

防老剂 JOL 对并用胶料性能的影响

杨树田

(辽宁轮胎厂 122009)

摘要 进行了防老剂 JOL 的单用、并用(与防老剂 4010NA)试验,考察了防老剂 JOL 对并用胶料性能的影响。将防老剂 JOL 应用于轮胎胎侧和内层帘布胶料中,对半成品胶料物理性能和轮胎耐久性能进行了考察。试验结果表明,防老剂 JOL 与橡胶行业普遍使用的防老剂 A 相比,硫化胶的耐热空气老化和大气老化性能均有不同程度的提高,且可降低防老剂原材料成本 39.97%。

关键词 防老剂 JOL,热空气老化,大气老化,轮胎

近年来,我国橡胶防老剂从品种和结构上发生了较大的变化^[1],特别是我国橡胶行业使用了 40 多年的萘胺类防老剂 A 的毒性,已经引起了配方工作者的关注,因而其产量和用量所占比例由过去的 81%降至目前的 30%^[2]。防老剂 A 逐渐被各种新型多功能、无毒防老剂所取代。由我厂与长春市通达化工技术实验厂开发的防老剂 JOL 已成功地应用于轮胎胶料配方中。为进一步考察防老剂 JOL 与防老剂 A 在性能上的差异,通过大量的实验室模拟试验及工业化应用试验,分析了防老剂 JOL 对天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)/丁苯橡胶(SBR)、NR/BR 和 NR/SBR 并用胶料性能的影响,同时考察了防老剂 JOL 对半成品胶料物理性能和轮胎(9.00—20 16PR)耐久性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

防老剂 JOL 系将芳烯烃和芳羟胺在催化作用下生成防老剂后吸附在白炭黑上精制成的,外观呈灰白色固体颗粒或粉末状,松散不发粘,采用 Q/CT DB 03—92 标准实际测定的防老剂 JOL 含量为 70.68%,水分含量为 0.3%,系长春市通达化工技术实验厂产品。防老剂 A 系国内某厂产品。防老剂

4010NA 系化工部南京化工厂产品。天然橡胶系进口马来西亚 SMR20 标准胶。其余为橡胶工业常用原材料。

1.2 热空气老化试验

将 2mm 厚的哑铃状硫化胶试样以自由状态悬挂在 101-4 型老化试验箱中,进行热空气老化试验。试验温度为 100℃,时间为 24,48 和 72h,然后按 GB3512—83 规定测试老化后的物理性能。

1.3 大气老化试验

将 2mm 厚的哑铃状硫化胶试样钉在曝晒架上,架面的方位朝正南,在不拉伸和拉伸(50%,100%)状态下进行阳光曝晒,按 GB3511—83 标准观察硫化胶试样出现裂纹的时间和断裂的时间。

1.4 硫化特性试验

采用美国孟山都 R100 型橡胶硫化仪在 147℃,3°弧条件下,按 GB9869—88 规定测定硫化特征值。

2 防老剂 JOL 单用对并用胶料性能的影响

2.1 防老剂 JOL 单用对 NR/SBR 并用胶料的影响

并用胶料试验基本配方为:NR 10;SBR 90;再生胶 100;硫黄 2.8;促进剂 3.2;氧化锌 5;硬脂酸 3;防老剂/JOL

(或防老剂 A) 2;石蜡 2;炭黑 65;碳酸钙 15;软化剂 21.5。防老剂 JOL 单用对 NR/SBR 并用胶料物理性能的影响见表 1。表 1 数据表明,防老剂 JOL 单用 2 份时,硫化胶热空气老化后的强伸性能达到单用 2 份防老剂 A 的水平,而门尼焦烧时间和正硫化速度与单用 2 份防老剂 A 相比变化不明显。

表 1 防老剂 JOL 单用对 NR/SBR 并用胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL	防老剂 A
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.31	6.14
$M_L, N \cdot m$	0.92	0.90
t_{10}, min	5.6	5.7
t_{90}, min	11.0	11.7
拉伸强度,MPa	10.9(9.9)	10.0(9.1)
扯断伸长率,%	481(236)	474(217)
300%定伸应力,MPa	7.33(9.61)	7.00(9.60)
扯断永久变形,%	21.2(7.6)	19.6(6.0)
邵尔 A 型硬度,度	68(78)	67(77)
屈挠 6 万次裂口等级	全断裂	全断裂
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	54.31	56.54
回弹值,%	30	30
密度, $Mg \cdot m^{-3}$	1.20	1.19

注:括号内数据为 100℃×24h 老化后的测定值。硫化条件为 137℃×30min。

2.2 防老剂 JOL 单用对 NR/BR 并用胶料性能的影响

并用胶料试验基本配方为:NR 50;BR 50;硫黄 2.3;促进剂 2.7;氧化锌 3.5;硬脂酸 2;防老剂 JOL(或防老剂 A) 5;炭黑 35;陶土 13;软化剂 7。防老剂 JOL 单用对 NR/BR 并用胶料物理性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,NR/BR 并用胶料中单用 5 份防老剂 JOL,正硫化时间较短,硫化胶耐疲劳性能较单用 5 份防老剂 A 略差,尚待进一步研究。

表 2 防老剂 JOL 单用对 NR/BR 并用胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL	防老剂 A
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	5.87	5.22
$M_L, N \cdot m$	1.19	0.92
t_{10}, min	14.8	15.7
t_{90}, min	25.0	29.9
拉伸强度,MPa	16.7(15.2)	16.1(14.7)
扯断伸长率,%	604(564)	626(608)
300%定伸应力,MPa	5.8(5.9)	5.2(5.4)
扯断永久变形,%	12.0(10.4)	10.8(19.2)
邵尔 A 型硬度,度	58(59)	56(58)
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	71.09(69.12)	68.70(67.51)
回弹值,%	45(45)	42(46)
疲劳寿命(拉伸 200%),次	12088(17922)	19133(20139)
屈挠 12 万次裂口等级	4,1,0	0,0,0

注:括号内数据为 100℃×72h 老化后的测定值。硫化条件为 142℃×40min。

3 防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用对并用胶料性能的影响

3.1 防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用对 NR/SBR/BR 并用胶料物理性能的影响

并用胶料试验基本配方为:NR 70;BR 10;SBR 20;硫黄 2.3;促进剂 1;氧化锌 5;硬脂酸 2.5;防老剂 JOL(或防老剂 A) 1;防老剂 4010NA 1.5;炭黑 40;软化剂 8。防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用对 NR/SBR/BR 并用胶料物理性能的影响见表 3。表 3 表明,用防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系取代防老剂 A/防老剂 4010NA 体系后,硫化胶经热空气老化后显示出较好的耐疲劳性能和强伸性能,这对改善轮胎的耐疲劳生热性和耐热氧老化性十分有利。其它试验结果虽略有高低,但总体基本达到防老剂 A/防老剂 4010NA 体系的水平。

表 3 防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用
对 NR/SBR/BR 并用胶料性能的影响

性 能	防老剂 JOL/防老 剂 4010NA	防老剂 A/防老 剂 4010NA
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	7.27	7.11
$M_L, N \cdot m$	0.96	1.03
t_{10}, min	6.2	5.9
t_{90}, min	10.5	10.2
拉伸强度, MPa	22.3(15.9)	22.5(15.5)
扯断伸长率, %	488(338)	509(354)
300%定伸应力, MPa	11.4(13.2)	10.7(13.0)
扯断永久变形, %	17.6(12.4)	18.0(10.0)
邵尔 A 型硬度, 度	63(67)	62(68)
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	80.52(49.82)	80.80(48.46)
回弹值, %	52(54)	52(54)
疲劳寿命(拉伸 200%)		
次	5239(1298)	5800(1193)
H 抽出力, N	159.2(161.0)	151.6(159.0)

注:括号内数据为 100℃×48h 老化后的测定值。硫化条件为 137℃×30min。

3.2 防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用对
NR/BR 并用胶料性能的影响

采用典型的轮胎胎侧胶胶料作为对比试验胶料。具体试验配方如下:NR 50;BR 50;硫黄 1.4;促进剂 0.9;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 JOL(或防老剂 A) 1.5;防老剂 4010NA 1.2;石蜡 1;炭黑 55;软化剂 7。防老剂 JOL/防老剂 4010NA 并用对 NR/BR 并用胶料大气老化(老化时间为 243 天)性能的影响见表 4。从表 4 可以看出,在相同的大气老化试验条件下,加入两种防老剂体系的硫化胶在不拉伸曝晒 40 天后未出现裂纹,而拉伸(50%,100%)曝晒 40 天后,均出现裂纹和裂纹扩展现象,只是加入防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系的硫化胶试样裂纹扩展的速度慢得多。加入防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系的硫化胶试片拉伸曝晒 243 天后,未断裂,尚在试验过程中;而加入防老剂 A/防老剂 4010NA 体系的硫化胶试样拉伸 100%曝晒的两片断裂,另一片欲断裂。

表 4 防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系对 NR/BR 并用胶料物理性能的影响

老化时间, d	防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系			防老剂 A/防老剂 4010NA 体系		
	未拉伸	拉伸 50%	拉伸 100%	未拉伸	拉伸 50%	拉伸 100%
40	未裂	欲裂	两片裂纹稀疏细小,另一片欲裂	未裂	一片裂纹细小,另一片欲裂	三片裂纹细长
128	未裂	未断	未断	未裂	未断	一片断裂,另一片欲断
243	未裂	未断	未断	未裂	未断	两片断裂,另一片欲断

注:未裂、未断硫化胶试样尚在试验过程中。

4 在轮胎胶料配方中的应用

4.1 在轮胎胎侧胶料中的应用试验

轮胎胎侧胶料试验基本配方为:NR 50;BR 50;硫黄 1.1;促进剂 1.2;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 JOL(或防老剂 A) 1.5;防老剂 4010NA 1.0;石蜡 1.5;炭黑 55;软化剂 7。两种胎侧胶料的物理性

能列于表 5。表中试验配方系指加入防老剂 JOL 的配方,生产配方则为采用防老剂 A 的配方。从表 5 可以看出,用防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系取代防老剂 A/防老剂 4010NA 体系加入轮胎胎侧胶料中,硫化胶具有较好的耐热氧老化性能,尤其是耐疲劳性能明显提高,这与实验室试验结果是一致的。

表 5 两种胎侧胶料的物理性能

性 能	试验配方	生产配方
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.12	6.17
$M_L, N \cdot m$	1.57	1.58
t_{10}, min	9.0	9.6
t_{90}, min	16.6	17.6
拉伸强度, MPa	17.1	16.0
扯断伸长率, %	473	438
300%定伸应力, MPa	9.4	9.6
扯断永久变形, %	7.2	6.8
邵尔 A 型硬度, 度	60	60
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	89.66	87.74
回弹值, %	50	50
疲劳寿命(拉伸 200%), 次	7804	5790
屈挠 12 万次裂口等级	0,0,0	0,0,0
密度, $Mg \cdot m^{-3}$	1.12	1.12
100℃×24h 老化后		
拉伸强度变化率, %	+12.9	+12.5
扯断伸长率变化率, %	+20.5	+23.3
300%定伸应力变化率, %	-18.1	-32.3
扯断永久变形变化率, %	+27.8	+35.3
硬度变化率, %	-5.0	-6.7

注:硫化条件为 142℃×40min。

4.2 在轮胎内层帘布胶料中的应用试验

轮胎内层帘布胶料的试验基本配方为: NR 80;BR 10;SBR 10;硫黄 2.2;促进剂 1.15;氧化锌 4;硬脂酸 3;防老剂 JOL(或防老剂 A) 1;防老剂 4010NA 1.5;炭黑 35;软化剂 10。两种内层帘布胶料的物理性能列于表 6。表中试验配方系指加入防老剂 JOL 的配方,生产配方是指采用防老剂 A 的配方。表 6 数据表明,采用防老剂 JOL/防老剂 4010NA 体系的硫化胶热空气老化后性能变化率较小,其它结果虽然略有高低,但水平与防老剂 A/防老剂 4010NA 体系非常接近。

表 6 两种内层帘布胶料的物理性能

性 能	试验配方	生产配方
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.50	6.44
$M_L, N \cdot m$	0.98	0.94
t_{10}, min	4.3	4.2
t_{90}, min	9.7	9.5
拉伸强度, MPa	22.2	24.7
扯断伸长率, %	561	641
300%定伸应力, MPa	7.9	7.2
扯断永久变形, %	20.4	24.0
邵尔 A 型硬度, 度	59	59
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	91.47	85.67
回弹值, %	52	53
H 抽出力, N	195.4	180.8
疲劳寿命(拉伸 200%), 次	8130	7580
密度, $Mg \cdot m^{-3}$	1.09	1.09
100℃×24h 老化后		
拉伸强度变化率, %	+14.9	+24.3
扯断伸长率变化率, %	+21.0	+29.5
300%定伸应力变化率, %	-32.9	-41.7
扯断永久变形变化率, %	+5.9	+11.7
硬度变化率, %	-8.5	-5.1
H 抽出力变化率, %	+16.1	+14.5

注:硫化条件为 137℃×30min。

4.3 轮胎耐久性试验

采用试验配方的轮胎胎侧、内层帘布等胶料,制作了 9.00—20 16PR 轮胎。按 GB516—89 标准测定的轮胎耐久性结果为:运行 77h 后,胎冠、胎侧、胎面接头和帘布层没出现龟裂、掉块、脱层等现象,达到国家优质品所要求的 77h 标准。

5 经济效益

防老剂 JOL 不仅是橡胶加工过程较为理想的防老剂,而且成本低廉。按目前市售价(防老剂 JOL 为 13806 元·t⁻¹,防老剂 A 为 23000 元·t⁻¹)计算,用防老剂 JOL 等量取

代防老剂 A, 以我厂年用防老剂 JOL120t 计, 全年可节省资金 110 万元以上。同时还可取消防老剂 A 的加工粉碎工序, 节约能源, 改善操作环境, 减轻劳动强度。

6 结论

防老剂 JOL 含有不饱和烯烃结构, 故与橡胶具有良好的相容性。它能以化学键的形式结合在橡胶分子上^[3], 其热挥发性低、污染小^[4], 符合橡胶加工技术要求, 可用来取代防老剂 A。如果在并用胶料中与防老剂 4010NA 并用, 则硫化胶的耐老化性能与防老剂 A/防老剂 4010NA 体系相当。

在轮胎胶料配方中用防老剂 JOL 取代防老剂 A, 从多次抽样检查结果看, 轮胎各项物理性能均超过现行的国家标准。近百万条轮胎在实际使用中均未出现异常的质量问题。

通过采用防老剂 JOL, 使防老剂原材料成本降低 39.97%。在目前防老剂 A 价格持续上涨的情况下, 应用防老剂 JOL 具有重要的现实意义。

致谢 本工作得到本厂总工程师何国山高级工程师及其他有关同志的大力支持和帮助, 谨致谢意。

参考文献

- 1 李明东, 余传文. 中国橡胶助剂工业近况. 橡胶工业, 1994; 41(1): 109
- 2 许春华. 我国橡胶助剂的进展. 橡胶工业, 1995; 42(1): 46
- 3 朱敏. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984; 275
- 4 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983; 139

收稿日期 1995-06-01

相关行业

京郊建立公交综合试验场

由国家计委批准立项、交通部投资兴建的“八五”重点建设项目——交通部公路交通试验场一期工程, 于 8 月 25 日通过验收, 即将投入使用。

该试验场是目前国内标准最高的集公路研究、交通工程研究和汽车研究为一体的综合试验基地, 占地面积 2.4 万 km², 位于北京市东南的通县大杜社乡, 毗邻京津塘高速公路。

已建成并通过交工验收的工程包括: (1) 高速循环跑道。全长 5.5km, 由直线段、缓和曲线段和圆曲线段组成闭环, 高速环道由低速、中速、高速 3 条车道组成, 设计时速分别

为 70、130 和 190km。(2) 不同摩擦系数试验路 A。主要用于路面抗滑试验研究、路面构造研究, 以提高路面抗滑安全性能。(3) 不同摩擦系数试验路 B。该试验路可进行汽车动力性、燃油经济性、制动性、操纵稳定性等常规性能试验研究。(4) 交通工程试验广场。该广场是将人、车、路和环境作为一个整体进行试验研究, 通过模拟多种交叉路口和分道形式、探求最优或较优的布置形式、合理的交通指挥方式以及科学的信号控制模式, 同时也可以为城市路口的规划和开发新交通系统提供试验基地。(5) 道路构造物碰撞试验场。可进行车辆与护栏、车辆与隔离墩等道路构造物的碰撞试验。(6) 组合试验路。布置在高速环道外围, 也称为车辆可靠性耐久性试验路, 目前已完成路基基础工程。

(摘自《中国汽车报》, 1995, 9, 13)