

防老剂对氯化聚乙烯橡胶性能的影响

王文艳,付丽,张振秀,辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究不同防老剂对氯化聚乙烯橡胶(CM)性能的影响。结果表明:加入不同防老剂的CM胶料 M_L 和 M_H 减小, t_{10} 和 t_{90} 延长,CM硫化胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小;交联密度随老化时间的延长而呈增大趋势。当防老剂RD用量为2份时,CM硫化胶的耐热氧老化性能最优。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;防老剂;耐热氧老化性能

中图分类号:TQ333.92;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)03-0166-04

氯化聚乙烯橡胶(CM)主链为饱和结构,且碳原子上部分氢原子被氯原子所取代,因此具有优异的耐油、耐老化和阻燃等性能,应用广泛。

本工作选取5种不同防老剂,对比研究其对CM胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CM,牌号135B,氯质量分数为0.35,残余结晶质量分数不大于0.02,门尼粘度[ML(1+4)125℃]为63~73,拉伸强度不小于8 MPa,拉断伸长率不小于800%,热分解温度大于165℃,青岛海晶化工有限公司产品;硫化剂DCP,上海高桥石化精细化工有限公司产品;助交联剂TAIC和氧化镁,亚特曼化工有限公司产品。

1.2 基本配方

CM 100,氧化镁 10,硬脂酸 2,硫化剂DCP 3,助交联剂TAIC 3,防老剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)160A型两辊开炼机,青岛科技大学机械厂产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000S型电子拉力机和GT-7017-M型老化箱,台湾高铁科技股份有限公司产品;XLB型电热平板

硫化机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;邵尔A型硬度计,上海险峰电影机械厂产品。

1.4 试样制备

将CM粉料塑炼成片,开炼机温度控制在80~100℃,调小辊距,依次加入塑炼好的CM胶片、氧化镁、硬脂酸、防老剂,最后加入硫化剂,打三角包6次,调大辊距,出片。

试样在电热平板硫化机上硫化,模具需涂脱模剂,硫化条件为170℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

采用无转子硫化仪测试胶料的硫化特性,测试温度为170℃。

1.5.2 物理性能

拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

1.5.3 耐热空气老化性能

耐热空气老化性能按GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化温度为120℃。

1.5.4 交联密度

采用平衡溶胀法测定交联密度。将0.5 g左右的模压硫化试样放于二氯甲烷溶剂中在25℃下溶胀3 d,达到溶胀平衡后取出,测定试样的质量 m_1 ,然后将试样放于90℃的真空干燥箱内干燥36 h,称其质量 m_2 。CM在溶胀试样中的体积分数 V_r (总交联密度)可按式计算^[1]:

作者简介:王文艳(1984—),女,山东潍坊人,硕士,现就职于四达轮业(青岛)有限公司,主要从事橡胶改性与加工方面的研究。

* 通信联系人

$$V_r=[m_0\Phi(1-\alpha)\rho_r^{-1}]/[m_0\Phi(1-\alpha)\rho_r^{-1}+(m_1-m_2)\rho_s^{-1}]$$

式中 m_0 ——溶胀前试样的质量；
 Φ ——含胶率；
 α ——未填充硫化胶损耗质量分数；
 ρ_r ——未填充硫化胶的密度；
 ρ_s ——溶剂密度。

2 结果与讨论

2.1 防老剂品种对 CM 胶料性能的影响

2.1.1 硫化特性

防老剂对 CM 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出：与空白试样相比，加入防老剂的胶料 M_L 和 M_H (防老剂 4020 除外)减小， t_{10} 和 t_{90} 延长；加入防老剂 4020 的胶料硫化速度 (V_c)没有变化，其他胶料均减小。这主要是由于大部分的酚类和胺类防老剂中含有特别活泼的氢原子，它们会优先消耗掉过氧化物产生的活性自由基，从而对过氧化物硫化产生阻碍^[2]。综合来看，5 种防老剂中 4020 对 CM 胶料硫化特性的影响最小。

表 1 防老剂对 CM 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	防老剂品种				
		RD	BLE	4010	4020	4010 NA
防老剂用量/份	0	1	1	0.5	0.5	1
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.30	1.76	1.56	1.71	2.28	1.58
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.67	9.93	11.57	9.14	20.03	6.01
t_{10}/min	0.65	1.12	1.32	1.85	2.58	2.01
t_{90}/min	8.65	16.00	13.72	15.03	10.58	17.58
V_c/min^{-1}	0.125	0.067	0.081	0.076	0.125	0.064

2.1.2 物理性能

防老剂对 CM 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。从表 2 可以看出，与空白试样相比，加入防老剂的硫化胶硬度(防老剂 4020 除外)、100%定伸应力和拉伸强度减小，拉断伸长率增大(防老剂 4020 除外)。

2.1.3 耐热空气老化性能

防老剂对 CM 硫化胶耐热空气老化性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出：经热空气老化后，加入防老剂的硫化胶硬度有所增大，再次证明CM的热氧

表 2 防老剂对 CM 硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	防老剂品种				
		RD	BLE	4010	4020	4010 NA
防老剂用量/份	0	1	1	0.5	0.5	1
邵尔 A 型硬度/度	70	62	67	63	74	61
100%定伸应力/MPa	2.20	1.33	1.58	1.35	2.10	1.25
拉伸强度/MPa	9.25	7.57	7.48	9.01	6.65	7.50
拉断伸长率/%	364	541	490	560	318	691
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	20	19	23	21	22	19

表 3 防老剂对 CM 硫化胶耐热空气老化性能的影响

项 目	防老剂品种				
	RD	BLE	4010	4020	4010 NA
防老剂用量/份	1	1	0.5	0.5	1
邵尔 A 型硬度变化/度					
3 d 老化	+10	+6	+9	+1	+8
6 d 老化	+12	+11	+12	+3	+14
8 d 老化	+12	+8	+10	+5	+13
14 d 老化	+11	+7	+11	+7	+11
100%定伸应力保持率/%					
3 d 老化	124	108	122	130	124
6 d 老化	140	129	139	169	146
8 d 老化	138	132	136	188	126
14 d 老化	129	122	129	220	123
拉伸强度保持率/%					
3 d 老化	108	112	102	125	101
6 d 老化	119	113	116	124	131
8 d 老化	126	149	111	131	145
14 d 老化	135	132	101	119	117
拉断伸长率保持率/%					
3 d 老化	95	95	99	102	83
6 d 老化	95	94	98	72	84
8 d 老化	93	93	93	69	77
14 d 老化	75	74	73	67	69

老化是以交联反应为主的“硬化型”老化^[2]，其中加入防老剂 4020 的硫化胶硬度变化最小，加入防老剂 RD 或 4010NA 的硫化胶硬度变化相对较大；加入防老剂的硫化胶 100%定伸应力保持率和拉伸强度保持率均大于 100%，也就是说经热氧老化后硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度比老化前有所增大；同时拉断伸长率保持率几乎都小于 100%，且老化时间越长，硫化胶的拉断伸长率保持率越小，这说明在老化初期，硫化时未完全反应的硫化剂在 120℃的高温环境下又一次与胶料进行了交联反应，使交联键的密度增大，从而导致硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度增大，拉

断伸长率减小。

从表3还可以看出,加入防老剂RD的硫化胶在3~14 d的老化过程中,拉伸强度逐渐增大,而加入其他防老剂的硫化胶拉伸强度先增大后减小。分析认为,防老剂RD的耐热氧老化性能较好,能相对高效地抑制或延缓自由基链式氧化反应,从而避免了交联密度的进一步增大;而加入其他防老剂的胶料在老化初期进行了相当于“二次硫化”的反应,使拉伸强度增大,而后再随着老化时间的延长,CM中的—Cl可能在热的作用下发生了脱离,生成了大分子自由基,并通过吸氧反应产生过氧自由基,从而引发进一步的交联反应,即产生“过度交联”,交联密度的过分增大导致拉伸强度减小。

2.1.4 交联密度

防老剂对CM硫化胶交联密度的影响如图1所示。

在热氧老化过程中橡胶分子结构的变化可分为两类:一是以分子链降解为主的热氧老化反应;二是以分子链之间交联为主的热氧老化反应。当交联反应程度大于降解反应程度时,从整体上看,交联密度增大;反之则交联密度减小。从图1可以看出,随着老化时间的延长,加入不同防老剂的硫化胶交联密度呈增大趋势,这再次说明CM的热氧老化是以“交联”反应为主的老化过程,而交联密度增幅不是很大,说明防老剂分子在一定程度上抑制了老化过程中产生交联键的链式自由基反应的进行。同时,从老化前的交联密度可以看出,加入防老剂4020的硫化胶交联密度最大,这

也验证了防老剂4020对胶料硫化特性的影响最小。

2.2 防老剂用量对CM胶料性能的影响

从前面的试验可以看出,不同防老剂对CM胶料性能的影响不同。后续试验选取CM较为常用的防老剂RD,考察其用量对CM胶料性能的影响。

2.2.1 拉伸性能

防老剂RD用量对CM硫化胶拉伸强度和拉伸伸长率的影响如图2所示。

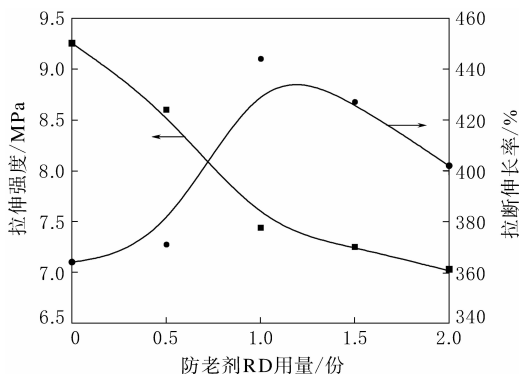


图2 防老剂RD用量对CM硫化胶拉伸性能的影响

从图2可以看出,随着防老剂RD用量的增大,硫化胶的拉伸强度呈减小趋势,而拉伸伸长率先增大后减小,这可能是由于防老剂RD的加入在某种程度上抑制了CM分子的交联反应。

2.2.2 耐热空气老化性能

防老剂RD用量对CM硫化胶老化后拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率的影响分别如图3和4所示。

从图3可以看出,随着老化时间的延长,各胶料拉伸强度保持率呈增大趋势,这说明在此期间,加入不同用量防老剂RD的CM都在与多余的过氧化物进行再次交联反应,从而使交联键增多,拉伸强度增大。加入2份防老剂RD的硫化胶拉伸强度保持率最接近100%,说明2份防老剂RD的防护效果较好。

从图4可以看出,加入0.5和1份防老剂RD的硫化胶拉伸伸长率保持率相对较小,加入2份防老剂RD的硫化胶拉伸伸长率保持率大于100%,并且在老化过程中拉伸伸长率保持率波动较小,说明此时CM基体内的2份防老剂RD在

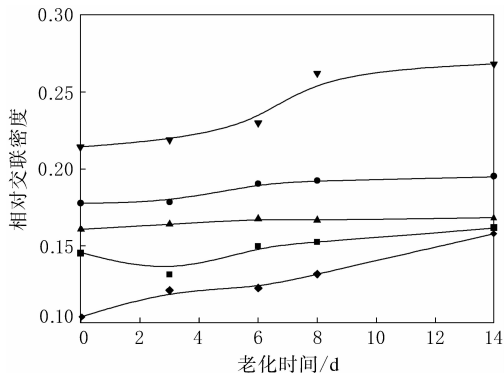
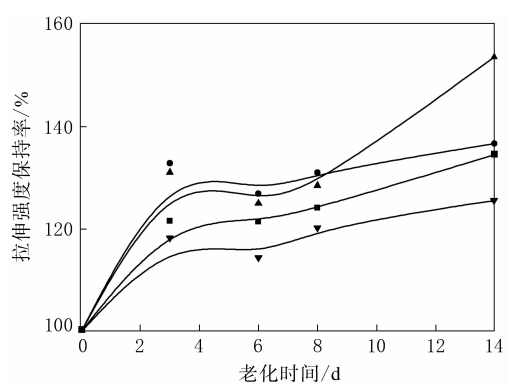
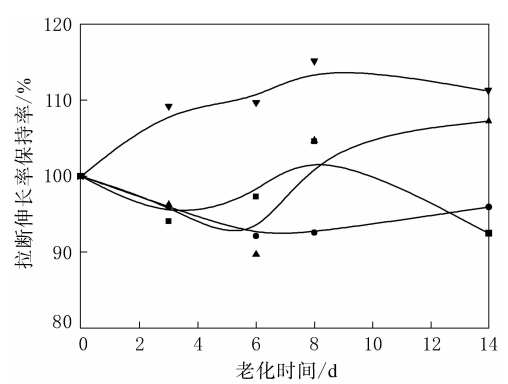


图1 防老剂对CM硫化胶交联密度的影响



防老剂 RD 用量/份:▲—0.5;●—1;■—1.5;▼—2。
图 3 防老剂 RD 用量对 CM 硫化胶老化后拉伸强度保持率的影响



防老剂 RD 用量/份:■—0.5;●—1;▲—1.5;▼—2。
图 4 防老剂 RD 用量对 CM 硫化胶老化后拉断伸长率保持率的影响

较大程度上阻止了热氧老化自由基反应,因此能够保持较好的性能。

3 结论

- (1)防老剂 4020 对 CM 胶料硫化特性的影响最小,加入不同防老剂的 CM 硫化胶硬度、100%定伸应力和拉伸强度总体减小,拉断伸长率总体增大。
- (2)经热空气老化后,加入不同防老剂的 CM 硫化胶硬度、100%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率总体减小。
- (3)随着老化时间的延长,加入不同防老剂的 CM 硫化胶交联密度呈增大趋势。
- (4)随着防老剂 RD 用量的增大,CM 硫化胶的拉伸强度呈减小趋势,拉断伸率先增大后减小;当防老剂 RD 用量为 2 份时,CM 胶料的耐热氧老化性能最优。

参考文献:

[1] 杜爱华,彭宗林,张勇,等. 甲基丙烯酸镁增强 EVM 硫化胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2003,26(3):152-155.
[2] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:102-103.
[3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2004:252-274.

收稿日期:2011-09-17

Effects of Antioxidants on Properties of CM

WANG Wen-yan, FU Li, ZHANG Zhen-xiu, XIN Zhen-xiang
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of different antioxidants on the properties of CM were investigated. The results showed that, the M_L and M_H of CM compound with different antioxidants decreased, t_{10} and t_{90} extended, the hardness, modulus at 100% elongation and tensile strength of CM vulcanizate increased, and the elongation at break decreased. As aging time extended, the crosslink density tended to increase. When the addition level of antioxidant RD was 2 phr, the thermo-oxidative aging resistance of CM vulcanizate was the best.

Key words: CM; antioxidant; thermo-oxidative aging resistance

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》杂志上刊登广告