

防老剂 WH-02 对 NR 胶料热氧老化的防护

刘毓真 张贵新 刘海宇

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 防老剂 WH-02 对 NR 胶料硫化特性的影响较防老剂 4010NA, D 和 A 小, 对 NR 胶料在自由状态和应力状态下的热氧老化防护性能优于防老剂 A, 与防老剂 4010NA 和 D 相当。在 NR 胶料中防老剂 WH-02 的用量为 0.5—2.0 份较好。

关键词 防老剂, NR, 热氧老化

防老剂 WH-02 是一种新型二胺类防老剂, 具有低毒、无味、污染性和迁移性小及成本低的特点。本文探讨了防老剂 WH-02 对 NR 胶料在自由状态下和应力状态下的热氧老化性能及氧化起始温度的影响, 并与防老剂 4010NA, D 和 A 进行了详细的比较。

1 实验

1.1 主要原材料

防老剂 WH-02, 芳烯烃和二苯胺在催化剂作用下生成防老剂后吸附在白炭黑或白色矿物填料上, 呈浅色粉末或颗粒状, 长春市通达化工技术实验厂产品^[1]; NR, 马来西亚 1# 烟片胶, 塑炼胶的威氏塑性值为 0.3; 防老剂 4010NA 和 A, 南京化工厂产品; 防老剂 D, 青岛促进剂厂产品。

1.2 配方

NR 100; 硫黄 2.25; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 促进剂 DM 0.7; 高耐磨炭黑 35; 防老剂 变品种、变量, 见表 1^[2]。

1.3 试样制备

胶料混炼加药顺序为: NR → 小药 (促进剂 DM、硬脂酸、氧化锌、防老剂) → 炭黑 → 硫黄, 辊温为 50—60℃, 加料完毕后薄通 6 次, 出片, 停放 24h 后硫化试片, 硫化条件为: 硫化温度 (143±1)℃, 硫化时间 t_{90} (见表 2)。

表 1 防老剂品种和用量不同的胶料配方编号

防老剂用 量, 份	防老剂品种			
	WH-02	4010NA	D	A
0.5	W ₁	N ₁	D ₁	A ₁
1.0	W ₂	N ₂	D ₂	A ₂
1.5	W ₃	N ₃	D ₃	A ₃
2.0	W ₄	N ₄	D ₄	A ₄
2.5	W ₅	N ₅	D ₅	A ₅
3.0	W ₆	N ₆	D ₆	A ₆
3.5	W ₇	N ₇	D ₇	A ₇
4.0	W ₈	N ₈	D ₈	A ₈
0			F ₀	

1.4 试验方法

(1) 热空气老化试验。按 GB3512—83 制样, 用电动鼓风电热烘箱进行热空气老化试验, 老化温度为 100℃, 老化时间为 24, 48 和 72h, 分别取样测试物理机械性能。试验结果用性能保持率来表示, 以评价胶料在自由状态下的热氧老化性能。

(2) 热分析试验。用 SR-1 型差示扫描量热仪 (DSC) 在空气气氛中, 以 20℃·min⁻¹ 的升温速率测定试样的 DSC 曲线, 找出氧化起始温度。

(3) 应力松弛试验。用应力松弛仪, 在空气气氛中、温度为 120℃、试样拉伸 50% 条件下, 测定试样的应力松弛曲线, 求得应力松弛半衰期, 以评价胶料在应力状态下的热氧老化性能^[3]。

(4) 其它物理机械性能均按 GB528—82

标准测试。

2 结果与讨论

2.1 防老剂对胶料硫化特性的影响

试验配方胶料的硫化特性见表2。由表2

看出,添加防老剂 WH-02, 4010NA, A 和 D 后,胶料的 t_{10} 缩短(A_1 胶料除外), t_{90} 也几乎都缩短,但防老剂 WH-02 的胶料缩短时间较少。可以认为,防老剂 WH-02 的活性比防老剂 A, D 和 4010NA 小。

表2 试验配方胶料的硫化特性比较

配方编号	t_{10}	t_{90}	$t_{90}-t_{10}$	配方编号	t_{10}	t_{90}	$t_{90}-t_{10}$
F ₀	9.5	29.0	19.5	D ₁	9.5	35.5	24.5
W ₁	4.0	29.5	25.5	D ₂	7.5	20.5	13.0
W ₂	6.5	28.0	21.5	D ₃	7.5	20.5	13.0
W ₃	7.0	31.0	24.0	D ₄	7.0	20.5	13.5
W ₄	6.0	28.5	22.5	D ₅	7.0	23.7	16.7
W ₅	6.0	28.3	22.3	D ₆	7.0	24.0	17.0
W ₅	5.8	28.0	22.2	D ₇	7.0	24.0	17.0
W ₇	6.0	27.8	21.8	D ₈	7.0	25.0	18.0
W ₈	6.5	27.6	21.1	A ₁	12.5	35.0	23.0
N ₁	6.5	25.5	19.0	A ₂	9.5	32.0	22.5
N ₂	6.4	25.0	18.6	A ₃	9.5	31.5	22.0
N ₃	6.5	24.0	17.5	A ₄	8.5	28.0	19.5
N ₄	6.5	24.0	17.5	A ₅	8.0	27.6	19.6
N ₅	6.0	20.0	14.0	A ₆	7.0	26.0	19.0
N ₆	6.0	19.5	13.5	A ₇	5.5	22.0	16.5
N ₇	5.8	18.5	12.7	A ₈	5.0	22.0	17.0
N ₈	5.5	18.0	12.5				

2.2 热空气老化试验结果

图1和2分别为含不同防老剂胶料的老化后拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率的变化情况。由图1看出,随着防老剂用量的增加,含各种防老剂的胶料的拉伸强度保持率都是先上升,到某一值后又下降,并逐渐趋于平稳,其中,含防老剂 WH-02 的胶料下降趋势较小,且趋于平稳后数值最高。由图2看出,随着防老剂用量的增加,含各种防老剂的胶料的扯断伸长率保持率也是先上升,到某一值后又下降,同样,含防老剂 WH-02 的胶料下降趋势较小,且数值始终最高。

图3为热空气老化时间对含不同防老剂胶料扯断伸长率的影响。由图3看出,含防老剂 WH-02 的胶料随老化时间的增加,扯断伸长率保持率下降得最慢,且数值最高。

综上所述,含防老剂 WH-02 的胶料在自由状态下的热氧老化性能优于含防老剂

4010NA, A 和 D 的胶料。另外,由图1和2还看出,防老剂 WH-02 在 NR 胶料中的用量为 0.5—2.0 份较合适。

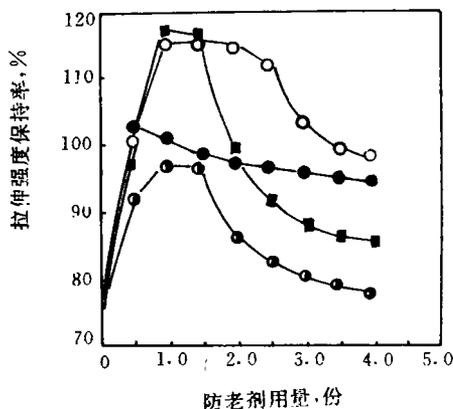


图1 防老剂对胶料热空气老化后(100℃×72h)拉伸强度保持率的影响

○—W 系列胶料; ●—N 系列胶料; ●—D 系列胶料;
■—A 系列胶料

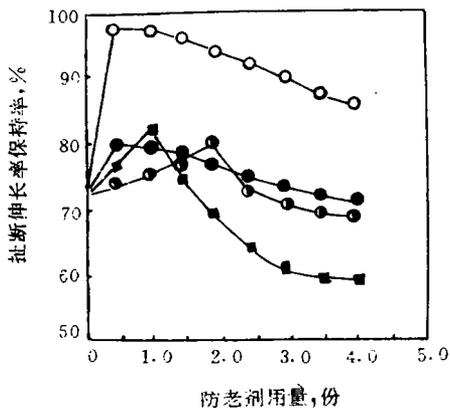


图2 防老剂对胶料热空气老化后(100 C×72h)扯断伸长率保持率的影响

图注同图1

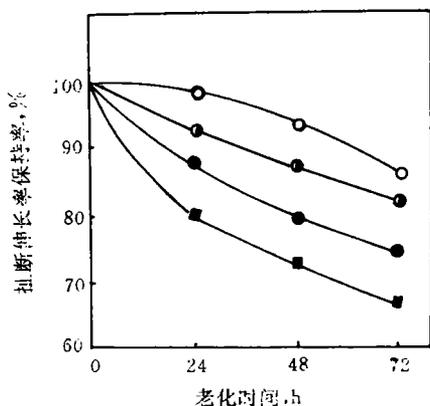


图3 热空气(100 C)老化时间对含不同防老剂胶料扯断伸长率的影响

○—W₄; ●—N₄; ◐—D₄; ■—A₄

2.3 热分析试验结果

由于 NR 在热氧老化过程中发生氧化与裂解反应,在 DSC 曲线上不能得到完整的氧化峰,也就得不到氧化峰温^[4],因此,只能用氧化起始温度来讨论防老剂对 NR 胶料的防护效果。图 4 为含不同防老剂胶料的 DSC 氧化起始温度。由图 4 看出,含防老剂 WH-02 的胶料氧化起始温度较高,与含防老剂 4010NA 的胶料相近。

2.4 应力松弛试验结果

表 3 为含不同防老剂胶料的应力松弛半衰期。由表 3 看出,含防老剂 WH-02 的胶料

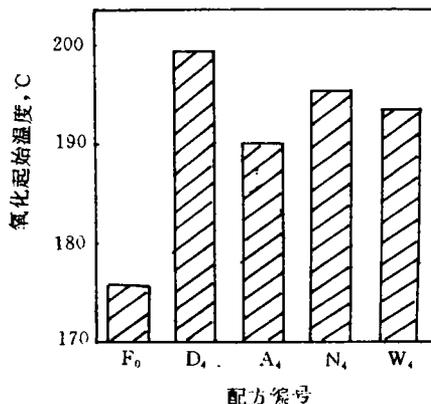


图4 含不同防老剂的胶料的氧化起始温度

表3 含不同防老剂的胶料的应力松弛半衰期

配方编号	半衰期, min
W ₄	32.8
N ₄	41.8
A ₄	13.1
D ₄	38.5

的应力松弛半衰期远高于含防老剂 A 的胶料,而稍低于含防老剂 D 和 4010NA 的胶料。因此,可以得出含防老剂 WH-02 的胶料在应力作用下的抗热氧老化性能优于含防老剂 A 的胶料,而与含防老剂 D 和 4010NA 的胶料接近。

3 结论

(1)防老剂 WH-02 对 NR 胶料的硫化特性有一定的影响,使其硫化诱导期缩短、硫化速度加快,但比防老剂 4010NA, D 和 A 的影响小。

(2)防老剂 WH-02 对 NR 胶料自由状态下的热氧老化防护性能优于防老剂 4010NA, D 和 A。

(3)防老剂 WH-02 使 NR 胶料氧化的起始温度高于防老剂 A,与防老剂 4010NA 和 D 接近。

(4)防老剂 WH-02 对 NR 胶料应力状态下的热氧老化防护性能优于防老剂 A,与防

老剂 4010NA 和 D 接近。

(5)防老剂 WH-02 在 NR 胶料中的用量为 0.5—2.0 份较合适。

参考文献

1 王福忠,杨立平. 防老剂 WH-02 的性能研究. 轮胎工业,1992;(8):18

- 2 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版. 北京:化学工业出版社,1989:83
- 3 青岛化工学院. 高分子物理实验. 青岛:青岛化工学院,1993:5—11
- 4 张 萍等. 复合型防老剂 8PPD 在橡胶中的应用. 橡胶工业,1995;42(1):8—13

收稿日期 1995-09-22

Improvement of Heat-ageing Stability of NR by WH-02 Antioxidant

Liu Yuzhen, Zhang Guixin and Liu Haiyu

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract WH-02 antioxidant has less influence on the curing behaviour of NR than 4010 NA, D or A antioxidants and provides NR under free or stressed condition a heat-ageing stability much better than A and equivalent to 4010NA or D. It would be satisfactory to use 0.5—2.0 phr of WH-02 in NR compound.

Keywords antioxidant, NR, heat ageing

尼龙水布带——胶管的好伙伴

尼龙水布带具有强力高、不缩水、硫化不变形、寿命长、胶管表面没有纤维附着物等特点,包缠出来的胶管黑亮、光滑,水布带可反复使用 25 次以上,是棉水布使用次数的 5 倍,现已成为棉水布带更新换代产品。

辽宁省铁法市尼龙包布厂

厂 址:铁法市施荒地街 1 号

邮 编:112700

电 话:(0410)6864457 6867471 6865358

联系人:王晓敏 潘英胜

开户银行:工商银行城市信用社

帐 号:1272453074

税 号:211281200300212