在胶料中, 胶料的热老化等综合性能也良莠不齐。

关键词: 防老剂 RD; 半钢胶芯胶; 红外光谱分析; 液相色谱分析; 老化性能

防老剂 RD 是 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的聚合物, 具有优良的耐热氧化性能, 和防老剂 4020 并用可使两者的防护性能达到最大化, 是最常用的一种热氧化剂。防老剂 RD 聚合物中的二聚体的耐热稳定性最好, 二聚体含量越高, 耐热稳定性越好。因为不同厂家生产的 RD, 二聚体、三聚体等的含量及组成差别较大, 防护性能也差别较大。而我国国家标准中仅规定了灰分、加热减量、软化点等几项标准, 按照国家标准对 RD 进行检验难以真实全面地反映 RD 的质量。本工作主要对几家不同厂家生产的 RD 进行理化分析, 并在半钢胶芯胶中进行实验研究和比较。

1 实验

1.1 原材料

1 标准胶, 海南产; 丁苯橡胶 1500 吉林产; 炭黑 N 351, 青岛玖琦炭黑厂产品; 炭黑 N 660 青州博奥炭黑厂产品; 防老剂 RD, 1[#]~7[#]分别为不同厂家产品; 其余均为轮胎工业生产常用原材料。

1.2 试验配方

天然橡胶 丁苯橡胶 100 炭黑 67.5 防老剂 RD 4 硫化体系 6.37 其他 适量。

1.3 主要设备和仪器

160mm×320mm 开炼机, 青岛橡胶机械厂产品; 1.7L 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 型橡胶加工试验仪和 T-2000 型拉力试验机, 美国埃迩法科技有限公司产品; 阿克隆磨损试验机, 上海化工机械厂产品; 回弹性试验仪, VEB 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

2.1.1 化学分析

根据《GB8826-2003 防老剂 RD 化学分析检验标准》对 1[#]~7[#]防老剂 RD 进行化学分析, 结果如表 1 所示。

表 1 不同厂家防老剂 RD 化学分析结果

样品	外观	加热减量 %	灰分 %	软化点 /°C
1 [#]	黄色粒状	0.07	0.01	89.2
2 [#]	黄褐色片状	0.24	0.14	89.0
3 [#]	黄褐色粒状	0.06	0	87.5
4 [#]	黄色小颗粒状	0.10	0.01	88.5
5 [#]	黄色片状	0.25	0.04	94.0
6 [#]	黄褐色片状	0.18	0.29	88.5
7 [#]	褐色小粒状	0.05	0.03	91.0
指标		≤ 0.50	≤ 0.30	82~94

从表 1 可以看出, 1[#]~7[#]样品检验都合格, 软化点基本都处于中上限, 测试结果相差不大。

2.1.2 红外光谱分析

红外光谱图表明 1[#]、4[#]氨基含量较大。2[#]样品与其它样品相差较大, 烷基成分较高。可能含有 -CO-基(羰基)。5[#]样品与其它样品有区别, 估计苯环取代基与其它样品不同。如图 1~4 所示。

2.1.3 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, 1[#]和 3[#]二、三聚体含量最高, 4[#]和 7[#]尚可, 6[#]含量较低, 仅及 1[#]、3[#]样品的 62%左右, 而 2[#]和 5[#]极差, 可能掺有其他成分。

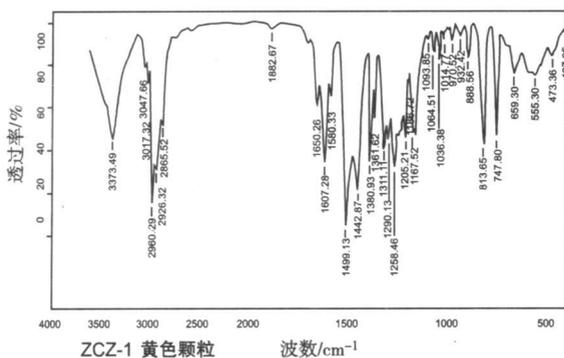


图 1 1样品红外光谱图

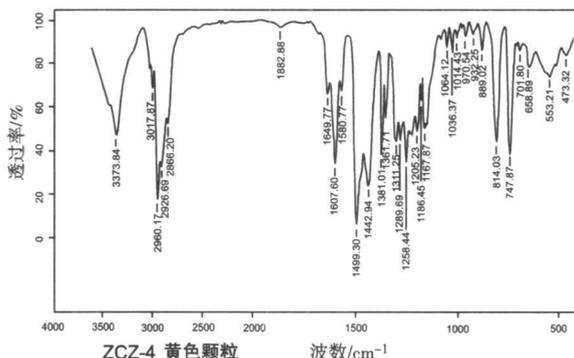


图 2 2样品红外光谱图

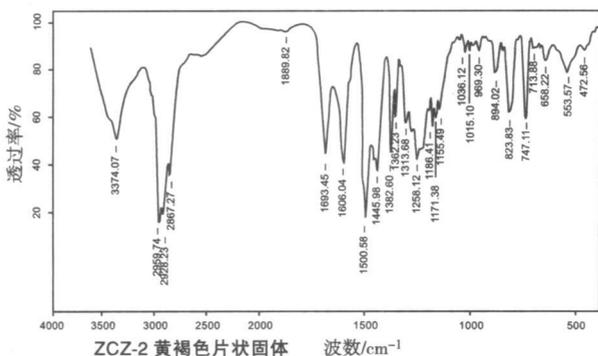


图 3 4样品红外光谱图

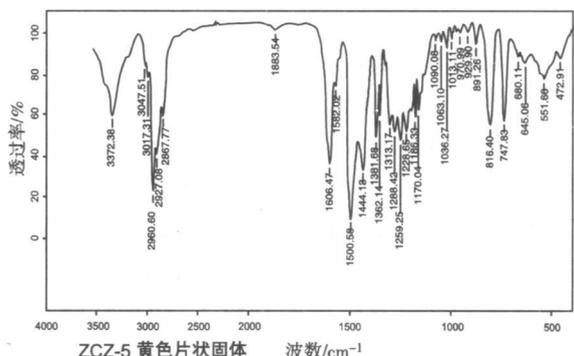


图 4 5样品红外光谱图

表 2 不同 RD 高效液相色谱测试分析结果

项目	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
苯胺 %	0.07	0.05	0.07	0.03	0.10	0.10	0.19
单体 %	2.35	5.80	1.37	3.96	6.39	6.85	6.87
二聚体 %	34.67	8.47	34.42	24.42	9.03	19.58	26.17
三聚体 %	12.10	1.21	12.65	12.03	3.01	8.16	11.74
四聚体 %	2.54	0.11	3.30	2.84	1.14	3.29	3.43

从 HPLC 分析结果来看, 1# 和 3# 二、三聚体含量最高, 4# 和 7# 尚可, 6# 含量较低, 仅及 1#、3# 样品的 62% 左右, 而 2# 和 5# 极差, 可能掺有其他成分。

2.2 小配合试验

小配合试验的一段混炼在 1.7L 密炼机内进行, 二段混炼在 160mm × 320mm 开炼机上进行。表 3 为小配合试验结果。

从表 3 中可以看出, 3# 门尼焦烧时间最长, 而 5# 的门尼焦烧时间最短, 3#、6# 的撕裂强度最高, 2# 十万次疲劳没有结束试片即断, 4#、5# 十万次疲劳拉断强度和拉断伸长率下降幅度较大, 热空气老

化后 2#、6#、7# 的拉断强度下降较大, 屈挠割口 2#、5# 最差, 3#、4# 较好, 其它项目各胶料间相差不大。综合分析, 1#、3#、4# 较好, 其次为 6#、7#。由此可以看出, 防老剂 RD 中二、三聚体含量不仅对胶料的热老化性能具有重要影响, 而且对疲劳、屈挠等动态性能也具有十分重要的影响, 试验结果基本与理化分析结果相吻合。

表 4 和表 5 分别为未硫化胶和硫化胶 RPA2000 型橡胶加工试验仪试验测试结果。从表 4 看, 各胶料的损耗因子 $\lg \delta$ 整体差别不大, 表明胶料的加工性能基本相同。从表 5 看, 3#、5# 的损耗因子 $\lg \delta$ 较小, 表明其硫化胶动态生热低。

3 结论

1. 通过对防老剂 RD 进行的理化分析可以看出, 不同厂家的产品基本上都符合国标 GB8826-2003 的标准要求, 但其二、三、四聚体含量相差较大。

2. 小配合试验结果表明,二、三、四聚体含量高的产品防护效果较好,其耐热老化、耐疲劳、屈挠等动态性能明显优于二、三、四聚体含量低的产品。

表 3 不同厂家 RD 小配合试验结果

试验项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼粘度 ML(1+4) 100°C	61	60	55	59	65	65	55
门尼焦烧 (138°C)							
t_5 /min	7.27	7.82	8.57	7.07	4.92	6.82	6.37
t_{35} /min	8.42	9.35	10.40	9.00	6.72	8.13	7.62
流变仪 (165°C)							
M_L / (dN·m)	1.21	1.185	1.076	1.093	1.21	1.247	1.064
M_H / (dN·m)	15.54	16.89	15.52	13.7	14.91	14.36	13.38
t_0 /min	1.79	1.86	1.92	1.85	1.86	1.85	1.73
t_5 /min	2.69	2.85	2.87	2.83	2.82	2.81	2.63
t_{10} /min	5.3	5.61	5.47	5.57	5.55	5.49	5.18
t_1 /min	1.7	1.74	1.82	1.79	1.76	1.78	1.68
t_2 /min	1.87	1.93	2.02	2.00	1.99	1.98	1.87
邵尔 A 型硬度 度	76	79	77	80	80	80	77
伸长率 %	356	372	369	388	355	359	398
永久变形 %	21	23	22	25	22	23	25
拉伸强度 MPa	17.2	17.7	16.5	17.6	17.5	16.4	17.0
300%定伸应力 MPa	15.4	15.5	14.8	14.6	15.7	14.8	13.7
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	76	83	95	86	84	96	76
回弹性 %	31	30	31	30	31	29	30
十万次疲劳							
伸长率 %	314	-	416	250	277	386	371
拉伸强度 MPa	17.2	-	17.7	14.1	14.7	17.0	17.0
100°C×48h热空气老化							
伸长率 %	195	348	189	193	149	196	210
拉伸强度 MPa	14.9	12.4	13.8	13.3	13.5	14.1	13.2
100°C×72h热空气老化							
伸长率 %	155	209	132	175	173	167	152
拉伸强度 MPa	13.9	13.8	13.0	14.6	13.5	12.6	12.0
屈挠裂口 /mm							
3000r	8.0	8.6	6.9	7.2	8.4	7.0	7.5
4500r	8.6	9.0	7.9	8.3	9.5	8.3	8.5
7500r	9.8	10.4	9.3	8.9	10.9	9.2	10.1
12000r	10.8	11.6	10.4	10.0	12.7	10.6	11.6
18000r	11.9	13.6	12.4	11.2	13.9	12.4	12.8
27000r	13.1	15.4	13.4	12.3	15.6	13.6	14.3
50000r	16.0	18.5	15.1	14.4	18.0	15.9	16.2

注:物理性能测试硫化条件为 160°C×20min.

表 4 未硫化胶应变扫描损耗因子 $\lg \delta$

应变 /Deg	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
0.05	0.815	0.901	0.943	0.689	0.85	0.78	0.848
0.1	0.831	0.853	0.909	0.794	0.84	0.836	0.903
0.2	0.877	0.901	0.859	0.879	0.898	0.887	0.915
0.5	0.856	0.878	0.854	0.879	0.861	0.853	0.901
1	0.836	0.858	0.838	0.855	0.836	0.825	0.884
2	0.918	0.918	0.917	0.923	0.899	0.897	0.955
5	1.182	1.161	1.207	1.195	1.164	1.15	1.203
10	1.564	1.526	1.615	1.582	1.538	1.535	1.593

表 5 硫化胶频率扫描耗因子 $\lg \delta$

频率 /cpm	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
100	0.258	0.248	0.239	0.251	0.241	0.258	0.252
200	0.259	0.252	0.24	0.252	0.244	0.265	0.26
500	0.268	0.262	0.248	0.259	0.249	0.263	0.266
800	0.278	0.275	0.254	0.267	0.256	0.275	0.27
1000	0.277	0.273	0.261	0.269	0.26	0.269	0.276
1200	0.281	0.279	0.257	0.273	0.261	0.277	0.277
1500	0.276	0.274	0.254	0.266	0.257	0.267	0.271
2000	0.267	0.266	0.24	0.255	0.244	0.26	0.255