新工艺环保型防老剂 264 对天然橡胶热氧老化性能的影响

赵艳芳，李章卫，樊明森，陈荣凤
（海南大学材料与化工学院，海南 海口 570228）

摘要：对比普通防老剂 264，研究新工艺环保型防老剂 264（简称新型防老剂 264）对天然橡胶（NR）胶料的硫化特性、热氧老化性能及其耐水抽出性能的影响。结果表明，与普通防老剂相比，新型防老剂 264 对 NR 胶料的硫化特性影响不明显，其耐水抽出性能及胶料的耐热氧老化性能较好，更适合在潮湿的环境下使用。新型防老剂 264 在 NR 胶料中的用量以 1～2 份为宜。

关键词：天然橡胶；新工艺环保型防老剂 264；硫化特性；热氧老化性能；耐水抽出性能

随着橡胶工业的发展，橡胶制品的应用越来越广，对其性能要求也越来越高。在橡胶中加入防老剂是延缓橡胶材料老化或改善耐老化性能的最有效、最经济的方法。橡胶制品的老化是指在加工、贮存和使用过程中，由于受氧、日光以及周期性应力等综合因素的作用，逐渐失去原有的优良性能。为了防止橡胶老化或改善其耐老化性能，人们在橡胶的降解与稳定等方面进行了广泛而深入地研究。目前研究重点放在研制毒性小、污染性低、耐抽提、耐老化时间持久、来源容易、价格低廉的新型防老剂方面。新工艺环保型防老剂 264（以下简称新型防老剂 264）就是一种新型防老剂。

新型防老剂 264 是以普通防老剂 264 为基体，用防老化的协同增效剂加以改性，经过特殊的工艺处理研制而成，呈粉末状。本课题通过与普通防老剂 264 对比，研究新型防老剂 264 对天然橡胶（NR）胶料的硫化特性、热氧老化性能及其耐水抽出性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR，牌号 SCR5，海南天然橡胶产业股份有限公司产品；新型防老剂 264，浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品；其它配合剂均为橡胶工业常用配合剂。

1.2 配方

试验配方：NR 100，氧化锌 5，硬脂酸 0.5，促进剂 M 0.7，硫黄 3，防老剂 变品种、变用量（见表 1）。

1.3 主要仪器及设备

JTC-752 型开放式炼胶机，内蒙古兴华机械制造厂产品；XLB-D3508 型平板硫化机，上海第一橡胶机械厂产品；ODR-100E 型硫化仪，无锡蠡

表 1 各配方防老剂种类及用量 份

防老剂	配方编号										
	A0	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
新型防老剂 264	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0	0	0	0	0
普通防老剂 264	0	0	0	0	0	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

园电子化工设备厂产品；XL-50A 型拉力试验机，广州实验仪器有限公司产品；DL-401A 型老化试验箱，上海电理仪器厂产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼，加料顺序为：NR→硬脂酸→小料（促进剂 M、氧化锌、防老剂）→硫黄→下片。硫化：在 25 t 平板硫化机上进行，硫化条件为 145 ℃×t_{90}。

1.5 性能测试

硫化特性测试：采用 ODR-100E 型硫化仪，测定 145 ℃下胶料的硫化特性。

硫化胶的各项物理性能均按照相应的国家标准进行测试。

热空气老化试验：按照 GB 3512 制样，用 DL-401A型热氧老化试验箱进行热氧老化试验，老化温度为 100 ℃，老化时间为 24 h，48 h，72 h。

耐水抽出性试验：将一定质量的试样置于冷水中浸泡 24 h，然后在 100 ℃热水浴中搅拌 1 h，称量试样质量，计算试样的水溶物抽出率（ρ_1）以及防老剂抽出率（ρ_2），计算公式如下：

$\rho_1=(m_0-m_1)/m_0$

式中，m_0 和 m_1 为浸水前后试样质量。

ρ_2＝防老剂用量/(防老剂用量＋109.2)

2 结果与讨论

2.1 防老剂用量对 NR 胶料硫化特性的影响

不同配方的 NR 胶料硫化特性见表 2。

由表 2 数据可看出，加入防老剂后，胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均呈延长趋势，在防老剂用量相同的条件下，加入新型防老剂 264 的 NR 胶料 t_{10} 和 t_{90} 与普通防老剂 264 相差不大，说明 2 种防老剂活性相近，对 NR 胶料硫化特性的影响相似。在防老剂用量较小的情况下，与加入普通防老剂 264 的 NR 胶料相比，加入新型防老剂 264 的 NR 胶料 t_{10} 和 t_{90} 均较短，由此可以看出新型防老剂 264 的活性高，硫化速度快。加入新型防老剂 264胶料的 t_{10} 和 t_{90} 与空白试样相比变化不大，即新型防老剂 264 对胶料的硫化特性无明显影响；普通防老剂 264 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 与空白试样相比大一些，即普通防老剂 264 对胶料的硫化特性有明显影响。

表 2 不同防老剂种类及用量的 NR 胶料硫化特性

配方编号	t_{10}/min	t_{90}/min	$t_{90}-t_{10}$/min	M_L/(dN·m)	M_H/(dN·m)
A0	2.6	12.4	9.7	0.36	3.23
A1	2.5	12.3	9.6	0.50	3.65
A2	2.6	13.3	10.5	0.52	3.66
A3	2.6	13.1	10.5	0.31	3.76
A4	3.3	14.1	11.0	0.50	3.64
A5	3.1	14.3	11.0	0.41	3.60
B1	3.1	13.8	10.7	0.46	3.58
B2	3.1	14.4	11.3	0.44	3.37
B3	3.1	13.9	10.8	0.48	3.50
B4	2.5	13.3	10.6	0.48	3.44
B5	2.5	13.3	10.6	0.44	3.42

2.2 防老剂用量对 NR 胶料热氧老化性能的影响

图 1～3 分别为新型防老剂 264 和普通防老剂 264 用量对 NR 胶料热老化（100 ℃×24 h）后拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率及撕裂强度保持率的影响。

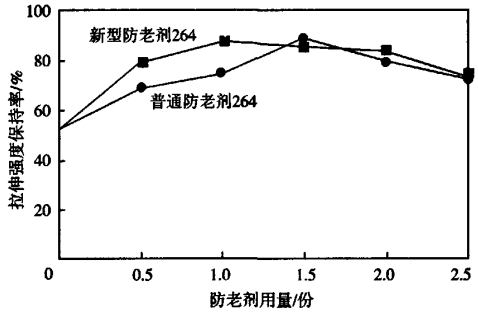

图 1 防老剂用量对拉伸强度保持率的影响

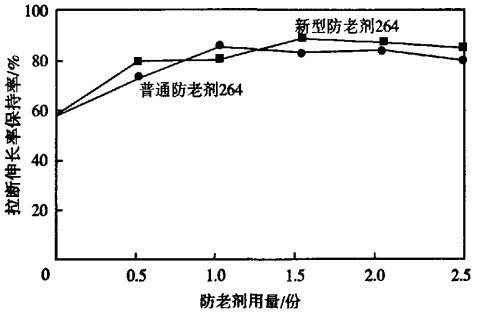

图 2 防老剂用量对拉断伸长率保持率的影响

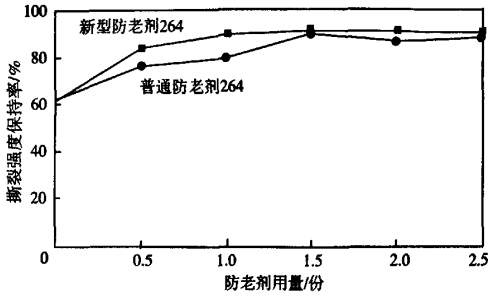

图 3 防老剂用量对撕裂强度保持率的影响

由图 1 可知，随着防老剂用量的增大，2 种胶料的拉伸强度保持率也均上升，新型防老剂 264 用量为 1 份时胶料的拉伸强度最高，普通防老剂 264 用量为 1.5 份时胶料的拉伸强度保持率最高；随着防老剂用量继续增大，胶料的拉伸强度保持率稍有下降；防老剂用量较小时，普通防老剂 264 胶料的拉伸强度保持率略低；在防老剂用量接近2 份后，2 种防老剂胶料的拉伸强度保持率基本接近。

由图 2 可知，随着防老剂用量的增大，2 种胶料的拉断伸长率保持率先上升，到某一数值后下降，然后趋于平稳。加入新型防老剂 264 的胶料的拉断伸长率保持率趋于平稳后高于加入普通防老剂 264 的胶料。新型防老剂 264 用量为 1.5 份时胶料的拉断伸长率保持率达到最大，而普通防老剂 264 用量为 1 份时胶料的拉断伸长率保持率达到最大。

由图 3 可看出，随着防老剂用量的增大，加入 2 种防老剂的胶料撕裂强度保持率均先增大，达到某一值后趋于平稳。防老剂用量为 1.5 份时，2 种胶料的撕裂强度保持率均达到最高，防老剂用量再增大，2 种胶料的撕裂强度保持率接近。但新型防老剂 264 用量在 1 份以上，胶料的撕裂强度保持率就趋于平稳，而普通防老剂 264 用量在 1.5 份以上胶料的撕裂强度保持率才趋于平稳。防老剂用量小于 1.5 份时，新型防老剂 264 胶料的撕裂强度保持率明显高于普通防老剂 264 胶料。

2.3 NR 胶料热氧老化性能随老化时间延长的变化

图 4～6 为加入不同防老剂（用量均为 1.5 份）的 NR 胶料在不同老化时间下的拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率和撕裂强度保持率的变化趋势。

由图 4 可知，2 种胶料的拉伸强度保持率均随着老化时间的延长而降低，在老化 0～24 h 时加入 2 种防老剂的胶料拉伸强度保持率接近；在老化 24～72 h 时加入新型防老剂 264 的胶料拉伸强度保持率稍高。总的说来，2 种防老剂对 NR 胶料拉伸强度保持率影响相差不大。

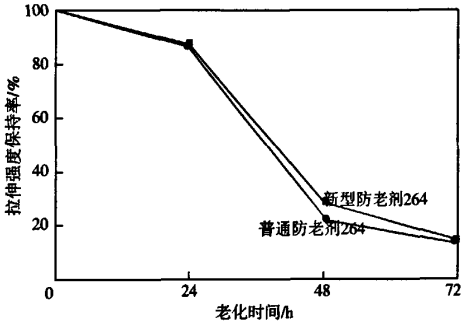

图 4 老化时间对拉伸强度保持率的影响

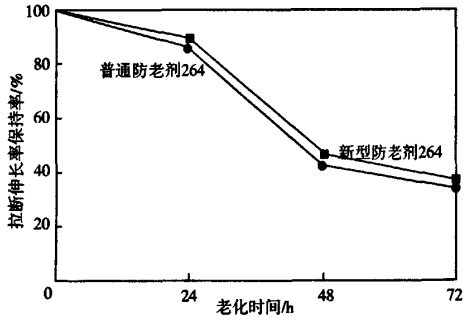

图 5 老化时间对拉断伸长率保持率的影响

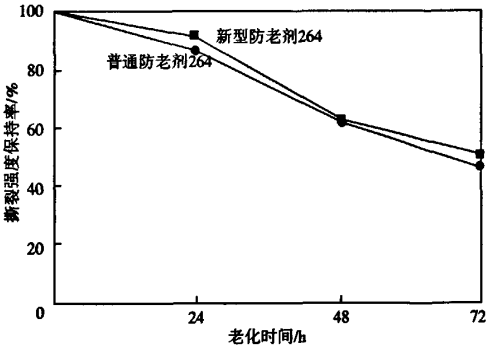

图 6 老化时间对撕裂强度保持率的影响

由图 5 可知，2 种胶料的拉断伸长率保持率随着老化时间的延长而下降。在老化时间相同的情况下，加入新型防老剂 264 的胶料拉断伸长率保持率比加入普通防老剂 264 的胶料略高；加入 2 种防老剂的胶料拉断伸长率保持率变化趋势相同。

由图 6 可以看出，胶料的撕裂强度保持率同样随着老化时间的延长而下降；在老化时间较短的情况下，加入新型防老剂 264 的胶料撕裂强度保持率稍高于加入普通防老剂 264 的胶料；老化时间超过 48 h 后，加入新型防老剂 264 的胶料撕裂强度保持率同样略微高于加入普通防老剂 264 的胶料。由此可见，加入新型防老剂 264 的胶料撕裂强度保持率好于加入普通防老剂 264 的胶料。

综上所述，新型防老剂 264 的 NR 胶料热耐氧老化性能比防老剂 264 的 NR 胶料稍好。在用量较大时，2 种防老剂的防护性能比较接近，但新型防老剂 264 略高一些；在用量较小时，新型防老剂 264 的防护性能明显高于普通防老剂 264。在长时间老化的情况下，新型防老剂 264 的防护性能也略高于普通防老剂 264，这可能是由于粉末状的新型防老剂 264 比粒状的普通防老剂 264 与胶料混炼更加均匀，能充分地溶解在胶料中，不容易被介质抽出，相应提高了在胶料中的留存量，提高了防护性能。在实际生产中，防老剂的用量以 1～2 份为宜。

2.4 防老剂的耐水抽出性能

防老剂的耐水抽出性能主要用来表征防老剂在潮湿环境下的耐久性问题。防老剂的耐水抽出性能主要与防老剂和胶料之间的相容性及防老剂在水中的溶解度有关。防老剂与胶料的相容性越好，在水中的溶解度越小，其耐水抽出性越好。表 3 是 NR 胶料中 2 种防老剂的耐水抽出性能试验的结果。

表 3　防老剂的耐水抽出性

配方编号	试样质量/g		抽出率/%	
	浸泡前	水抽出后	水溶物	防老剂
A0	2.044 5	2.036 8	0.376 6	—
A3	2.038 3	2.026 4	0.583 8	0.907 4
B3	2.004 7	1.996 2	0.424 0	1.355 0

由表 3 可知，新型防老剂 264 的耐水抽出性比普通防老剂 264 好，这可能是由于粉末状的新型防老剂 264 与胶料混合更均匀，提高了其与 NR 的相容性，从而改善了耐水抽出性。由此可知加入新型防老剂 264 的胶料更适合于在潮湿环境下使用。

总之，新型防老剂 264 的耐水抽出性能比普通防老剂 264 好，而且粉末状防老剂在加工中更容易混炼均匀，具有更好的应用价值。

3 结论

与普通防老剂 264 相比，新型防老剂 264 对 NR 胶料的硫化特性无明显影响；新型防老剂 264 的 NR 胶料耐热氧老化性能较好；新型防老剂 264 的耐水抽出性能较好。新型防老剂 264 在 NR 胶料中的用量以 1～2 份为宜。

伊朗力图完全实现轮胎自给自足

伊朗官方报纸《德黑兰时报》最近报道，伊朗工业发展和改革组织（IDRO）正在伊朗西部建设一家合资轮胎厂。该项目旨在使伊朗实现完全意义上的轮胎自给自足。

据悉，这一项目的总投资为大约 4.4 亿美元（约 3 亿欧元），其中 IDRO 投资 51%，库尔德斯坦轮胎公司投资 49%。新建轮胎厂投入运营后将雇用 850 名员工。项目的投产日期不详，但根据以往的情况来看，由于外汇和进口方面的限制，在伊朗建设项目需要的时间通常比在其它国家长。

IDRO 工业投资代表 Ezzatollah Zarei Hanzaki 表示，该工厂将年产 10 万 t 轮胎，但未具体说明是轿车轮胎还是卡车轮胎，而只是说它们适用于“各种车辆”。据 Hanzaki 称，伊朗目前轮胎年产量为 20 万 t，而需求量却在 30 万 t 左右，预计 2014 年轮胎需求量将达到 48 万 t。

该工厂将设在伊朗西部库尔德斯坦省萨南达季和哈马丹之间，距离萨南达季约 30 km。

艾　迪