

新型防老剂N3100单组分应用性能研究

李 辉,何有圣,陈新民,郭湘云,张 进

(圣奥化学科技有限公司,上海 201203)

摘要:对新型对苯二胺类防老剂N3100的3个单组分与传统混合型防老剂3100进行应用对比试验。结果表明,防老剂N3100各单组分对胶料的热氧老化防护效果优于防老剂3100,其他防护效果与防老剂3100相当或略好;防老剂N3100各单组分胶料性能存在差异,其中N-苯基-N'-甲基对苯二胺胶料综合性能较好。

关键词:对苯二胺防老剂;单组分;热氧老化性能;臭氧老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)01-23-04

防老剂3100(DTPD)是一种对苯二胺类防老剂。对苯二胺类防老剂实际上是对苯二胺各类衍生物防老剂的统称,它们的防护效果因其分子两端的N取代基不同而有差异。当分子两端的N取代基均为烷基时,对苯二胺类防老剂防护效果较好,但是由于烷基在橡胶中空间位阻较小,防老剂容易挥发,因此其持久防护性能不佳;当分子两端的N取代基为芳香基时,对苯二胺类防老剂的防护性能较前者差,但是由于芳香基空间位阻较大,防老剂在橡胶中不易迁移挥发,因此其持久防护效果较好;当分子一端的N取代基为烷基而另一端的N取代基为芳香基时,对苯二胺类防老剂的性能则介于前两者之间。目前常用的防老剂6PPD和IPPD正是分子两端的N取代基分别为烷基和芳香基的对苯二胺类防老剂。防老剂3100则是分子两端的N取代基均为芳香基的对苯二胺类防老剂混合物,因此防老剂3100的长期防护性能优异,当其与防老剂6PPD或者IPPD搭配使用时,能够大幅提高轮胎胶料的耐老化性能。传统的防老剂3100由苯胺、对苯二酚和甲基苯胺3种物质同时反应合成,其有效产物主要有3个组分,即N,N'-二苯基对苯二胺(组分1)、N-苯基-N'-甲基对苯二胺(组分2)和N,N'-二甲苯基对苯二胺(组分3),这3个组分的质量分数分别约为0.2、0.5和0.2,其他无防护效果的副产物质量分数约为0.1。目前,防老剂3100合成工艺路线中各反应产物的比例是相对固

定的,难以调整或控制,产品性能局限较大。

我公司通过特定的合成工艺路线,开发出全新的防老剂3100产品,即将3个组分单独合成,再根据需要将3个组分以不同的比例混合成防老剂N3100。由于合成原料不同,防老剂N3100的第3组分(组分4)与传统防老剂3100的组分3有所区别,传统防老剂3100组分3分子的两个二甲苯基位于苯环的两侧,而防老剂N3100第3组分(组分4)的两个二甲苯基位于苯环同一侧,两者为同分异构体。

与传统防老剂3100相比,防老剂N3100具有有效成分含量高、各组分比例可随意调整、生产成本低等优势。本工作通过系列试验,分析和评价防老剂N3100 3个单组分(组分1,2,4)的性能特点,以此作为后续探索这3个组分搭配的技术依据。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,西双版纳中化橡胶有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化高桥石化公司产品;炭黑N550,河北龙星炭黑有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,永华化学科技(江苏)有限公司产品;防老剂N3100组分1,2,4,圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 试验配方

本次试验采用半钢子午线轮胎胎侧胶配方:NR 50,BR 50,炭黑N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 0.3,芳烃油 7,硫黄 1.5,促进剂NS 0.8,合计 166.6。

作者简介:李辉(1984—),男,安徽合肥人,圣奥化学科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的应用研究工作。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;63TDF-DSM型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;UR2010SD型硫化仪、UM2050型门尼粘度仪和UT-2080型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;CLM-QLH-150型老化试验箱,无锡科来姆环境科技有限公司产品;OZ-0200AC型臭氧老化试验仪,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣60 s→提压砣,小料→压压砣60 s→提压砣,1/2炭黑和油→压压砣60 s→提压砣,剩余1/2炭黑→压压砣60 s→提压砣,清扫→压压砣至130℃,排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通3次→下片。

1.5 性能测试

材料检验及胶料性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

本次试验的4个样品的理化性能测试结果如表1所示。

表1 样品理化性能

项 目	组分1	组分2	组分4	防老剂3100
熔点/℃	124.2	115.5	105.3	88.8
纯度/%	97.7	97.8	96.8	92.8 ¹⁾

注:1)组分1,2,4的质量分数分别为0.209,0.464,0.255。

由表1可见,由于各组分分开合成,防老剂N3100的各个组分可以达到很高的纯度,而防老剂3100在总有效含量上不占优势。

2.2 加工性能、物理性能和耐热老化性能

胶料的加工性能、物理性能和耐热老化性能如表2所示。

从表2可以看出:与防老剂3100(混合物)胶料相比,组分1,2,4胶料的门尼粘度和硫化仪数据相

表2 胶料的加工性能、物理性能和耐热老化性能

项 目	组分1	组分2	组分4	防老剂3100
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	61	62	61
门尼焦烧时间(120℃)/min				
t_5	45.85	45.98	43.10	42.82
t_{35}	55.18	55.87	52.57	51.92
硫化仪数据(145℃)				
F_L /(dN·m)	2.52	2.52	2.51	2.56
F_{max} /(dN·m)	15.71	15.76	15.65	15.57
t_{10} /min	9.41	9.11	9.09	9.12
t_{50} /min	13.16	12.37	12.35	12.37
t_{90} /min	21.56	21.18	21.18	21.25
硫化胶性能(145℃×40 min)				
邵尔A型硬度/度	58	58	58	58
300%定伸应力/MPa	11.0	10.8	11.0	10.9
拉伸强度/MPa	17.7	18.3	18.4	18.5
拉断伸长率/%	476	477	476	481
100℃×48 h热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+1	+1	+1	+1
拉伸强度变化率/%	-23.2	-23.5	-26.6	-35.7
拉断伸长率变化率/%	-34.7	-30.6	-34.2	-40.7
100℃×72 h热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+1	+1	+1	+1
拉伸强度变化率/%	-37.3	-37.2	-41.8	-47.6
拉断伸长率变化率/%	-44.7	-43.0	-47.7	-50.7
100℃×120 h热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+2	+1	+1	+1
拉伸强度变化率/%	-49.7	-50.8	-56.0	-56.8
拉断伸长率变化率/%	-55.7	-55.3	-57.8	-59.5
70℃×120 h热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	+2	+2
拉伸强度变化率/%	+0.6	-3.3	0	-5.9
拉断伸长率变化率/%	-11.1	-13.8	-10.3	-15.2

差不多;门尼焦烧时间有所延长,加工安全性略有提升,这可能与混合物中含有的副产物有关。组分4胶料的门尼焦烧时间较组分1和2胶料略短,与防老剂3100胶料接近。除组分1胶料的拉伸强度略低之外,组分1,2,4及防老剂3100胶料热氧老化前的物理性能相差不大。

由于组分1,2,4和防老剂3100属于长效型防老剂,因此进行了100℃×48,72,120 h的长时间热氧老化性能试验。从表2可以看出:随着老化时间的延长,组分1,2,4和防老剂3100胶料的性能下降率均越来越大;组分1,2,4胶料的性能下降率明显小于防老剂3100胶料,但老化初期的性能下降率差值较大,老化后期的性能下降率差值较小;组分1和2胶料老化后性能下降率相当,均较组分4胶料小,说明组分1和2的热氧防护性能更优异。

考虑到轮胎在实际使用中很少会达到100℃×120 h这样的苛刻热氧老化条件,因此还进行了70℃×120 h的热氧老化测试。从表2可以看出,在较低的老化温度下,尽管老化时间较长,组分1,2,4和防老剂3100胶料的性能下降并不明显,但防老剂3100胶料性能下降率仍然比组分1,2,4胶料大得多。

2.3 屈挠性能

在轮胎行驶中胎侧变形较大,且变形的频率很高,轮胎每转动一圈,该部位即要承受一次变形,因此抗屈挠性能是胎侧胶重要的性能评价项目。在温度为25℃和频率为5 Hz的条件下,胶料的屈挠性能测试结果如表3所示。

从表3可以看出,组分1,2,4和防老剂3100胶料的屈挠性能有所差异,其中组分2胶料的抗屈挠性能最好,其次是组分4胶料,组分1胶料与防老剂3100胶料相对较差。

2.4 耐臭氧老化性能

胎侧胶长期暴露在外面,容易受到臭氧的侵袭,因此耐臭氧性能是胎侧胶必不可少的性能评价项目。胶料的静态耐臭氧性能试验条件为:臭氧体积分数 5×10^{-7} ,温度 40℃,静态拉伸率20%,结果如表4所示。

从表4可以看出,组分1,2,4和防老剂3100胶料的耐臭氧性能差异并不明显,其中组分1胶料稍占优势。

表3 胶料的屈挠龟裂等级

屈挠次数×10 ⁻⁴	组分1			组分2			组分4			防老剂3100		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
5	0	2b	2a	0	0	2a	0	2a	2a	2a	2a	2a
10	0	2b	2a	0	0	2a	0	2a	2a	2a	2a	2a
15	0	3	2a	0	0	2a	2a	2a	2a	2a	2a	2a
20	2a	4	2a	0	0	2a	2a	2a	2b	2a	2b	2a
25	2b	6	2a	2a	2a	2a	2a	2a	2b	2b	3	2a
30	3	6	2a	2a	2a	2a	2b	2a	2b	2b	4	2a
35	4	6	2a	2a	2a	2a	2b	2a	2b	2b	6	2a
40	5	6	2b	2a	2a	2a	2b	2a	3	2b	6	2a
50	6	6	2b	2b	2a	2a	2b	2a	4	4	6	3
60	6	6	3	3	2b	2b	3	2a	6	6	6	6
70	6	6	3	3	3	3	5	2b	6	6	6	6
80	6	6	4	3	4	5	6	3	6	6	6	6
90	6	6	5	4	4	5	6	5	6	6	6	6

表4 胶料的静态耐臭氧龟裂等级

老化时间/h	组分1			组分2			组分4			防老剂3100		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
3	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C
6	1C	1C	1C	2C	1C	2C	2C	2C	2C	1C	1C	1C
9	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
12	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
15	2C	2C	2C	3C	2C	3C	2C	2C	2C	2C	2C	3C
18	3C	3C	2C	3C	2C	3C	3C	3C	3C	2C	3C	3C
21	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
24	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
27	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
30	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
33	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
36	3C	3C	3C	3C	4C	3C	4C	3C	3C	3C	3C	3C
39	3C	3C	3C	3C	4C	3C	4C	4C	4C	3C	4C	4C
42	3C	4C	3C	3C	4C	4C	4C	4C	4C	3C	4C	4C
45	3C	4C	3C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	3C	4C	4C

3 结论

防老剂N3100组分1,2,4对胶料的热氧老化防护效果优于防老剂N3100,其他防护效果与防老剂N3100相当或略好;组分1,2,4胶料的性能有所差异,其中组分2胶料的综合性能优于组分1和4。

本试验只对防老剂N3100各组分胶料性能进行比较,后续将在前期和本试验基础上进行各组分不同比例的混合试验,并将混合物与传统防老剂3100及其单组分对比,相信会有更多的发现。

收稿日期:2017-06-08

Study on Application of Each Single Component of New Type Antioxidant N3100

LI Hui, HE Yousheng, CHEN Xinmin, GUO Xiangyun, ZHANG Jin

(Sinorgchem Technology Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

Abstract: Three components of the new type p-phenylenediamine antioxidant N3100 were compared with the traditional mixed antioxidant 3100. The results showed that, the protective effect of each single component of antioxidant N3100 on the thermo-oxidative aging of the compound was better than that of the antioxidant 3100. The other protective effects were similar to those of the antioxidant 3100. The properties of each single component of antioxidant N3100 were different. Among them, N-phenyl-N'-tolyl-p-phenylenediamine compound had better overall performance.

Key words: p-phenylenediamine antioxidant; single component; thermo-oxidative aging resistance; ozone aging resistance

确成硅化“绿色轮胎用高分散二氧化硅生产技术”荣获行业科技进步二等奖

中图分类号:TQ330.38;TQ336.1 文献标志码:D

2017年12月11日,中国石油和化学工业联合会科学技术奖授奖大会在北京隆重召开,确成硅化学股份有限公司(以下简称确成硅化)“3万吨/年绿色轮胎用高分散二氧化硅生产技术”荣获科技进步二等奖。作为全球主要二氧化硅(白炭黑)专业制造商之一,确成硅化是同行中第1家、也是唯一一家获此殊荣的企业。同时,公司获得2017年度“中国石油和化工行业技术创新示范企业”认定。

绿色轮胎专用高分散白炭黑是确成硅化的主打产品,采用自主研发的专利技术生产,拥有全部自主知识产权。项目创造性采用了二氧化硅粒子团聚控制技术,使白炭黑在橡胶中的分散等级提高了20%。在项目研发及实施过程中,申请并获得了3项发明专利、5项实用新型专利,制定了企业标准Q/320205 GDHM 04—2016《高分散型白炭黑》。

普通白炭黑由于粒子间的团聚问题,分散等级低,只能少量与炭黑配合使用,无法完全替代炭黑,达不到降低滚动阻力的目的。高分散白炭黑

可以完全替代炭黑作为轮胎胶料的补强剂,可降低滚动阻力15%~20%,节油3%~5%,满足绿色轮胎的要求。该产品目前已向国内外多个知名轮胎企业供货,产品性能均达到客户要求,所生产的绿色轮胎均满足国际轮胎标签法的要求。

该项目采用国际先进的自动控制系统,生产操作人员只有国内同类装置的一半;生产装置符合国家化工装置大型化的政策,实际年产能可达6万t,是国内单套装置产能最大的白炭黑生产装置。响应国家提出的自主创新、由中国制造到中国创造的发展战略,项目采用了多项发明专利与实用新型专利技术。该项目的成功带动了我国白炭黑产业的技术进步,增强了我国绿色轮胎产业的国际竞争力。

目前,确成硅化已注册成立泰国公司,2017年开工建设一条年产4.5万t的水合二氧化硅的生产线。宝剑锋从磨砺出,梅花香自苦寒来。荣誉是对确成硅化十五载扎根白炭黑行业潜行践行的认可。未来任重而道远,公司将继续秉持求真务实、自强不息的精神,搏击更高的目标。

(确成硅化学股份有限公司 石亚林)