

促进剂 TMTD 对粘土填充 NR 胶料 抗热氧老化性能的影响

杨丹¹, 敖宁建², 杨世柱³

(1. 湛江海洋大学 基础部, 广东 湛江 524088; 2. 华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001;

3. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631)

摘要: 采用 NR 塑性保持率的测定方法、橡胶热空气老化试验方法、热分析技术及扫描电镜分析等, 研究了促进剂 TMTD 对粘土填充 NR 胶料抗热氧老化性能的影响。试验结果表明, 在制备粘土填充 NR 胶料时, 采用半有效硫化体系或有效硫化体系硫化, 加入 1.5 或 3.0 份促进剂 TMTD, 可以获得很好的抗热氧老化性能。

关键词: 促进剂; 防老剂; 粘土; NR; 热氧老化

中图分类号: TQ330.38⁺5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)06-0331-04

在生胶和硫化胶中添加能与金属生成不活泼化合物的物质例如二硫代氨基甲酸盐和秋兰姆硫化物等, 可以抑制变价金属的作用^[1~3], 从而起到防护橡胶热氧老化的作用。而巯基苯并噻唑、二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆硫化物等一些硫化促进剂则可按分子机理分解橡胶胶的过氧化物, 因此可以作预防性防老剂。本课题就四甲基二硫化秋兰姆(促进剂 TMTD)对粘土填充 NR 胶料抗热氧老化性能的影响进行了讨论。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 浓缩胶乳, 干胶质量分数为 0.567, 中国热带农科院试验农场产品; 粘土, 细粒悬浮液, 固形物质量分数为 0.217, 广东省南华农场产品; 促进剂 TMTD, 工业级, 江苏镇江市第二化工厂产品; 化学试剂为市售工业级产品。

1.2 基本配方

NR 100; 粘土 80, 硬脂酸 2, 氧化锌 5。

1.3 试样制备及测试

(1) 母炼胶试样的制备及测试

按现行的粘土填充胶料生产工艺, 称取所需量的胶液和粘土液, 混合加酸共凝, 压片脱水干燥, 制得粘土填充母炼胶试样。按 GB 3510-88 和 GB 3517-88 的规定测定试样的塑性值和塑性保持率。将试样置于 140℃ 的烘箱中加热 0~30 min, 每隔 5 min 测试一次试样的塑性值。测试仪器为北京橡胶工业研究设计院生产的华莱士快速塑性计。

用下式计算塑性保持率:

$$\text{塑性保持率} = \frac{\text{老化试样的快速塑性值}}{\text{未老化试样的快速塑性值}} \times 100\%$$

(2) 硫化胶试样的制备及测试

将按上述步骤制得的粘土填充胶料按 GB 5723-85 的规定进行混炼和硫化, 制得硫化胶试样, 测定试样的邵尔 A 型硬度、300% 定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率在老化前后的变化值, 以此作为老化性能的评价指标。测试仪器为上海利浦试验机厂生产的 TDL-1 型电子拉力机。

1.4 热分析技术对照

在等速升温的情况下, 作试样的差热分析 (TDA) 曲线, 以测定材料的氧化放热反应峰温: 氧化开始温度 (T_i) 和氧化放热峰顶温度 (T_p); 作试样的热重 (TG) 曲线, 以测定材料开

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (5963001); 海南省自然科学基金资助项目 (59601)

作者简介: 杨丹 (1958-), 女, 湖南湘潭人, 湛江海洋大学讲师, 硕士, 主要从事天然橡胶复合和改性材料的研究。

始质量损失温度(T_{gi})和材料质量损失完毕温度(T_{gf})。

测试仪器为 SSC/5200TG/DTA320 型热分析仪,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气氛为空气气氛,参比物为三氧化二铝。

1.5 扫描电镜(SEM)分析

将老化前后的橡胶试样在 PHILIPS XL30 型扫描电镜上进行观察(加速电压为 10.0 kV),比较粘土填充胶料在老化前后超微结构的变化。

2 结果与讨论

2.1 促进剂 TMTD 的抗热氧老化作用

在制备粘土填充胶料时,分别按普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系加入促进剂 TMTD,然后测定试样的塑性值及塑性保持率随老化时间变化的数值,并与空白试样(E0)进行对比,结果见表 1。

表 1 E 组试样的塑性值和塑性保持率

项 目	老化时间($140\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min						
	0	5	10	15	20	25	30
塑性值							
E0	86.0	83.0	62.5	35.5	20.0	11.5	6.0
E1	92.5	98.5	96.5	89.5	87.5	65.5	61.0
E2	96.5	99.5	98.5	93.5	86.5	78.5	73.0
E3	97.5	99.5	91.5	75.0	70.0	65.5	60.5
塑性保持率/%							
E0	—	96.5	72.7	41.3	23.3	13.4	7.0
E1	—	106.5	104.3	96.8	94.3	70.8	65.9
E2	—	103.5	102.1	96.4	89.6	81.3	75.6
E3	—	102.5	93.8	76.9	71.8	67.2	62.1

注:促进剂 TMTD 用量: E1—1.0 份, E2—1.5 份, E3—3.0 份。

从表 1 可见, E1, E2 和 E3 的塑性保持率均较 E0 高出许多,说明加入促进剂 TMTD 的试样的抗热氧老化性能较好。其中以 E2 的效果最好,这是因为在 E2 配方中, TMTD 作为防老剂,用量最为适中;另外在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下, TMTD 作为硫化剂,使橡胶部分发生了交联,因而试样的塑性值增大,这从表 1 的数据也可以看出, E1, E2 和 E3 的塑性值在老化时间为 0~30 min 内都有一个先增大再减小的过程。

为了进一步讨论促进剂 TMTD 的防变价金属的催化氧化作用,将 E1, E2 和 E3 分别硫化制成 F1(采用普通硫化体系硫化:促进剂 TMTD 1.0,硫黄 2.5), F2(采用半有效硫化体系硫化:促进剂 TMTD 1.5,硫黄 0.3)和 F3(采用有效硫化体系硫化:促进剂 TMTD 3.0)试样,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 的老化条件下测定硫化胶的抗热氧老化性能,试验结果见表 2。

此外,为了对比防老剂与促进剂 TMTD 对胶料抗热氧老化性能的影响,在 E 组试样配方中各加入 1.0 份防老剂,并按正常工艺加工,在混炼胶料时加入促进剂 TMTD。硫化体系为: H0 为对比试样,采用普通硫化体系[促进剂(非 TMTD) 1.0,硫黄 2.5]; H1, H2 和 H3 的硫化体系分别与 F1, F2 和 F3 的相同。试验结果见表 2。

从表 2 可以看出, H 组的抗热氧老化性能优劣顺序为: $H3 > H2 > H1 > H0$ 。F 组与 H 组相比, F1 的抗热氧老化性能不如 H1,说明在制备母炼胶时加入 1.0 份促进剂 TMTD,其热氧老化防护作用达不到 1.0 份防老剂所起的作用。而 F2 的数据则大大优于 H2,说明抗热氧老化性能较好,无论是老化前还是老化后,其综合性能都较对比试样高,是表 2 所有数据中最好的。也就是说,在配制母炼胶时加入 1.5 份促进剂 TMTD,不仅具有较好的抗热氧老化防护作用,其材料强度也较高。F3 与 H3 相比,老化后的综合性能相当,而老化前 F3 的强度较低,也就是说如果采用有效硫化体系硫化,可以在配制母炼胶时加入促进剂 TMTD,虽具有较好的抗热氧老化性能,但要损失一点材料的机械强度。

2.2 热分析技术对照

对 E 组、F 组和 H 组的一些试样作热分析曲线,其 TDA 和 TG 数据见表 3。

表 3 中 F0 为将 E0 试样按 H0 的硫化体系硫化制得的硫化胶试样。由表 3 可以看出, E2 和 E3 的 T_i 均比 E0 高,但 T_{gi} 却提高不大,这主要是因为粘土填充的胶料对热氧极为敏感。F2 和 F3 的 T_i , T_{p1} 和 T_{gf} 均比 F0 有所提高,因

表 2 F 组和 H 组试样老化前后的物理性能对比

项 目	试 样 编 号						
	F1	F2	F3	H0	H1	H2	H3
硫化胶性能(143 °C× 20 min)							
邵尔 A 型硬度/度	58	50	44	60	62	63	54
300%定伸应力/MPa	9.98	7.31	3.90	8.57	6.78	8.13	5.94
拉伸强度/MPa	11.85	24.99	15.43	20.57	22.79	18.78	18.12
扯断伸长率/%	298	531	623	489	624	475	575
老化后性能(100 °C× 24 h)							
邵尔 A 型硬度/度	57	54	46	64	67	69	62
变化/度	-1	+4	+2	+4	+5	+6	+8
300%定伸应力/MPa	7.56	4.43	4.30	12.76	9.12	9.91	5.90
变化率/%	-2.42	-39.4	+10.3	+48.9	+34.5	+21.9	-0.7
拉伸强度/MPa	7.23	20.82	18.31	18.93	18.15	18.06	18.85
变化率/%	-39.0	-16.7	+18.8	-8.5	-18.9	-3.8	+4.0
扯断伸长率/%	244	491	614	424	485	416	584
变化率/%	-18.1	-7.5	-1.4	-13.3	-22.3	-12.4	+15.7

表 3 E 组、F 组和 H 组的一些试样的

TDA 和 TG 数据

°C

试样编号	T_i	T_{pl}	T_{p2}	T_{gi}	T_{gf}
E0	168.0	241.6	354.4	234.8	486.0
E2	186.7	226.4	305.5	236.6	497.7
E3	190.7	225.5	310.1	236.8	494.7
F0	182.5	226.1	334.2	263.1	490.6
F2	188.5	244.2	322.1	275.8	491.7
F3	195.6	257.8	330.2	267.0	484.6
H0	183.2	237.9	332.2	259.8	492.6
H2	192.1	239.0	349.1	250.9	492.6
H3	206.3	260.5	343.5	250.1	489.3

此这两个试样具有较好的抗热氧老化性能。从表 3 还可以看出, H 组的 T_i 比 F 组高, 但 T_{gi} 均比 F 组低很多, 说明在配制粘土填充胶料时加入促进剂 TMTD 的效果更好。

2.3 SEM 分析

图 1 和 2 分别为 F2 试样老化前后的 SEM 照片, 图 3 和 4 分别为 F0 试样老化前后的 SEM 照片。图 1 和 3 所示为老化前材料断面, 可以看出有少量因大颗粘土粒子存在而生成的较小空洞。在材料老化后的断面上(见图 2 和 4)则可以看到, F2 试样中布满了细而密的空洞, 而 F0 试样则生成了较大的空洞。在 F2 试样中由于促进剂 TMTD 的作用, 使这些空洞变得细密均匀, 孔洞的直径基本上都未超过大颗粘土粒子形成的孔洞直径, 这样应力得以分散, 使材料仍具有较好的物理性能。



图 1 F2 试样老化前的 SEM 照片



图 2 F2 试样老化后的 SEM 照片
老化条件为 100 °C× 24 h

3 结语

粘土填充 NR 胶料采用有效硫化体系和半

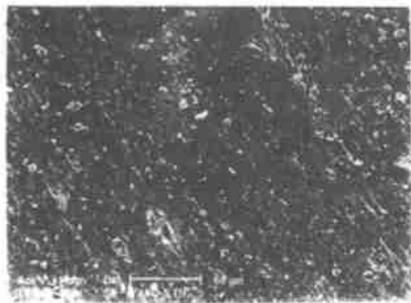


图3 F0试样老化前的SEM照片

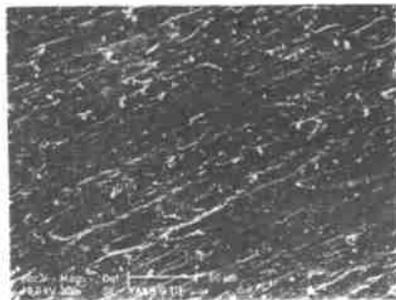


图4 F0试样老化后的SEM照片

注同图2

有效硫化体系硫化,可以得到很好的抗热氧老化性能。如果在制备胶料时加入促进剂TMTD,还可以改善粘土填充NR胶料的热氧老化性能。

参考文献:

[1] 胡麟. 胶乳制品加工基础[M]. 北京: 化学工业出版社.

1986. 77-78.

[2] 郑州电缆厂. 橡胶配合与加工[M]. 北京: 机械工业出版社 1983. 81-82

[3] 冯震均. 天然胶乳膜中的变价金属对胶膜老化性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 1993(1): 18.

收稿日期: 1999-12-10

Effect of TMTD on heat and oxygen aging of clay-filled NR compound

YANG Dan¹, AO Ning-jian², YANG Shi-zhu³

(1. Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524088; 2. South China Processing Design and Research Institute of Tropic Plants Zhanjiang 524001; 3. South China Teachers Training University, Guangzhou 510631)

Abstract: The effect of TMTD on the heat and oxygen aging of clay-filled NR compound was investigated by using determination for plasticity retention of NR, test method of hot air aging, thermal analysis and SEM. The results showed that the excellent anti-heat and oxygen aging property could be obtained when the clay-filled NR compound was cured by semi-effective or effective curing system with 1.5 phr or 3.0 phr of TMTD.

Keywords: accelerator; antioxidant; clay; NR; heat and oxygen aging

《橡胶配方设计》征订启事

由华南理工大学缪桂韶编著的《橡胶配方设计》已由华南理工大学出版社出版发行。本书是编者在收集大量资料的基础上,结合多年从事橡胶制品生产研制的实践及讲授橡胶专业课程感悟编撰而成的。全书由橡胶配方设计

概论、橡胶配方组分的配合特性、配方设计与橡胶加工性能、配方设计与硫化胶(制品)性能、橡胶配方示例共5个部分组成。本书可作为大中专学生、科技人员学习的教材或设计橡胶配方的参考资料。有需要此书者,请与华南理工大学出版社吴兆强同志联系。