

耐热氧/耐臭氧型防老剂防护性能和迁移污染性的研究

薛壮志¹,赵贝贝¹,高伟²

(1. 山东兴鸿源轮胎有限公司, 山东 临沂 276200; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要:研究耐热氧/耐臭氧型防老剂YC-B30(二苯胺类)、YC-B60(二苯胺类)、YC-D30(三嗪类)和YC-D60(对苯二胺类)对胶料加工性能、耐热氧老化性能和耐臭氧老化性能的影响,并探究其迁移污染性。结果表明,与普通防老剂4020/RD并用防护体系硫化胶相比,耐热氧/耐臭氧型防老剂防护体系硫化胶的耐热氧老化和耐臭氧老化性能较好,其中高效耐臭氧型防老剂YC-D60硫化胶的耐臭氧老化性能最佳,普通防老剂4020/耐热氧防老剂YC-B60/耐臭氧防老剂YC-D60并用的防护体系实际使用价值更高。

关键词:防老剂;加工性能;耐热氧老化性能;耐臭氧老化性能;迁移污染性

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)12-14-05

老化是橡胶中不饱和基团与氧、臭氧及其他活性物质反应使橡胶分子链发生断裂、交联的现象。为制造经久耐用的橡胶制品,需在胶料中加入抑制其老化的物质,尤其需要加入应对臭氧的防护体系^[1-2]。轮胎的使用地区不同,其对耐热氧老化和耐臭氧老化性能的要求不同。为防止白胎侧及其他浅色制品受到污染,要求与其接触的材料所用防老剂迁移污染性要小。

本工作对上海益晨化工新材料有限公司生产的耐热氧/耐臭氧型防老剂与普通防老剂在橡胶中的耐热氧老化和耐臭氧老化性能及迁移污染性进行了比对研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),中国石油化工股份有限公司产品;炭黑N330,金能科技股份有限公司产品;环保芳烃油,牌

号V700,德国汉圣公司产品;防老剂4020,江苏圣奥化学科技有限公司产品;防老剂RD,科迈化工股份有限公司产品;防老剂YC-B30,YC-B60,YC-D30和YC-D60(理化性能见表1),上海益晨化工新材料有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

XSM-1/10-120型橡塑试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;XLB63-B型平板硫化机,湖州双力自动化科技装备有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;INSTRON3366型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-URP型热老化箱和OZ200型臭氧老化试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 配方

不同防护体系胶料配方见表2。

表1 新型防老剂的理化性能

防老剂	化学组分	形态	密度/(Mg·m ⁻³)	熔点/℃	类型
YC-B30	辛基化二苯胺	浅棕色颗粒	1.14	75~85	耐热氧型
YC-B60	4,4-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺	浅棕色粉末	1.14	98~102	耐热氧型
YC-D30	三嗪类大分子聚合物	深紫色片剂	1.05	65~75	高效、长效型耐臭氧型
YC-D60	对苯二胺衍生物(大分子聚合物)	深紫色粉末	1.05	62以上	高效耐臭氧型

作者简介:薛壮志(1979—),男,安徽淮北人,山东兴鸿源轮胎有限公司助理工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计、工艺管理以及质量管理工作。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为80 r·min⁻¹,压砷压力为3 MPa,混炼

表2 不同防护体系胶料配方 份

防老剂	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
4020	3.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0
RD	1.5	0	0	0	0	0
YC-B30	0	1.5	1.5	0	0	0
YC-B60	0	0	0	1.5	1.5	0
YC-D30	0	2	0	0	2	0
YC-D60	0	0	2	2	0	5

注: 配方其他组分和用量为NR 60, BR 40, 炭黑N330 52, 环保芳烃油 5, 硫黄/促进剂 2.5, 其他 5.1。

工艺为: 生胶 $\xrightarrow{40s}$ 2/3炭黑和小料 $\xrightarrow{80s}$ 剩余1/3炭黑 $\xrightarrow[110\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}]{60s}$ 环保芳烃油 $\rightarrow$ 清扫、排气 $\xrightarrow{360s}$ 排胶。二段混炼工艺为: 一段混炼胶 $\xrightarrow{30s}$ 硫黄、促进剂 $\rightarrow$ 清扫、排气 $\xrightarrow[90\sim95\text{ }^{\circ}\text{C}]{180s}$ 排胶。

硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为168 $^{\circ}\text{C} \times 10\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

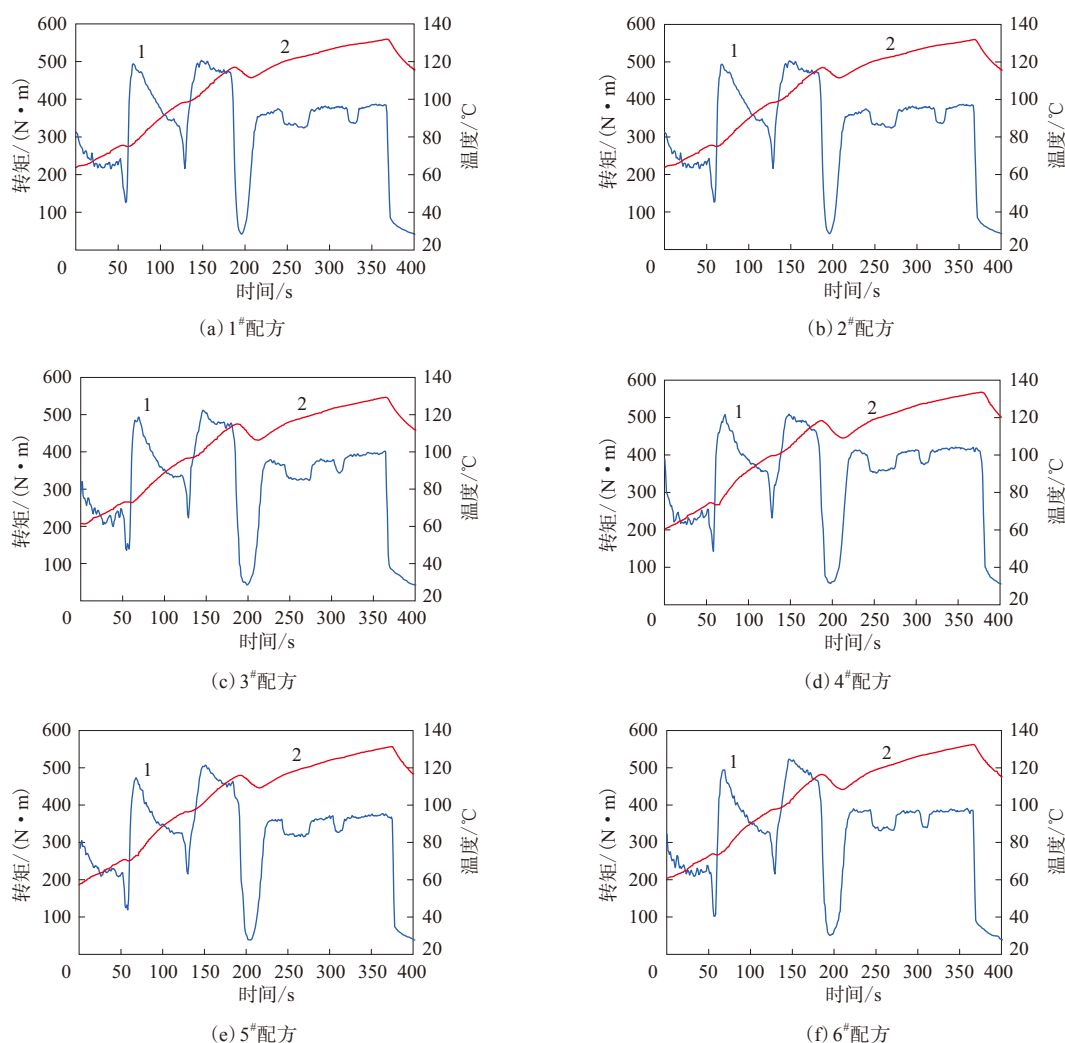
采用橡塑试验密炼机自动记录工艺曲线以评价胶料的混炼工艺性能; 采用门尼粘度计测定混炼胶的门尼焦烧时间和门尼粘度; 采用无转子硫化仪测定混炼胶的硫化特性; 采用拉力试验机测定硫化胶的拉伸性能; 采用热老化箱和臭氧老化试验机分别对硫化胶进行热氧和臭氧老化; 迁移污染性测试方法: 将白胎侧胶与混炼胶平面对接, 硫化后观察接触面的颜色变化。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 混炼工艺性能

防护体系对胶料混炼工艺性能的影响如图1



1—转矩; 2—温度。

图1 不同防护体系胶料的混炼工艺曲线

所示,1[#]—6[#]配方胶料的炼胶能耗分别为198.3, 200.3,199.6,195.8,201.1,200.7 kJ。从胶料的炼胶能耗和图1可以看出,不同防护体系胶料的混炼工艺性能无明显差异。

2.1.2 门尼粘度和门尼焦烧时间

防护体系对混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间的影响如表3所示。从表3可以看出,与普通防护体系混炼胶相比,耐热氧/耐臭氧型防护体系混炼胶的门尼焦烧时间延长,但普通防护体系与耐热氧/耐臭氧型防护体系混炼胶的门尼焦烧时间和门尼粘度处于同一水平。

2.1.3 硫化特性

防护体系对混炼胶硫化特性的影响如表4所示。从表4可以看出,不同防护体系混炼胶的交联密度和硫化速率相差不大。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 耐热氧老化性能

防护体系对硫化胶耐热氧老化性能影响如表5所示。从表5可以看出,热氧老化前,耐热氧/耐臭氧型防护体系硫化胶的邵尔A型硬度、5%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度以及拉伸伸长率与普通防护体系硫化胶相差不大,热氧老化后,耐热氧/耐臭氧型防护体系硫化胶的物理性能较好,其中4[#]

表3 不同防老剂体系混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度						
[ML(1+4) 125℃]	48	51	50	47	49	52
门尼焦烧时间 t_5						
(125℃)/min	22.9	24.8	24.8	26.0	25.6	23.6

表4 不同防老剂体系混炼胶的硫化特性(160℃)

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	1.64	1.79	1.71	1.72	1.78	1.83
$F_{max}/(dN \cdot m)$	9.92	9.95	10.16	9.90	10.48	10.45
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	8.28	8.16	8.45	8.18	8.70	8.62
t_{10}/min	2.73	2.89	2.92	2.93	2.79	2.78
t_{60}/min	3.50	3.69	3.71	3.76	3.59	3.18
t_{90}/min	6.17	6.21	6.27	6.29	6.24	6.23
$t_{90}-t_{10}/min$	3.44	3.32	3.35	3.36	3.45	3.45

配方硫化胶的耐热氧老化性能最佳。

2.2.2 耐臭氧老化性能

防护体系对硫化胶耐臭氧老化性能的影响如表6所示,1[#]—6[#]配方硫化胶臭氧老化后的照片如图2所示(臭氧浓度为 50×10^{-8} ,试验温度为40℃,静态拉伸率为20%)。从表6和图2可以看出,耐臭氧老化性能由好到差的硫化胶配方编号顺序为:6[#],4[#],3[#],1[#],2[#]和5[#]。

表5 不同防护体系硫化胶的耐热氧老化性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	61	61	61	62	62	61
5%定伸应力/MPa	0.29	0.31	0.28	0.30	0.30	0.30
300%定伸应力/MPa	9.84	9.88	10.16	9.59	9.63	9.66
拉伸强度/MPa	22.5	22.6	23.2	22.8	22.5	22.5
拉伸伸长率/%	561	557	560	564	558	562
100℃×48 h热氧老化后						
邵尔A型硬度/度	68	68	68	67	67	68
5%定伸应力/MPa	0.35	0.33	0.35	0.36	0.36	0.36
200%定伸应力/MPa	9.04	9.41	9.30	8.89	8.86	7.89
拉伸强度/MPa	14.6	14.9	16.3	17.5	15.1	17.1
拉伸伸长率/%	250	267	309	348	306	388
100℃×96 h热氧老化后						
邵尔A型硬度/度	71	69	68	68	67	70
5%定伸应力/MPa	0.41	0.35	0.34	0.38	0.33	0.43
100%定伸应力/MPa	4.55	4.24	3.84	3.91	3.84	3.83
拉伸强度/MPa	10.8	11.2	11.7	11.5	11.2	12.8
拉伸伸长率/%	191	194	201	212	194	264

表6 不同防护体系硫化胶的耐臭氧老化性能

配方编号	时间/h			
	0	45	69	112
1 [#]	无裂纹	2b	2c	3c
2 [#]	无裂纹	2b	2c	3c
3 [#]	无裂纹	2b	2c	3b
4 [#]	无裂纹	2b	2c	3b
5 [#]	无裂纹	2b	2c	3c
6 [#]	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹

注:2b,2c,3b,3c中,2和3为龟裂宽度等级;b和c为龟裂密度等级。

2.3 防护体系的迁移污染性

不同防护体系的迁移污染性试验结果如图3所示。从图3可以看出,与1[#]配方胶料接触的白胎



图片中的编号与配方编号对应。

图2 1[#]—6[#]配方硫化胶臭氧老化后的试样照片

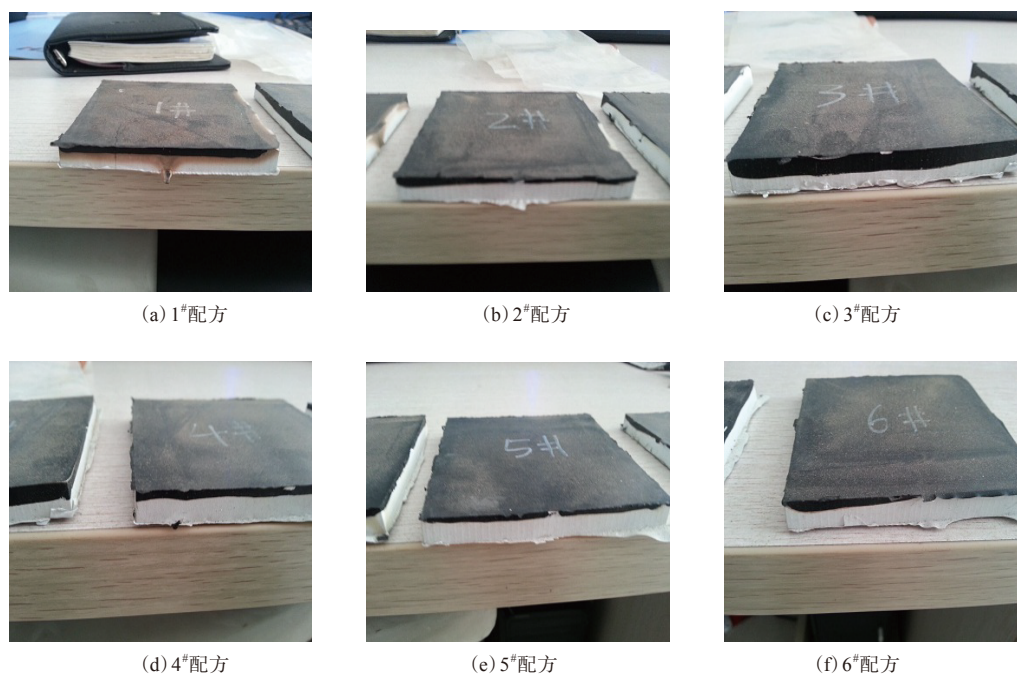


图3 不同防老剂体系的迁移污染性试验结果

侧胶污染最严重,防护体系迁移污染性由轻到重的配方编号顺序为:6[#],4[#],3[#],2[#]和5[#],1[#]。

3 结论

(1) 耐热氧/耐臭氧型防护体系胶料的混炼工艺性能、加工性能、硫化特性和物理性能与普通防老剂体系胶料无明显差异。

(2) 耐热氧/耐臭氧型防护体系硫化胶的耐热氧老化性能和耐臭氧老化性能以及防老剂的迁移污染性得到改善。

(3) 高效耐臭氧型防老剂YC-D60硫化胶的耐臭氧老化性能最佳,而普通防老剂4020/耐热氧型防老剂YC-B60/耐臭氧型防老剂YC-D60并用的防护体系实际使用价值更高。

参考文献:

- [1] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(第二分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1989:172-236.
- [2] 张虹,范春雷. 防老剂的最新发展动向(一)[J]. 世界橡胶工业, 2004(2):45-51.

收稿日期:2016-06-27

Protection Performance and Migration of Thermo-Oxidation and Ozone Resistant Type Antioxidants

XUE Zhuangzhi¹, ZHAO Beibei¹, GAO Wei²

(1. Shandong Xinghongyuan Tire Co., Ltd, Linyi 276200, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, the influence of thermo-oxidation and ozone resistant type antioxidants, YC-B30 (diphenylamine derivative), YC-B60 (diphenylamine derivative), YC-D30 (triazine derivative) and YC-D60 (p-phenylenediamine derivative), on the processing properties, thermo-oxidative aging resistance and ozone aging resistance of the rubber compounds, and the migration characteristics of those antioxidants in the rubber compounds were investigated. The experimental testing results showed that compared with the vulcanized rubber protected by regular antioxidant 4020/RD, the thermos-oxidative aging resistance and ozone aging resistance of the vulcanized rubber with thermo-oxidation and ozone resistant type antioxidants were better, among which the vulcanized rubber containing antioxidant YC-D60 showed the best ozone aging resistance. The optimized anti-oxidation system was a blend of antioxidant 4020/YC-B60/YC-D60.

Key words: antioxidant; processing property; thermo-oxidative aging resistance; ozone aging resistance; migration

软控斯洛伐克新厂启用 研发生产服务升级

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

日前,在软控股份有限公司(以下简称软控)欧洲研发中心成立7周年之际,软控斯洛伐克新厂举行了盛大的开幕仪式。软控斯洛伐克新厂作为软控欧洲研发中心的新址所在,是软控在欧洲新的市场研发、生产组装基地,致力于为客户提供更加优质便捷的服务。

斯洛伐克新厂主要负责高端成型机、硫化机以及其他设备的研发、生产和组装,是软控全球业务布局的重要一环。新厂还将为推动射频识别(RFID)技术、物流自动化技术以及科捷机器人技术的研发与应用提供支持。

软控欧洲研发中心主任Karol Vanko表示,依托斯洛伐克新厂,软控将进一步强化在欧洲市场的运作,新厂区不仅承接最新设备的研发与测试,同时负责提供售后服务和备件供应。该基地生产设施完善,让软控能够更好地按照欧洲标准打造高性能、高品质、高安全性的产品。软控致力于以更具竞争力的产品、更高规格的项目管理以及更加灵活的服务,回馈欧洲乃至全球客户。

(本刊编辑部)

风神轮胎公司第1批实心叉车轮胎顺利下线

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

随着国内电子商务行业的迅猛发展,仓储物流产业规模逐步扩大,对叉车车辆的需求旺盛。风神轮胎股份有限公司(以下简称风神轮胎公司)顺应市场需求,启动了实心叉车轮胎研发项目。

2016年11月7日,风神轮胎公司第1批实心叉车轮胎(如图1所示)顺利下线,这标志着风神实心叉车轮胎项目的全面成功。风神高端实心叉车轮胎集安全性、耐久性、经济性和环保性于一体,同时满足循环经济发展要求。



图1 风神实心叉车轮胎

(本刊编辑部)