

常压法防老剂 4020 对 NR 胶料热氧老化的防护

肖建斌, 马永亮, 马小刚, 史先关, 冉龙泉
(青岛化工学院 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究了常压法防老剂 4020 对 NR 胶料的硫化特性、自由状态和应力状态下的热氧老化防护性能及氧化起始温度的影响。试验结果表明 常压法防老剂 4020 对 NR 胶料硫化特性的影响与防老剂 A、D、4010NA 和高压法 4020 相近; 对 NR 胶料的热氧老化防护性能和氧化起始温度高于防老剂 A、D 和高压法 4020, 与防老剂 4010NA 相近; 在 NR 胶料中常压法防老剂 4020 的用量以 0.5~1.5 份为宜。

关键词: 防老剂; NR; 热氧老化; 防护作用

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ332 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)05-0279-03

随着橡胶工业的发展, 橡胶制品的应用越来越广泛。橡胶制品老化是指在放置或使用过程中逐渐地发粘、变软、变色、龟裂、变硬和变脆, 产生物理性能变化, 严重影响其使用寿命。为了防止橡胶材料的老化或改善其耐老化性能, 人们在橡胶的降解与稳定等方面进行了广泛而深入的研究^[1~3]。近年来, 新型防老剂的开发与应用十分活跃, 在各类防老剂中发展较快的是对苯二胺类防老剂, 常压法防老剂 4020 就是其中的一种。

常压法防老剂 4020 是由青岛化工学院精细化工研究所研制, 其合成工艺与高压法防老剂 4020 不同, 它是在常压下进行合成的, 设备投资少, 操作工艺相对简单, 具有良好的工业效益。本工作研究了常压法防老剂 4020 对 NR 胶料在自由状态和应力状态下的热氧老化防护性能及氧化起始温度的影响, 并与常用防老剂 A、D、4010NA 和高压法 4020 进行了对比。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 标准胶, 海南农垦橡胶公司产品; 防老剂 4010NA 和 A, 南京化工厂产品; 高压法防老剂 4020, 德国拜耳公司产品; 防老剂 D, 青岛促进

剂厂产品; 常压法防老剂 4020, 青岛化工学院精细化工研究所产品; 其它助剂均为常用工业品。

1.2 试验配方

NR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 促进剂 DM 0.8; 高耐磨炭黑 40; 硫黄 2.5; 防老剂变品种、变量(见表 1)。

表 1 含不同防老剂品种和用量的胶料配方编号

用量/份	A	4010NA	高压法 4020	D	常压法 4020
0	—	—	f ₀	—	—
0.5	a ₁	b ₁	c ₁	d ₁	e ₁
1.0	a ₂	b ₂	c ₂	d ₂	e ₂
1.5	a ₃	b ₃	c ₃	d ₃	e ₃
2.0	a ₄	b ₄	c ₄	d ₄	e ₄
2.5	a ₅	b ₅	c ₅	d ₅	e ₅
3.0	a ₆	b ₆	c ₆	d ₆	e ₆

1.3 试样制备

胶料混炼加料顺序为: NR → 小料(促进剂 DM、硬脂酸、氧化锌、防老剂) → 炭黑 → 硫黄, 加料完毕后薄通 6 次, 出片, 停放 24 h 后硫化试样, 硫化温度为 150 ℃。

1.4 性能测试

硫化胶的各项物理性能均按相应的国家标准进行测试。

应力松弛试验: 采用应力松弛仪, 在空气气氛中、温度为 120 ℃、试样拉伸 50% 的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防护性能。

作者简介: 肖建斌(1972-) 男, 山西阳曲县人, 青岛化工学院高分子科学与工程学院工程师, 在职硕士研究生, 主要从事橡胶配方设计与加工方面的研究工作。

热分析试验: 采用 SR-1 型差示扫描量热计 (DSC), 在空气气氛中以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度测定试样的 DSC 曲线, 找出含不同防老剂的 NR 胶料的氧化起始温度。

2 结果与讨论

2.1 防老剂对 NR 胶料硫化特性的影响

含不同防老剂的 NR 胶料的硫化特性见表 2。由表 2 可以看出, 加入防老剂 A、4010NA、D、

表 2 含不同防老剂的 NR 胶料的硫化特性

配方编号	t_{10}/min	t_{90}/min	$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	配方编号	t_{10}/min	t_{90}/min	$t_{90}-t_{10}/\text{min}$
f ₀	7.5	19.0	11.5	c ₄	4.5	15.0	10.5
a ₁	5.5	18.0	12.5	c ₅	5.0	15.0	10.0
a ₂	5.5	18.0	12.5	c ₆	4.5	15.0	10.5
a ₃	5.0	17.5	12.5	d ₁	5.5	18.0	12.5
a ₄	5.5	17.5	12.0	d ₂	5.5	17.0	11.5
a ₅	5.5	17.5	12.0	d ₃	5.0	17.0	12.0
a ₆	4.5	17.5	13.0	d ₄	5.0	16.5	11.5
b ₁	5.0	17.0	12.0	d ₅	5.0	16.0	11.0
b ₂	6.0	16.5	10.5	d ₆	4.5	15.0	10.5
b ₃	5.0	15.0	10.0	e ₁	5.8	17.5	11.7
b ₄	5.5	15.0	9.5	e ₂	5.0	17.0	12.0
b ₅	4.5	15.5	11.0	e ₃	5.0	16.0	11.0
b ₆	5.0	14.0	9.0	e ₄	5.0	16.0	11.0
c ₁	5.5	17.5	12.0	e ₅	4.0	13.5	9.5
c ₂	5.0	16.0	11.0	e ₆	3.5	12.5	9.0
c ₃	5.0	16.0	11.0				

高压法 4020 和常压法 4020 后, 胶料的 t_{10} 均缩短, t_{90} 也缩短。含常压法防老剂 4020 胶料的缩短时间与含防老剂 A、4010NA、D 和高压法 4020 的胶料相近, 因此它们的活性相近。

2.2 热空气老化试验

图 1 和 2 所示分别为不同防老剂的 NR 胶料经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 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 可以看出, 随着防老剂用量的增大,

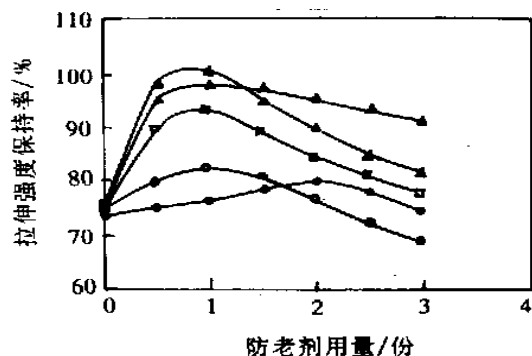


图 1 防老剂对 NR 胶料热空气老化后拉伸强度保持率的影响

防老剂: ○—A; ●—D; □—高压法 4020;
△—4010NA; ▲—常压法 4020

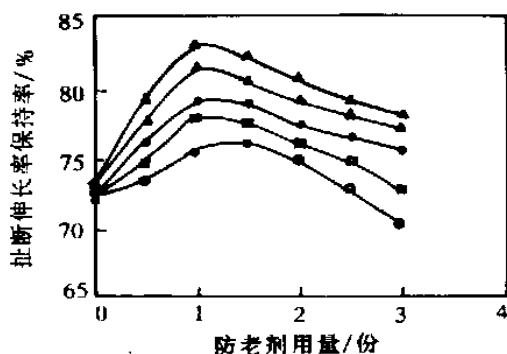


图 2 防老剂对 NR 胶料热空气老化后扯断伸长率保持率的影响
注同图 1

NR 胶料的拉伸强度保持率先上升到某一值后再下降, 并逐渐趋于平稳。其中, 含常压法防老剂 4020 的胶料下降趋势较小, 且趋于平稳后拉伸强度保持率较高。由图 2 可以看出, 随着防老剂用量的增大, NR 胶料的扯断伸长率保持率先上升到某一值后再下降, 并逐渐趋于平稳。其中, 含常压法防老剂 4020 的胶料下降趋势较小, 且趋于平稳后扯断伸长率保持率较高。

图 3 和 4 所示分别为热空气 ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 老化时间对含不同防老剂胶料拉伸强度保持率和扯断伸

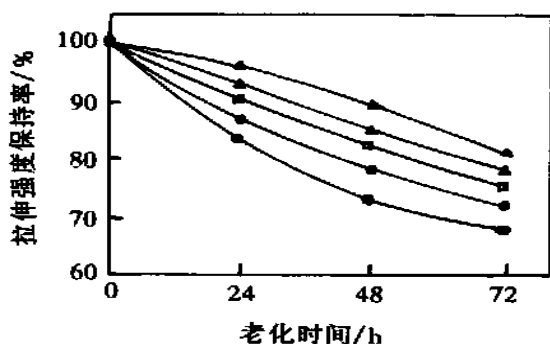


图3 热空气老化时间对含不同防老剂的 NR 胶料拉伸强度保持率的影响
注同图 1, 防老剂用量均为 2 份

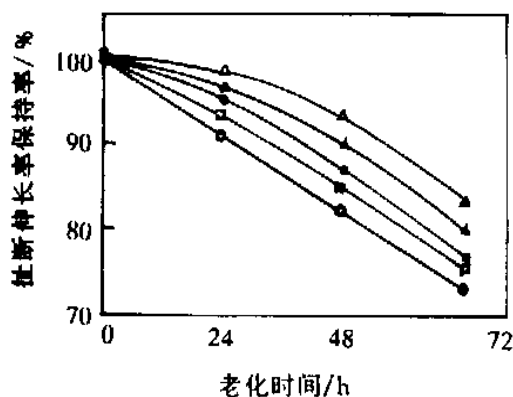


图4 热空气老化时间对含不同防老剂的 NR 胶料扯断伸长率保持率的影响
注同图3

长率保持率的影响。

由图 3 和 4 可以看出,随着老化时间的延长,含常压法防老剂 4020 的 NR 胶料拉伸强度保持率高于含防老剂 4010NA 的胶料,而扯断伸长率保持率低于防老剂 4010NA 胶料,但拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率均高于防老剂 A、D 和高压法 4020 胶料。

综上所述,含常压法防老剂 4020 的 NR 胶料在自由状态下的热氧老化防护性能优于防老剂 A、D 和高压法 4020 胶料,接近于防老剂 4010NA 胶料。另外,由图 1 和 2 还可以看出,常压法防老剂 4020 在 NR 胶料中的用量以 0.5 ~ 1.5 份为宜。

2.3 应力松弛试验

经应力松弛试验求得含不同防老剂的 NR 胶

料的应力松弛半衰期如下: a₄, b₄, c₄, d₄ 和 e₄ 配方胶料的半衰期分别为 210, 395, 295, 280 和 395 min。可以看出,含常压法防老剂 4020 胶料的应力松弛半衰期高于防老剂 A、D 和高压法 4020 胶料,接近于防老剂 4010NA 胶料。这表明含常压法防老剂 4020 的胶料在应力作用下的热氧老化防护性能优于含防老剂 A、D 和高压法 4020 胶料,接近于含防老剂 4010NA 胶料。

2.4 热分析试验

由于 NR 在热氧老化过程中发生氧化裂解反应,在 DSC 曲线上不能得到完整的氧化峰,也就是得不到氧化峰温,因此,只能用氧化起始温度来评价防老剂对 NR 胶料的防护效果。经热分析试验测出含不同防老剂胶料的 DSC 氧化起始温度如下: a₄, b₄, c₄, d₄ 和 e₄ 配方胶料的氧化起始温度分别为 189, 205, 190, 196 和 203 °C。可以看出,含常压法防老剂 4020 的胶料氧化起始温度较高,与含防老剂 4010NA 胶料相近,高于含防老剂 A、D 和高压法 4020 胶料。

3 结论

(1)常压法防老剂 4020 对 NR 胶料的硫化特性有一定影响,可使其硫化诱导期缩短,硫化速度加快,与防老剂 A、D、4010NA 和高压法 4020 的影响相近。

(2)常压法防老剂 4020 对 NR 胶料在自由状态和应力状态下的热氧老化防护性能以及 DSC 氧化起始温度高于防老剂 A、D 和高压法 4020,与防老剂 4010NA 相近。

(3)常压法防老剂 4020 在 NR 胶料中的用量以 0.5 ~ 1.5 份为宜。

参考文献:

- [1] 莫力瑛, 郑淑芹. 新型防老剂 MD-40 在轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(2): 214.
- [2] 刘毓真, 张贵新, 刘海宇, 等. 防老剂 WH-02 对 NR 胶料热氧老化的防护[J]. 橡胶工业, 1996, 43(3): 131.
- [3] 张萍, 赵树高, 武玉斌, 等. 复合型防老剂 8PPD 在橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 1995, 42(1): 8.

收稿日期: 2001-11-24