

防老剂 8PPD 对橡胶天候老化的防护作用

赵树高 张 萍 武玉斌 史明学

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

张玉诚

(泰安市化工局 271000)

摘要 通过自由、弯曲及静拉伸三种状态户外老化试验,考察了复合型防老剂 8PPD 对天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)的天候老化防护性能,并与防老剂 D, RD, 4010NA 和 4020 进行了对比。实验结果表明,调整防老剂 8PPD 的用量,可使其对 NR, BR 和 SBR 的弯曲和拉伸应力状态下天候老化防护能力大大优于防老剂 D 和 RD, 接近或超过防老剂 4010NA 和 4020。8PPD 的耐久性好于本试验用其它防老剂。

关键词 防老剂, 橡胶, 耐天候老化

防老剂 8PPD 是由山东宁阳县化肥厂研制生产的一种复合型无污染性橡胶防老剂, 由 N-苯基-N'-仲辛基对苯二胺与噻啉单体复配而成。该产品具有低毒、低挥发性、易与橡胶混容等优点, 并有良好的综合防护作用。橡胶制品多在户外使用, 因此考察防老剂对天候老化的防护作用至关重要。在研究了 8PPD 对橡胶的热氧、臭氧和疲劳老化的基础上^[1,2], 本工作着重考察了防老剂 8PPD 对各种状态(自由状态、静拉伸 20% 和弯曲 180°)下天候老化的防护性能。

1 实验

1.1 主要原材料与试验配方

主要原材料同文献 1 和 2。参考有关标准和文献制定如下混炼胶配方: 生胶(NR, BR, SBR) 100; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 促进剂 CZ 1; 中超耐磨炭黑 50; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

1.2 试验方法^[3]

1.2.1 自由状态天候老化

将 GB528—82 中的Ⅱ型哑铃试样, 以自由状态固定在木质曝露架上, 面向南, 曝晒角 45°, 按不同时间取样测定其物理性能, 并经常观察试样表面状况。

表 1 各配方中防老剂种类及用量

配方编号			防老剂	防老剂用
NR 系列	BR 系列	SBR 系列	品种	量, 份
N0	B0	S0	—	—
N1	B1	S1	4010NA	1
N2	B2	S2	4020	1
N3	B3	S3	RD	1
N4	B4	S4	D	1
N5-1	B5-1	S5-1	8PPD	0.75
N5-2	B5-2	S5-2	8PPD	1
N5-3	B5-3	S5-3	8PPD	1.5
N5-4	B5-4	S5-4	8PPD	2

1.2.2 弯曲天候老化试验

采用Ⅱ型哑铃试样弯曲 180°, 并保持所有试样相同的弯曲度, 置于倾斜角为 45° 的木板上, 放置在室外定期观察拱起面的状况, 以肉眼观察到出现裂口的时间计作初裂时间。跟踪整个试验过程中裂口的产生、发展过程及其形态, 并辅以拍照分析。试验平均气温约 20℃。

1.2.3 静拉伸状态下的天候老化试验

将Ⅱ型哑铃状试样拉伸 20%, 如上所述, 固定在面向南、倾角为 45° 的木板上, 肉眼观察工作面裂纹出现的时间, 并拍照分析。

2 结果与讨论

对 3 种放置状态下的硫化胶试样进行了

户外天候老化试验,据此评价复合型防老剂 8PPD 对各种状态下的天候老化的防护作用,其结果分别讨论如下。

2.1 弯曲状态下的天候老化试验

按上述方法试验得到的 3 种橡胶各配方的初裂时间列于表 2。

表 2 试样弯曲状态下天候老化初裂时间

编号	初裂时间 h	编号	初裂时间 h	编号	初裂时间 h
N0	5	B0	5	S0	7.5
N1	27.5	B1	22	S1	147
N2	20.5	B2	18.5	S2	65
N3	6.5	B3	9	S3	8.5
N4	6	B4	6.5	S4	8.5
N5-1	6	B5-1	6.5	S5-1	9
N5-2	6.5	B5-2	9	S5-2	9.5
N5-3	16.5	B5-3	18.5	S5-3	89
N5-4	20.5	B5-4	20.0	S5-4	720(无)

从表 2 可以看出:

(1)3 种橡胶中 5-2 配方的初裂时间与 3 和 4 号配方的初裂时间相近,而比 1 和 2 号配方的短,说明当防老剂用量均为 1 份时,防老剂 8PPD 对弯曲状态下天候老化的防护作用稍优于防老剂 RD 和 D,但比防老剂 4010NA 和 4020 效果差,在 3 种橡胶中的规律相同。同时与未加防老剂的试样相比,加入 1 份的防老剂 8PPD 或 D,RD,其初裂时间延长较少,说明此用量下该 3 种防老剂对弯曲天候老化防护较差,而防老剂 4010NA 和 4020 效果良好。

(2)从 5-1—5-4 配方的初裂时间可以看出,随防老剂 8PPD 用量的增加,对 NR,BR 和 SBR 弯曲天候老化的防护能力明显增强,当 8PPD 用量为 1.5 份时,其防护作用大大超过 1 份的 RD 或 D,接近或超过 1 份的 4020,但不及 1 份的 4010NA;当 8PPD 用量增至 2 份时,则具有优异的防护作用。特别是在 SBR 中,可赋予 SBR 特别优异的抗天候老化性能(如 S5-4 达 720h 无裂口)。因此如果用 SBR 制造户外使用的制品,选用 2 份的

防老剂 8PPD,可获得最佳的防护效果。

(3)3 种橡胶的弯曲天候老化表现出明显的差异。NR 和 BR 弯曲状态下工作面出现裂纹早,且裂纹细小较密,一旦出现后,裂纹间相互贯通,看不出各试样间的明显差别;而在 SBR 中裂纹大而稀疏,且添加不同的防老剂,试样的裂口形态也明显不同,详见图 1。其中 S5-4(加入 2 份防老剂 8PPD)经 30d 老化后仍无裂口。

2.2 静拉伸状态下的天候老化试验

肉眼观察工作面区裂纹出现的时间如表 3 所示。

表 3 静拉伸状态下天候老化初裂时间

编号	初裂时间 h	编号	初裂时间 h	编号	初裂时间 h
N0	4.5	B0	5.5	S0	5
N1	10	B1	11	S1	44.5
N2	10	B2	10	S2	44.5
N3	5	B3	5.5	S3	6
N4	5.5	B4	6	S4	5.5
N5-1	5.5	B5-1	5.5	S5-1	6
N5-2	8	B5-2	7.8	S5-2	7.8
N5-3	10	B5-3	7.8	S5-3	44.5
N5-4	10	B5-4	10	S5-4	200(d)

从表 3 可以看出:

(1)5-2 的初裂时间比 3,4 号长,即各防老剂用量为 1 份时,8PPD 在 3 种橡胶中的静拉伸天候老化防护作用均优于 RD 和 D,而在 BR 和 NR 中比 4010NA 和 4020 稍差,在 SBR 中的用量为 1 份时,8PPD(S5-2)远逊于 4010NA 和 4020。

(2)从 5-1—5-4 的初裂时间还可以看出,防老剂 8PPD 对静拉伸下的天候老化防护性能随其用量增加而增强,且在 SBR 中用量的影响比在 NR 和 BR 中更为显著。当 8PPD 用量为 1.5 份(如 S5-3)时,可达到 1 份 4010NA 和 4020 的效果,含 2 份 8PPD 则在 200h 后仍无明显裂纹出现。

(3)从图 2 可看出,天候老化 42d 后,S1, S2和S5-3试样的边缘也相继出现裂口,但

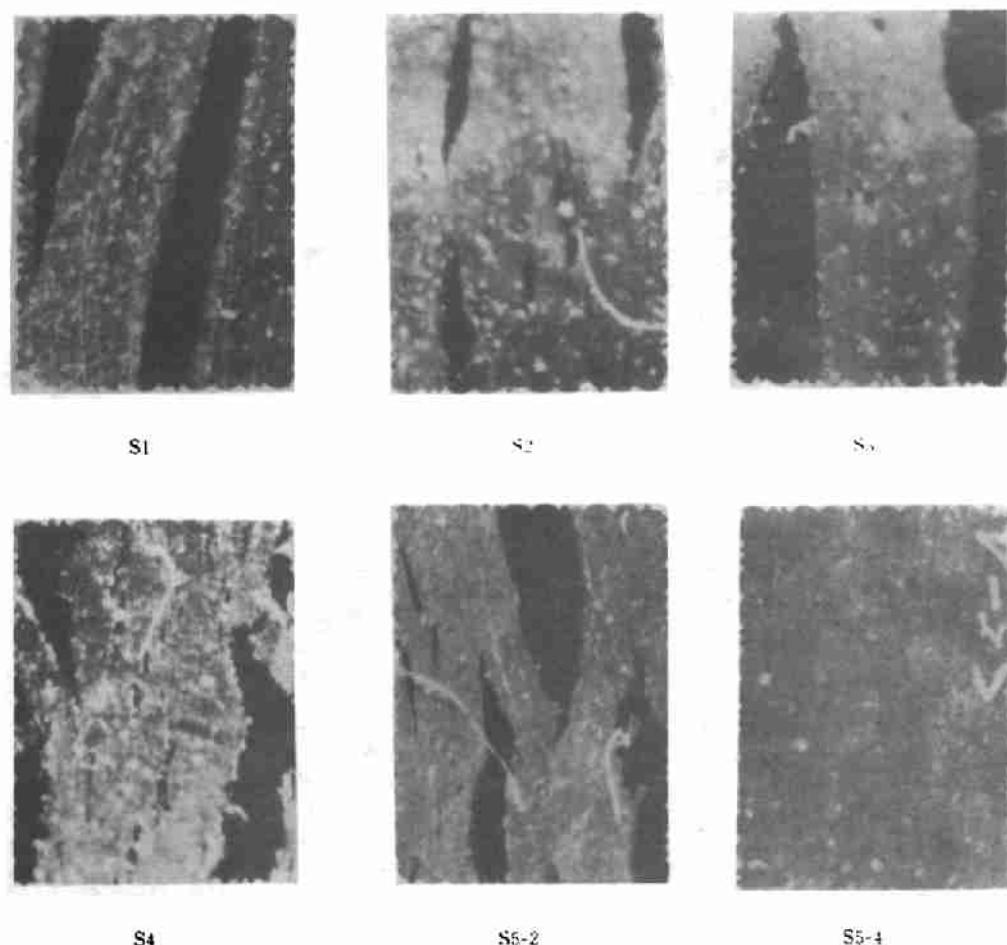


图 1 试样弯曲状态下天候老化龟裂

(弯曲 180°, 天候老化 30d)

S5-4 仍无裂口, 这进一步说明 8PPD 用量为 2.0 份时对 SBR 具有优异的天候老化防护作用。

2.3 自由状态下的天候老化试验

在自由状态下的天候老化试验中, 试样虽处于非受力状态, 但因全天候老化时间长, 防老剂的防护效果不仅与其本身的防护效能有关, 还与其耐久性(挥发、迁移、雨水抽出等)分不开, 因此它与其它状态下的老化规律不尽相同。其拉伸强度保持率与天候老化时间的关系如图 3 所示。

自由状态下的天候老化试验结果也表明, 防老剂的防护规律与弯曲和拉伸状态下的有所不同。由图 3 可见, 各系列中 5-2、5-4

配方的曲线下降趋势明显低于其它配方的曲线, 说明 8PPD 在通用橡胶中具有优良的抗自由状态下天候老化性能, 且 8PPD 的耐久性好于其它防老剂, 而 4010NA 则表现出较差的耐久性。

自由状态下 NR、BR 和 SBR 试样天候老化性能下降速度缓慢, 老化 6 个月后, 肉眼观察仍看不出明显的裂纹, 仅是表面略微粗糙, 而受力状态下, 在 10h 内, 添加 1 份防老剂的试样均出现裂口。

3 结论

(1) 当用量均为 1 份时, 防老剂 8PPD 对弯曲和拉伸应力状态下的天候老化的防护作



S1



S2

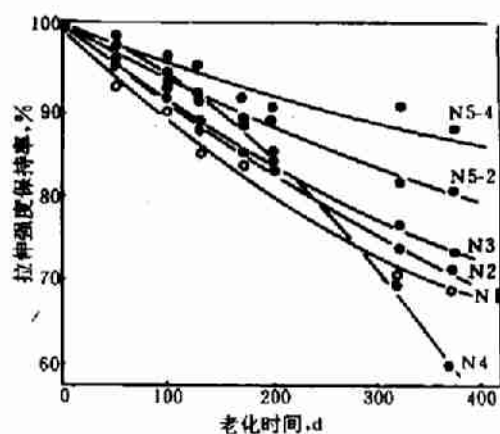


S5-3

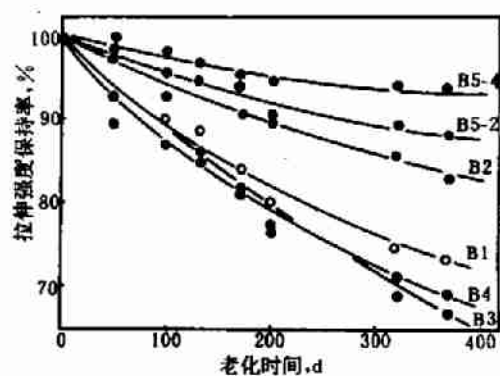


S5-4

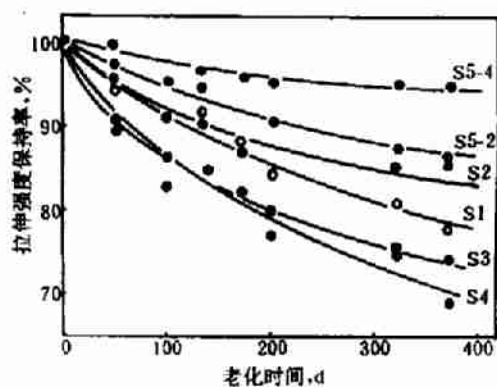
图2 试样静拉伸状态下天候老化后期照片
(拉伸20%,天候老化42d)



(a)NR 系列



(b)BR 系列



(c)SBR 系列

图3 试样自由状态下天候老化拉伸
强度保持率与老化时间的关系

用优于防老剂 RD 和 D, 不及防老剂 4010NA 和 4020。

(2) 随防老剂 8PPD 用量增加, 其对 NR, BR 和 SBR 弯曲和拉伸应力状态下天候老化的防护能力明显增强, 当 8PPD 用量增至 1.5 份以上时, 则具有优良的防护作用, 特别是在 SBR 中, 可赋予 SBR 优异的耐天候老化性能。

(3) 自由状态下的天候老化试验结果表明, 防老剂的防护规律与弯曲和拉伸状态下的有所不同。8PPD 具有良好的耐自由状态下天候老化性能, 其效能优于防老剂 RD, D, 4010NA 和 4020。尤其是 8PPD 的耐久性好

于其它防老剂。

参考文献

- 1 张 萍等. 复合型防老剂 8PPD 对橡胶热氧老化的防护作用. 橡胶工业, 1995; 42(1): 8
- 2 P. Zhang *et al.* The protection of composite antiagar 8PPD against heat oxygen and weathering ageing of rubbers. In: Yamagata University ed., International symposium on fracture and durability of polymer and composites, Fracture and durability of polymers and composites, Qingdao, 1994, Yamagata: Yamagata University, 1994: 211
- 3 橡胶工业手册编写小组. 橡胶工业手册第八分册. 修订版, 北京: 化学工业出版社, 1993: 749

收稿日期 1995-02-09

耐油密封制品用俄罗斯 丁腈橡胶胶料性能

为解决目前丁腈橡胶供不应求的问题, 成都红旗橡胶厂在耐油密封制品生产中除使用日本瑞翁公司的丁腈橡胶(N-41 NBR)和兰州化学工业公司的丁腈橡胶(NBR-26)外, 还使用俄罗斯克拉斯诺雅尔斯克合成橡胶厂的丁腈橡胶(CKH-26ACM NBR)。CKH-26ACM NBR 耐油密封制品胶料的性能及其与 N-41 NBR 和 NBR-26 胶料对比如下。

实验用基本配方(重量份): NBR 100; 硫化体系 7.6; 防老剂 1.5; 软化剂 8; 补强填充剂 70。NBR 在 $\Phi 160\text{mm}$ 开炼机上薄通 3 次后将辊温调至 5°C 左右, 加小料, 吃尽后加补强填充剂和软化剂, 混炼均匀后将辊距调至 0.5mm , 打三角包, 薄通 3 次, 调节辊距至 2.5mm 左右, 下片, 冷却 8h 后待用。

胶料的性能见附表。从附表看出, CKH-26ACM NBR 胶料硫化起步较 N-41 NBR 和 NBR-26 胶料慢, 而正硫化时间较短, 即焦烧时间长、硫化速度快; 硬度比 NBR-26 胶料低, 与 N-41 NBR 胶料相当; 强伸性能比 N-41 NBR 胶料好, 与 NBR-26 胶料相当; 扯断永久变形比 NBR-26 胶料好, 比 N-41 NBR

胶料差; 压缩永久变形比 NBR-26 胶料好, 与 N-41 NBR 胶料相当; 耐油性能比 N-41 NBR 胶料好, 比 NBR-26 胶料差。

总之, CKH-26ACM NBR 胶料性能介于 N-41 NBR 和 NBR-26 胶料之间, 即 CKH-26ACM NBR 适用于生产耐油密封制品。

附表 胶料的性能

性 能	CKH-26ACM	N-41	NBR-26
流变仪数据(150°C)			
$M_H, \text{N} \cdot \text{cm}$	196.0	186.2	225.4
$M_L, \text{N} \cdot \text{cm}$	19.6	29.4	49.4
t_{10}, min	10.50	9.25	8.20
t_{90}, min	15.0	27.8	30.0
硫化胶性能($142^\circ\text{C} \times 30\text{min}$)			
邵尔 A 型硬度, 度	67	68	72
拉伸强度, MPa	17	14	19
扯断伸长率, %	455	345	450
扯断永久变形, %	9	6	12
压缩永久变形 (室温 $\times 72\text{h}$), %	9.0	9.0	10.2
耐油性(25% 苯 + 75% 汽油, 室温 $\times 24\text{h}$)			
重量变化率, %	24	26	21
体积变化率, %	34	37	50

(成都红旗橡胶厂 李碧林供稿)