

复合型防老剂 8PPD 在橡胶中的应用

张 萍 赵树高 武玉斌 张玉成

(青岛化工学院 266042)

摘要 用热空气老化和热分析的方法,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)的热氧老化防护性能,并与防老剂 D, RD, 4010NA 和 4020 进行了对比。实验结果表明,防老剂 8PPD 对 NR, BR 和 SBR 的热氧老化防护能力优于防老剂 D 和 RD, 接近防老剂 4010NA 和 4020。防老剂 8PPD 对 3 种橡胶的硫化特性有一定的影响。

关键词 防老剂, 橡胶, 热氧老化, 硫化

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'-仲辛基对苯二胺与喹啉单体复配而成。该产品具有毒性小、易与橡胶混容、热挥发性低等优点, 性能达到日本同类产品水平。防老剂 8PPD 已成功地用作合成丁苯橡胶的稳定剂^[1], 效果良好。为进一步扩大防老剂 8PPD 在各种橡胶制品中的应用, 本工作就防老剂 8PPD 在天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)中的抗热氧老化防护性能和对胶料硫化特性的影响进行了考察, 并与防老剂 4010NA, 4020, RD 和 D 作了详细的对比。

1 实验

1.1 主要原材料

防老剂 8PPD 系宁阳县化肥厂产品; 防老剂 4010NA, 4020 系化工部南京化工厂产品; 防老剂 RD, D 为天津五一化工厂产品。

天然橡胶为 1 号马来西亚标准胶, 塑炼后门尼粘度为 72; 顺丁橡胶 BR9000 和丁苯橡胶 SBR1502 均为齐鲁石油化工公司橡胶厂产品, 门尼粘度分别为 46 和 52。

1.2 试验配方

参考有关标准和文献制定如下配方。NR 系列: NR 100; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 促进剂 CZ 1; 中超耐磨炉黑 50; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

BR 系列: BR 100; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 促进剂 CZ 1.2; 中超耐磨炉黑 50; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。SBR 系列: SBR 100; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 促进剂 CZ 1.2; 中超耐磨炉黑 50; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

表 1 各配方中的防老剂品种及用量

配 方 编 号			防老剂 品种	防老剂用 量, 份
NR 系列	BR 系列	SBR 系列		
N0	B0	S0	0	0
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

1.3 试验方法

1.3.1 试样制备及性能测定

硫化胶试样制备及其物理机械性能测定按 GB528-82 进行。硫化特性用 LH-2 型流变仪在 143℃ 下测定。

1.3.2 热分析试验

采用北京光学仪器厂生产的 SR-1 型差示扫描量热计, 在空气气氛中以 20℃·min⁻¹ 的升温速率测定试样的氧化温度, 热量量程为 41.868mJ·s⁻¹(10mcal·s⁻¹)。

1.3.3 热空气老化试验

用 GB528—82 中规定的Ⅱ型哑铃试样,在 401 型老化试验箱中,分别以自由状态和静拉伸(20%)状态进行热空气老化试验,老化温度为 100℃。按不同时间(16,30,44,58 和 72h)取样测定其物理机械性能。

2 结果与讨论

2.1 防老剂对硫化特性的影响

143℃下测定添加各种防老剂及未加防老剂试样的硫化特性曲线,从而得到硫化诱导期时间(t_{10})、正硫化时间(t_{90})和硫化速度(Δt),见表 2。

表 2 各配方胶料的硫化特性比较

配方编号	t_{10}, min	t_{90}, min	$\Delta t, \text{min}$
N0	8.0	16.5	8.5
N1	6.0	14.0	8.0
N2	6.5	15.0	8.5
N3	7.0	15.5	8.5
N4	7.0	15.5	8.5
N5-1	7.0	15.0	8.0
N5-2	7.0	15.0	8.0
N5-3	7.5	15.5	8.0
N5-4	7.0	16.0	9.0
B0	11.5	17.0	5.5
B1	6.5	13.5	7.0
B2	8.0	14.0	6.0
B3	13.0	17.8	4.8
B4	12.5	18.5	6.0
B5-1	10.0	16.0	6.0
B5-2	9.0	14.3	5.3
B5-3	8.0	14.0	6.0
B5-4	8.5	13.3	4.8
S0	15.5	36.0	20.5
S1	10.5	26.0	15.5
S2	12.5	30.0	17.5
S3	18.5	38.0	19.5
S4	15.0	33.0	18.0
S5-1	14.3	31.5	17.2
S5-2	13.5	31.0	17.5
S5-3	13.0	30.0	17.0
S5-4	14.0	31.5	17.5

从表 2 可以看出:

(1)在 NR 配方中,与未加防老剂的 N0

配方相比,添加防老剂 8PPD 后,使 t_{10} 和 t_{90} 略有缩短(N5-1—N5-4),对硫化速度无影响。

(2)防老剂 8PPD,4010NA 和 4020 对 BR 硫化都有较明显的促进作用,使硫化诱导期缩短,正硫化点提前。

(3)在 SBR 中,防老剂 8PPD 对硫化亦有较明显的促进作用,使其硫化诱导期略有缩短,硫化速度加快,这对于本身硫化速度较慢的 SBR 有一定好处。在 SBR 配方中 8PPD 的用量对硫化特性影响不大。

总之,防老剂 8PPD 对上述 3 种橡胶的硫化特性有不同的影响。其中在 NR 中影响甚微;在 BR 中有缩短焦烧时间的趋势;而 8PPD 用于 SBR 时使硫化速度加快,即对 SBR 的硫化有较明显的促进作用。

2.2 DSC 实验分析

用差示扫描量热计测定各配方胶料的 DSC 曲线,从热氧化温度的高低可简便有效地评价防老剂的防护性能^[2]。表 3 所示为在空气气氛中以 20℃·min⁻¹升温速率测得的各配方硫化胶的氧化峰温或氧化起始温度。

从表 3 可看出:

(1)与未加防老剂的试样相比,在 3 种橡胶中加入 0.75—2 份防老剂 8PPD 后,硫化胶的耐热氧化性都有明显提高,提高幅度为 10—32℃。说明防老剂 8PPD 对热氧老化的防护效果良好。

(2)在 BR 中,加入 1 份防老剂 8PPD 后,硫化胶氧化峰温从 232℃提高到 256℃(B5-2),与加入相同量其它防老剂的试样相比,比 B3 高 13℃,比 B4 高 3℃,略低于 B2 和 B1。这说明防老剂 8PPD 对热氧老化的防护效果优于防老剂 RD 和 D,稍逊于防老剂 4020 和 4010NA。B5-1 的氧化峰温为 253℃,B3 和 B4 分别为 243 和 252℃,说明防老剂 8PPD 用量为 0.75 份时,便起到 1 份防老剂 D 的作用。B5-3 的氧化峰温为 260℃,而 B2 和 B1 分别为 260 和 261℃,说明 8PPD 用量

表3 各配方硫化胶的热氧化温度

℃

BR 系列		SBR 系列		NR 系列	
配方编号	氧化峰温	配方编号	氧化峰温	配方编号	氧化起始温度
B0	232	S0	240	N0	173
B1	261	S1	265	N1	194
B2	260	S2	269	N2	196
B3	243	S3	252	N3	189
B4	252	S4	253	N4	191
B5-1	253	S5-1	254	N5-1	190
B5-2	256	S5-2	260	N5-2	194
B5-3	260	S5-3	264	N5-3	191
B5-4	263	S5-4	272	N5-4	193

为 1.5 份时可达到 1 份防老剂 4020 或 4010NA 的效果。

(3) 在 SBR 中, 防老剂 8PPD 的防护效果及与其它防老剂的对比规律与在 BR 中相同。说明 8PPD 在 SBR 中也有良好的热氧老化防护效果。

(4) 在 NR 中, 由于 NR 在热氧老化过程中同时发生氧化与裂解反应^[3], DSC 曲线上不能得到完整的氧化峰, 也就得不到氧化峰温, 因此以氧化起始温度为指标讨论防老剂的效能。从表 3 中的氧化起始温度来看, 在 NR 配方中防老剂 8PPD 的抗热氧老化性能也优于防老剂 RD 和 D, 接近于防老剂 4010NA 和 4020。

2.3 热空气老化试验

在老化箱中用 I 型哑铃试样以自由状态挂置, 于 100℃ 下进行热空气老化, 并且选取部分试样以静态拉伸 20% 于 100℃ 下老化, 以性能保持率随时间的变化来对比评价防老剂 8PPD 对热氧老化的防护效果。

2.3.1 自由状态下防老剂 8PPD 对热氧老化的防护作用

表 4 列出了各配方试样老化前和老化 72h 后的拉伸性能及性能保持率。从表 4 可以看出, 热空气老化 72h 后, 添加 1 份防老剂 8PPD 的 5-2 配方与添加相同用量的其它防老剂的配方相比, 其性能保持率接近防老剂 4010NA 和 4020。

橡胶制品多用于受力和形变的场合, 因

此用抗张积保持率能较好地反映硫化胶在老化过程中的拉伸性能的变化, 图 1—6 示出以抗张积为指标来评价防老剂 8PPD 和其它防老剂的效能和规律。

图 1 和 2 为 NR 各配方胶料的抗张积保持率与老化时间的关系。图 1 中 N5-2 的性能保持率曲线介于 N2 和 N1 之间, 说明 8PPD 在 NR 中的抗热氧老化性能接近 4010NA 和 4020; 图 2 中 N5-2 的性能保持率随老化时间延长均高于 N3 和 N4, 这说明防老剂 8PPD 在 NR 中的抗热氧老化性能优于防老剂 D 和 RD。

图 3 和 4 为在 BR 中各配方胶料的抗张积保持率与老化时间的关系。由图可见, B5-2 的性能保持率低于 B1 和 B2, 高于 B3 和 B4, 这说明防老剂 8PPD 在 BR 中的抗热氧老化性能优于防老剂 D 和 RD, 低于防老剂 4010NA 和 4020。

SBR 各配方胶料的抗张积保持率与老化时间的关系如图 5 和 6 所示。图中的曲线表明, S5-2 配方胶料的抗张积保持率低于 S2 配方胶料, 优于 S3, S4 配方胶料。从图 5 还可看出, 在热空气老化初期 (即曲线前段) S5-2 的抗张积保持率接近 S1, 老化后期 (曲线后段) 却高于 S1, 这至少可说明 8PPD 在 SBR 中的抗热氧老化性能接近防老剂 4010NA。

2.3.2 静态拉伸下防老剂 8PPD 对热氧老化的防护作用

橡胶制品一般是在形变状态下使用并发

表 4 热空气老化(100℃×72h)前后硫化胶性能的变化

配方编号	拉伸强度,MPa			扯断伸长率, %		
	老化前	老化后	保持率, %	老化前	老化后	保持率, %
N0	26.5	9.5	36	375	160	42
N1	26.2	13.5	47	400	178	45
N2	28.3	15.5	55	402	188	46
N3	27.5	13.3	49	380	180	47
N4	26.6	11.2	42	369	175	47
N5-1	27.6	12.9	47	378	177	47
N5-2	27.1	14.9	55	385	187	49
N5-3	28.2	15.0	53	395	188	48
N5-4	26.4	16.6	63	388	213	55
B0	15.8	7.4	47	269	107	40
B1	15.1	9.3	62	255	121	47
B2	14.5	9.9	68	241	123	51
B3	17.3	10.7	62	266	132	50
B4	14.8	8.6	58	245	113	46
B5-1	16.3	9.6	59	251	121	48
B5-2	15.3	9.4	61	261	120	46
B5-3	15.4	9.8	64	276	126	46
B5-4	15.2	10.2	67	271	127	47
S0	28.9	19.6	67	347	154	44
S1	27.4	19.0	69	355	162	46
S2	26.8	20.4	76	356	186	52
S3	26.8	19.2	72	347	183	53
S4	28.7	19.7	68	352	158	45
S5-1	27.2	19.3	71	344	164	48
S5-2	27.1	20.3	74	356	180	51
S5-3	26.4	18.9	72	333	168	55
S5-4	26.1	18.4	70	347	170	46

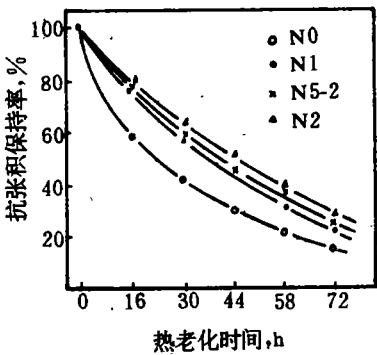


图 1 NR 配方(N0,N1,N5-2 和 N2)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

生老化的。为了进一步真实地考察防老剂 8PPD 在形变状态下的热氧老化防护性能,在部分试样中采用静拉伸 20%的方法进行了热空气老化试验,结果如图 7 所示。

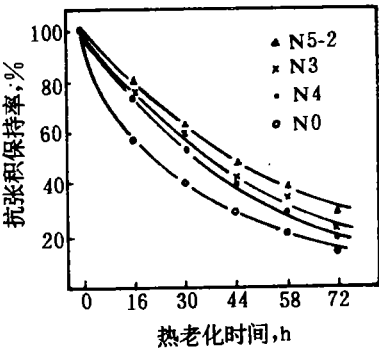


图 2 NR 配方(N5-2,N3,N4 和 N0)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

从图 7 可以看出,随着老化时间的延长, N5-2 的抗张积保持率均高于 N1 和 N4,这表明在静态拉伸状态下,防老剂 8PPD 对 NR 的热氧老化防护性能优于防老剂 4010NA

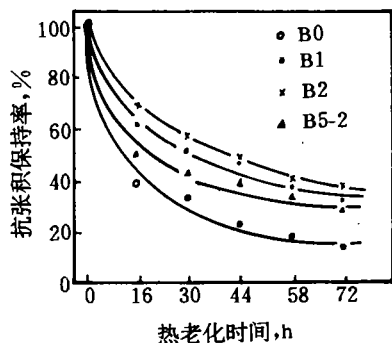


图3 BR 配方(B0,B1,B2 和 B5-2)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

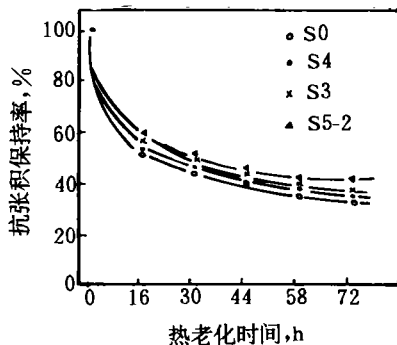


图6 SBR 配方(S0,S4,S3 和 S5-2)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

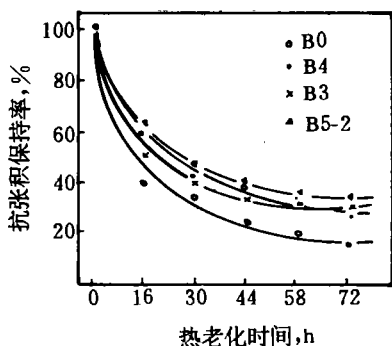


图4 BR 配方(B0,B4,B3 和 B5-2)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

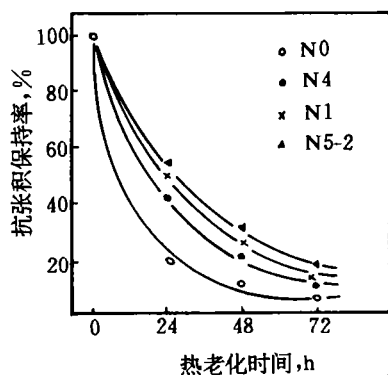


图7 静态拉伸状态下NR 胶料的热空气老化性能变化

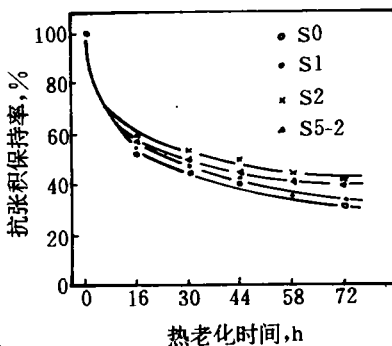


图5 SBR 配方(S0,S1,S2 和 S5-2)胶料抗张积保持率随老化时间的变化

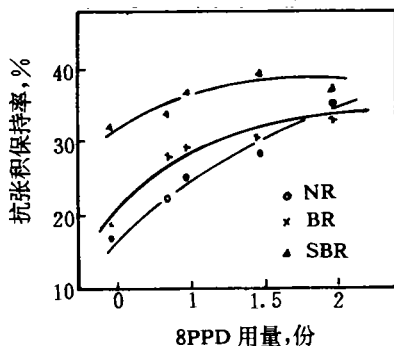


图8 防老剂 8PPD 用量对胶料抗张积保持率的影响

和D,即防老剂 8PPD 在形变状态下表现出突出的抗热氧老化性。

2.3.3 8PPD 用量对耐热氧老化性的影响

图8所示为防老剂 8PPD 用量与抗张积保持率的关系。图中的曲线表明,防老剂 8PPD 用于NR 和BR 中时,在0.75—2 份的

用量范围内,随着 8PPD 用量的增加,硫化胶热空气老化后的抗张积保持率明显升高,即 8PPD 在NR 和BR 中用量越多,耐热氧老化性越好。而 8PPD 用于SBR 中时,随着 8PPD 用量的增加(在0.75—2 份之间),硫化胶老

化后的抗张保持率上升缓慢,说明防老剂 8PPD 用量对 SBR 耐热氧化性能影响不大。这是因为 SBR 本身具有较好的耐热氧化性能,与 NR 和 BR 相比,加入防老剂后,耐热氧化性能提高的幅度较小。图 5 和 6 中各曲线与 S0 靠近,同样是由于这一原因。因此在 SBR 中防老剂 8PPD 的用量无需太高。

3 结论

(1)防老剂 8PPD 对天然橡胶的硫化特性影响不大;在顺丁橡胶中使硫化诱导期缩短,在丁苯橡胶中可明显加快硫化速度。

(2)DSC 热分析试验表明,防老剂 8PPD 对通用橡胶 NR, BR 和 SBR 的热氧化具有良好的防护作用,其防护性能优于防老剂 RD 和 D,接近防老剂 4010NA 和 4020。

(3)热空气老化试验表明,复合型防老剂

8PPD 在 NR, BR 和 SBR 中的抗热氧化性优于防老剂 D 和 RD,接近于防老剂 4010NA 和 4020;在拉伸状态下,防老剂 8PPD 在 NR 中的热氧化防护效果优于防老剂 4010NA 和 D。

(4)防老剂 8PPD 用于 NR 和 BR 中时,在 0.75—2 份范围内,随着 8PPD 用量的增加,其热氧化防护效能提高;而在 SBR 中 8PPD 用量对耐热氧化性影响不明显。

参考文献

- 1 韩大贵,魏佑宝. 防老剂 688, RD 复合物在丁苯橡胶生产中的应用. 合成橡胶工业, 1993; 16(6): 338
- 2 青岛化工学院. 高分子物理实验, 青岛: 青岛化工学院出版社, 1990: 7—11
- 3 化工部合成材料研究所. 高分子材料老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1979: 58, 189

收稿日期 1994-04-19

Application of Complex Antioxidant 8PPD in Rubber

Zhang Ping, Zhao Shugao, Wu Yubin and Zhang Yucheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The anti-heat and oxidative aging effect of the complex antioxidant 8PPD on NR, BR and SBR compounds was investigated through the hot air aging test and thermal analysis. The result showed that the antioxidant 8PPD was better than the antioxidant D and RD, similar to the antioxidant 4010NA and 4020 in terms of the anti-heat and oxidative aging effect on NR, BR and SBR compounds. The antioxidant 8PPD had a certain influence of the curing characteristics of 3 compounds.

Keywords antioxidant, rubber, heat and oxidative aging, curing

征 订 启 事

本刊编辑部尚有 1987—1989, 1991—1994 年《橡胶工业》余刊(其中 1988 年缺第 8 期, 1989 年缺第 9 期, 1992 年缺第 2 期)供应, 每本订价 4.00 元, 全年订价 48.00 元。如有补订过期刊物者, 请与本刊编辑部张川联系。款到发刊, 余刊不多, 欲订从速。

《橡胶工业》编辑部