

天然橡胶耐动态臭氧性能研究

宋传江, 张志广*, 陈 平, 黄自华

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 研究配方因素对天然橡胶耐动态臭氧性能的影响。结果表明: 所选硫化体系对胶料耐动态臭氧性能无影响; 在保证胶料硬度相同的条件下, 胶料耐动态臭氧性能随炭黑粒径的减小呈现出提高趋势; 采用防老剂 RD/4010NA 并用体系的胶料耐动态臭氧性能最好; 防老剂 4010NA 用量不影响胶料出现臭氧龟裂的初始时间; 随着微晶蜡用量的增大, 胶料耐动态臭氧性能逐渐提高。

关键词: 天然橡胶; 耐动态臭氧性能; 硫化体系; 炭黑; 防老剂

中图分类号: TQ332.1⁺2; TQ330.38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)07-0404-04

橡胶老化不是一个简单过程, 而是橡胶及其制品使用性能衰退过程的总称。臭氧在常温下的化学活性大大超过氧, 对橡胶的破坏作用非常剧烈, 因此机械应力参与的臭氧化作用(臭氧龟裂)是导致橡胶或制品老化的主要因素之一。臭氧老化的特征是橡胶表面层出现龟裂, 而且集中在与拉伸力垂直的方向。橡胶减震制品大多暴露在空气中, 与大气中的臭氧相接触, 周期性机械力对其产生两种作用, 一是拉伸橡胶分子, 二是降低橡胶分子链的断裂活化能, 从而加强臭氧化裂解作用, 加速臭氧老化过程^[1], 另外, 在动态使用过程中力学损耗产生的热量也会起到活化臭氧化作用。橡胶减震制品耐动态臭氧性能影响到其使用寿命, 且臭氧老化破坏后有直接的安全隐患, 因此, 对橡胶减震制品耐动态臭氧性能的研究具有重要的意义和价值。

将橡胶试样在连续动态拉伸变形下或在间断的动态拉伸与静态拉伸交替变形下, 置于密闭无光照的含有一定浓度臭氧的空气恒温老化箱中, 按预定时间对试样进行检测, 从试样表面发生的龟裂或其他性能的变化程度可评价橡胶的耐臭氧老化性能。目前有关橡胶及其制品耐臭氧性能的报道一般为静态条件下的研究, 多为防老剂对臭

氧的防护作用^[2-6]。本研究选用天然橡胶(NR)作为主体材料, 研究各个配方因素对 NR 耐动态臭氧性能的影响, 以期对橡胶制品的实际生产提供参考。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 马来西亚产品; 其余配合剂均为市售工业级产品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; YH33-50 型 50 t 平板硫化机, 江西萍乡无线电专用设备厂产品; UR2010 型无转子硫化仪, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; 3MR-3RVB-500 型臭氧老化仪, 德国阿根托克斯公司产品。

1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼, 先加入生胶, 其次加入活性剂、防老剂及其他助剂, 然后加入补强剂和增塑剂, 最后加入硫化剂和促进剂, 薄通, 下片。

采用平板硫化机硫化试样, 硫化条件为 150 °C/30 MPa× t_{90} 。

1.4 测试分析

胶料耐动态臭氧性能按照 ISO 1431《硫化或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂性》进行测试, 臭氧体积分数 5×10^{-7} , 温度 40 °C, 相对湿度 (60±5)%, 频率 0.5 Hz, 延长率 10%。

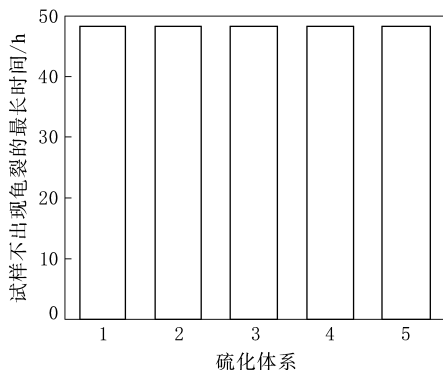
作者简介: 宋传江(1970—), 男, 山东苍山人, 株洲时代新材料科技股份有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶制品配方研究。

* 通信联系人

2 结果与讨论

2.1 硫化体系

硫化体系对胶料耐动态臭氧性能的影响如图 1 所示。



硫化剂/促进剂用量比:1—2.2/1;2—2.5/1.4;3—2.7/2.4;4—3.2/2.5;5—0.4/3。配方其余组分及用量为 NR 100, 炭黑 30, 氧化锌 10, 硬脂酸 2, 防老剂 4。

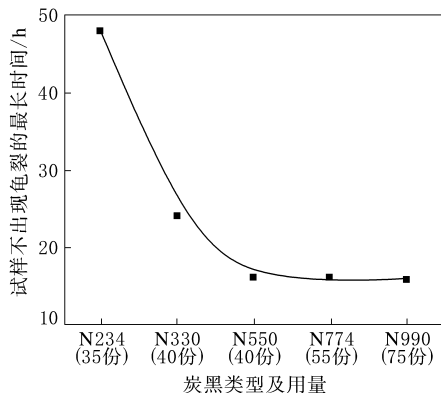
图 1 硫化体系对胶料耐动态臭氧性能的影响

从图 1 可见,硫化体系对胶料耐动态臭氧性能无影响。从微观角度分析,NR 分子链中含有大量双键,当其与臭氧接触时,臭氧与活泼双键发生加成反应,生成分子臭氧化物,这种分子臭氧化物很不稳定,很快分解生成羰基化物和两性离子。臭氧与 NR 反应的活化能很低,反应极易进行。而无论采用哪种硫化体系,生成的硫化交联键中均无双键,若与臭氧发生反应则需很高的活化能,即这些交联键不易受到臭氧侵蚀。因此,不同硫化体系胶料耐动态臭氧性能测试结果相当。

2.2 炭黑

在保证胶料硬度相同的前提下,选用不同牌号的炭黑,对胶料耐动态臭氧性能进行检测,结果如图 2 所示。

从图 2 可见,胶料的耐动态臭氧性能随着炭黑粒径的减小呈现出提高趋势。究其原因,一方面,炭黑粒径越小,比表面积越大,则 NR 与炭黑界面积越大,两者之间相互作用产生的结合胶越多,结合胶活性受到极大限制,即结合胶部分分子链段的运动性显著降低,同时结合胶分子链中不属于结合胶的那部分分子链段的运动性也会受到限制,又因为 NR 中分子链是以弹性胶团的形式缠结在一起,与结合胶分子链临近或相互缠结在一起的分子链的运动能力也会受到影响,因此,



配方其余组分及用量为 NR 100, 氧化锌 10, 硬脂酸 2, 防老剂 4, 硫化剂/促进剂 2.2/1。

图 2 炭黑类型对胶料耐动态臭氧性能的影响

当 NR 表面分子链受到臭氧氧化发生断裂后,断裂的两部分相互分离的速率相对降低,即裂口增长速率降低,表现为耐动态臭氧性能提高。另一方面,选用不同类型的炭黑,要保证胶料硬度相同,则炭黑粒径越小,用量越小,在混炼加工时,对 NR 的稀释作用就越小,分子链间相互作用力降低的程度越小,同时对 NR 相互缠结的弹性胶团破坏作用也越小,分子链运动能力低于填充大粒径炭黑的胶料,因此其耐动态臭氧性能也优于填充大粒径炭黑的胶料。另外,炭黑粒径越小,其对胶料的补强性能就越高,从而延长了动态臭氧测试时出现微小裂纹的时间。因此炭黑粒径越小,胶料耐动态臭氧性能越优。

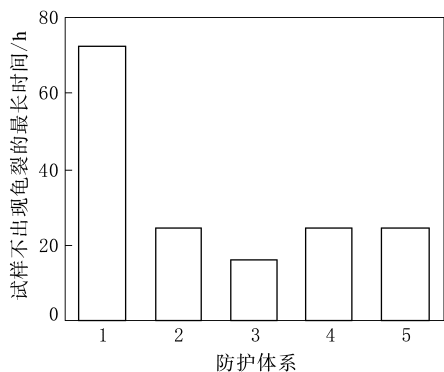
2.3 防老剂

2.3.1 防老剂并用

防护体系对胶料耐动态臭氧性能的影响如图 3 所示。

从图 3 可见,采用防老剂 RD/4010NA 的胶料耐动态臭氧性能最好,采用防老剂 RD/MB, 4010NA/MB 和 4010NA/BLE-W 的胶料次之,采用防老剂 RD/BLE-W 的胶料最差。

防老剂 4010NA 为对苯二胺类防老剂,其对胶料的臭氧保护作用基于“清除剂-保护膜”机理^[7-8],对臭氧防护性能特佳。防老剂 RD 的抗臭氧龟裂性能不及对苯二胺类防老剂,在动态制品中常与 4010NA 并用,效果更好。防老剂 BLE-W 对臭氧有一定的防护功能,与 RD 同属酮-胺反应生成物,其与 4010NA 的配合效果不如 RD。而 RD 与 BLE-W 两种酮-胺反应生成物并用对胶料



防老剂品种(用量比为 2/2):1—RD/4010NA;2—RD/MB;3—RD/BLE-W;4—4010NA/MB;5—4010NA/BLE-W。配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑 30,氧化锌 10,硬脂酸 2,软化剂 2,硫化剂/促进剂 2.2/1。

图3 防护体系对胶料耐动态臭氧性能的影响

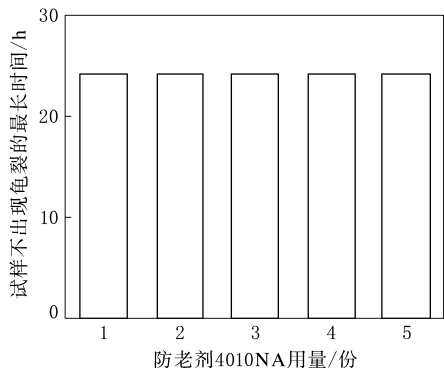
的耐动态臭氧性能却没有显著的增强效果。MB为巯基苯并咪唑类防老剂,单用时效能较弱,但与其他防老剂(如 4010NA 或 RD)并用可以产生良好的协同效应。

综合来看,RD/4010NA 并用胶料的耐动态臭氧性能最好,良好的协同效应使得 RD/MB 和 4010NA/MB 并用体系防臭氧效果较佳,防臭氧功能较差的 BLE-W 与 4010NA 并用与 4010NA/MB 并用效果相当,而 RD/BLE-W 体系防臭氧效果最差。

2.3.2 防老剂用量

防老剂 4010NA 用量对胶料耐动态臭氧性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可见,随着防老剂 4010NA 用量增大,胶料的耐动态臭氧性能无变化。根据胶料耐动态

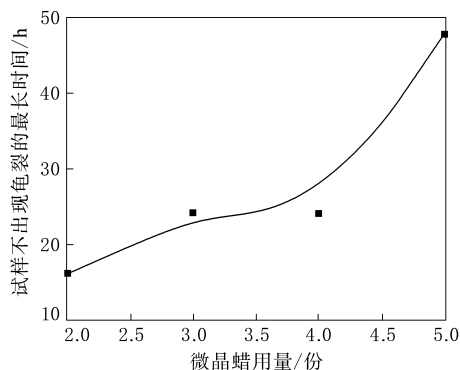


配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑 30,氧化锌 10,硬脂酸 2,防老剂(除 4010NA) 3,硫化剂/促进剂 2.2/1。

图4 4010NA 用量对胶料耐动态臭氧性能的影响

臭氧“清除剂-保护膜”理论,防老剂 4010NA 首先迁移到橡胶表面,与臭氧发生反应,同臭氧形成一层附着在橡胶表面的薄膜,但试验是在动态条件下进行的,从而破坏了保护膜的生成;另一方面,4010NA 的迁移较慢,在 NR 中扩散系数仅为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$,胶料表面防老剂与臭氧发生反应后,内部的防老剂来不及迁移到胶料表面,再加上最初防老剂与臭氧反应生成的薄膜遭到动态条件的破坏,导致臭氧与 NR 表面的双键发生反应。综合上述分析,防老剂 4010NA 用量不影响试样出现臭氧龟裂的初始时间。

微晶蜡用量对胶料耐动态臭氧性能的影响如图 5 所示。



配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑 30,氧化锌 10,硬脂酸 2,防老剂(除微晶蜡) 2,硫化剂/促进剂 2.2/1。

图5 微晶蜡用量对胶料耐动态臭氧性能的影响

从图 5 可见,随着微晶蜡用量的增大,胶料的耐动态臭氧性能逐渐增强。分析认为,一方面,微晶蜡迁移到胶料表面后结晶(晶粒较小,致密性较好),形成软且厚度适中的薄膜,不易产生局部应力集中,具有一定弹性^[9-11],对 NR 的附着性较好^[7],虽然在动态条件下这层微晶蜡薄膜容易破坏,但仍然能够起到一定的防护臭氧作用;另一方面,化学抗臭氧剂在微晶蜡中的溶解度比在 NR 中高,且微晶蜡的迁移速度又比化学抗臭氧剂快,胶料中加入微晶蜡有助于化学抗臭氧剂的扩散,因此微晶蜡与化学抗臭氧剂并用后,胶料动态条件下的耐臭氧龟裂性能显著提高。

3 结论

(1)所选硫化体系对 NR 胶料的耐动态臭氧性能无影响。

(2)在保证胶料硬度相同的条件下,胶料耐动态臭氧性能随炭黑粒径的减小呈现出提高趋势。

(3)采用防老剂 RD/4010NA 并用的胶料耐动态臭氧性能最好;防老剂 4010NA 用量不影响胶料出现臭氧龟裂的初始时间;随着微晶蜡用量的增大,胶料的耐动态臭氧性能逐渐提高。

参考文献:

[1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 131.

[2] Razumovskii S D, Batashova L S. Mechanism of Protection against Ozone by *n*-phenyl-*n'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1970, 43(6): 1340-1348.

[3] 涂学忠. 使用防老剂 77PD 或 TAPDT 提高轮胎黑胎侧耐长期静态臭氧龟裂性能[J]. 轮胎工业, 2000, 20(6): 352-360.

[4] Alain Cotton, Georges Peyron. Method for Protecting a Type

against Ozone[P]. WO 0 194 453, 2001-12-13.

[5] 刘海军. 新型抗臭氧剂 6PPD-C18[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(2): 15-19.

[6] 卿勤, 蒋化学, 黄玉君. 防老剂 4010NA-M 在载重汽车轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(7): 23-25.

[7] Hong S W, Lin C Y. 用防老剂及并用防老剂提高轮胎胶料的耐屈挠疲劳和动态臭氧龟裂性能[J]. 轮胎工业, 2002, 22(3): 163-169.

[8] Andries J C, Rhee C K, Smith R W, et al. A Surface Study of Ozone Attack and Antionzonant Protection of Carbon Black Loaded Natural Rubber Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, 52(4): 823-837.

[9] 于祥梅, 姚亮. NR 与 EPDM 并用抗臭氧老化性能的研究[J]. 广东橡胶, 2010(8): 16-17.

[10] 谭德征. 石蜡在橡胶制品中的应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(9): 529-531.

[11] 牟延亨. 国产橡胶微晶防护蜡的品种特性和应用[J]. 特种橡胶制品, 1991, 12(4): 17-19.

收稿日期: 2014-02-03

Dynamic Ozone Resistance of Natural Rubber

SONG Chuan-jiang, ZHANG Zhi-guang, CHEN Ping, HUANG Zi-hua

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effects of formulation factors on the dynamic ozone resistance of natural rubber were studied. The results showed that, with different curing systems selected in this study, the dynamic ozone resistance of the compounds was similar. With the decrease of the carbon black particle size, the dynamic ozone resistance of the compound with the same hardness showed a tendency to increase. The dynamic ozone resistance of the compound with antioxidant RD/4010NA was the best among the studied antioxidant packages. The addition level of antioxidant 4010NA did not affect the initial cracking time of the compound. The dynamic ozone resistance gradually increased with increasing the addition level of microcrystalline wax.

Key words: natural rubber; dynamic ozone resistance; curing system; carbon black; antioxidant

“耐高温挡边输送带”专利获欧盟授权

中图分类号: TQ336.2 文献标志码: D

由青岛橡六输送带有限公司申请的专利“耐高温挡边输送带”被欧盟授权为发明专利, 专利号为 EP 1930257. 该专利涉及一种横隔板及裙边与基带连接牢固的耐高温挡边输送带, 包括基带以及设置在基带上方的横隔板, 横隔板内嵌有金

属骨架, 横隔板通过紧固件固定在基带上, 还包括设置在横隔板两侧的裙边, 裙边底座内嵌有金属板, 裙边通过紧固件固定在基带上方. 紧固件为螺钉. 为了防止横隔板底座处断裂, 金属骨架截面形状与横隔板截面形状相适配. 该结构特点使输送带的耐热性能提高 4 倍, 使用寿命延长, 成本降低。

(青岛橡六集团有限公司 孙丽华 张 墩)