



复合型防老剂 8PPD 的性能研究

杜文峰

(泰安飞达助剂有限公司 山东宁阳 271400)

摘要:本文全面考察了复合型防老剂 8PPD 对天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的热氧老化、臭氧老化、屈挠疲劳老化和拉伸疲劳老化的防护性能,以及拉伸、弯曲及自由状态下对天候老化的防护作用,并与防老剂 D、RD、4010NA、4020 进行了对比。结果表明:防老剂 8PPD 具有良好的热氧老化、动态疲劳和屈挠龟裂、臭氧老化及各种状态下的天候老化防护性能,优于防老剂 D 和 RD,接近或超过防老剂 4010NA 和 4020,综合防护性能良好。用量为 1 份以上时防护性能优异。可广泛用作通用橡胶各种老化条件下的防护剂。

关键词:复合型防老剂 8PPD;天然橡胶;顺丁橡胶;丁苯橡胶 热氧老化;臭氧老化;疲劳老化;天候老化

传统的防老剂如防老剂 D 等因毒性较大,在使用上受到很大的限制,将逐渐被淘汰,与此同时新型防老剂品种在不断涌现,应用日益广泛,防老剂 8PPD 就是新开发的一种。

防老剂 8PPD 是由泰安飞达助剂有限公司研制并生产的复合型橡胶防老剂,由“N-苯基-N' 仲辛基对苯二胺”与其他产品复配而成。该产品具有毒性小,综合防护性能好,易与橡胶混溶,热挥发性小等优点,性能达到日本同类产品水平。防老剂 8PPD 已成功用作合成丁苯橡胶的稳定剂,效果良好。

本文运用多种试验方法对防老剂 8PPD 在天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶中的耐热氧老化、对天候老化、臭氧老化和疲劳老化的防护性能及各种状态如自由状态、静拉伸 20% 和弯曲 180° 状态下对天候老化的防护作用进行了全面的考察,并与防老剂 4010NA、防老剂 4020、防老剂 RD 和防老剂 D 作了对比。

1 实验

1.1 原材料

防老剂 8PPD,泰安飞达助剂有限公司研制

并生产,技术性能指标见表 1;防老剂 4010NA,防老剂 4020,南京化工厂生产;防老剂 RD,防老剂 D,天津五一化工厂生产。

表 1 防老剂 8PPD 主要技术性能指标

指标	防老剂 8PPD
外观	暗褐色粘稠状液体
4A 含量 / %	≤ 2.0
密度 (25℃) / (g · ml ⁻¹)	1.00 ~ 1.03
粘度 (25℃) / (mPa · s)	1700 ~ 2200
加热减量 (70 ± 2℃) / %	≤ 1.0
灰份 / %	≤ 0.2

天然橡胶为马来西亚标准胶,塑炼后门尼粘度为 72;顺丁橡胶 BR9000 和丁苯橡胶 SBR1502,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

混炼胶配方分天然橡胶系列、顺丁橡胶系列、丁苯橡胶系列三大系列,生胶分别为 NR、BR、SBR 100 份,其它配料均为 ZnO 4, S. A. 2, CZ 1,中超炭黑 50,防老剂见表 2。

表 2 各配方中防老剂种类及用量

NR 系列	NO	N1	N2	N3	N4	N5-1	N5-2	N5-3	N5-4
BR 系列	BO	B1	B2	B3	B4	B5-1	B5-2	B5-3	B5-4
SBR 系列	SO	S1	S2	S3	S4	S5-1	S5-2	S5-3	S5-4
防老剂品种	/	4010NA	4020	RD	D	8PPD	8PPD	8PPD	8PPD
防老剂用量/phr	0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75	1.0	1.5	2.0

1.3 试验

物理机械性能按国家标准进行测定。

热分析试验采用 SR-1 型差示扫描量热计，北京光学仪器厂生产，在空气中以每分钟 20℃ 的升温速率测定试样的氧化温度，热量量程为 10mcal·s⁻¹。

热空气老化试验选用 401 型老化试验箱，Ⅱ型哑铃试样按 GB528-82 中规定裁取，分别在自由状态和静拉伸 20% 的状态下进行热空气老化试验，老化温度 100℃，时间为 16、30、44、58、72 h 不等。

臭氧老化实验在国产臭氧老化试验机上进行，室温，Ⅱ型哑铃试样拉伸 20%，臭氧浓度为 50±5pphm，以肉眼观察到试样工作区出现龟裂裂纹的初裂时间和临断时间作为评价指标，并辅以照相分析。

屈挠龟裂实验采用德墨西亚屈挠疲劳试验机，按 ISO-132 标准分级记录裂口等级与屈挠次数。

拉伸疲劳实验在拉伸疲劳试验机上进行，Ⅱ型哑铃试样拉伸比 100%，测定物理机械性能随时间的变化规律。

天候老化实验采用Ⅱ型哑铃试样，分别以自由状态、弯曲 180°和试样静拉伸 20% 等状态，固定在南向倾斜角为 45°的木质曝露架上，经常定期观察试样表面状态，以肉眼观测到出现裂纹或裂口的时间作为初裂时间，并且跟踪观察整个实验过程中裂口的产生、发展过程以及其形态和数量，并辅以拍照分析。实验平均温度 20℃。

2 试验结果

2.1 对橡胶热氧老化的防护作用

2.1.1 DSC 试验评价防老剂的防护效能

用差示扫描量热计法测定加入不同防老剂的橡胶和未加防老剂的橡胶的 DSC 曲线，从热氧温度的高低可简便有效地评价防老剂的防护性能。

由于天然橡胶在热氧老化过程中同时发生氧化与裂解反应，在 DSC 曲线上无法得到完整的氧化峰，因此天然橡胶系列配方以氧化起始温度作为评价指标。各试验配方硫化胶的氧化峰温度或氧化起始温度列于表 3。

表 3 各配方硫化胶热氧化温度

顺丁橡胶系列		丁苯橡胶系列		天然橡胶系列	
配方编号	氧化峰温度/℃	配方编号	氧化峰温度/℃	配方编号	氧化起始温度/℃
BO	232	SO	240	NO	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

可以看出，在相同用量下，防老剂 8PPD 对热氧老化的防护效果优于防老剂 RD 和防老剂 D，稍次于防老剂 4020 和 4010NA。

2.1.2 热空气老化试验结果

硫化胶热氧化是复杂反应，以单一的物理机械性能变化率来评价防老剂的防护效能和规律比较困难，而且也不准确。抗张积(即拉伸强度与扯断伸长率的乘积再除以 100)能较全面地反映硫化胶在应力—应变作用下的行为，且对于一般橡胶的热氧老化，抗张积随老化时间的变化规律是单一的，可以用来评价防老剂的效能。

表 4 列出了在自由状态老化试验中，各配方老化前和老化 72 h 后的性能数据。结果表明，防老剂 8PPD 的抗热氧老化性能优于防老剂 D 和 RD，在顺丁橡胶中低于 4010NA 和 4020；在天然橡胶中接近 4010NA 和 4020；而在丁苯橡胶中，防老剂 8PPD 的抗热氧老化性能等同于防老剂 4010NA。

部分试样采用了静拉伸 20% 的方法进行了热空气老化试验，随着老化时间的延长，防老剂

8PPD 在应力—应变状态下表现出突出的抗热氧老化性。在天然橡胶中,防老剂 8PPD 的热氧老化防护性能优于防老剂 4010NA 和防老剂 D。在 0.75~2.0 份的用量范围内,随着防老剂 8PPD

用量的增加,天然橡胶和顺丁橡胶硫化胶热空气老化后的性能保持率明显升高,而对丁苯橡胶的耐热氧老化性影响不明显。

表 4 自由状态下热空气老化前后硫化胶性能的变化

配方编号		拉伸强度/MPa			扯断伸长率/%			100%定伸应力/MPa		
		老化前	老化 72h	保持率/%	老化前	老化 72h	保持率/%	老化前	老化 72h	保持率/%
天然橡胶	N0	26.5	0.5	36	375	160	42			
	N1	28.2	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			
顺丁橡胶	BO	15.8	7.4	47	269	107	40	3.8	7.7	203
	B1	15.1	9.3	62	255	121	47	3.9	7.2	185
	B2	14.5	9.9	68	241	123	51	4.1	7.1	173
	B3	17.3	10.7	62	266	132	50	3.5	7.1	203
	B4	14.8	8.6	58	245	113	46	4.0	7.3	183
	B5-1	16.3	9.6	59	251	121	48	3.8	7.1	187
	B5-2	15.3	9.4	61	261	120	46	3.9	7.0	179
	B5-3	15.4	9.8	64	276	126	46	3.8	7.0	184
	B5-4	15.2	10.2	67	271	127	47	3.9	7.1	182
丁苯橡胶	SO	28.9	19.6	67	347	154	44	4.3	104	242
	S1	27.4	19.0	69	355	162	46	4.1	9.0	220
	S2	26.8	20.4	76	356	186	52	4.1	8.3	202
	S3	26.8	19.2	72	347	183	53	3.9	8.8	226
	S4	28.7	19.7	68	352	158	45	4.1	9.4	229
	S5-1	27.2	19.3	71	344	164	48	4.2	9.8	233
	S5-2	27.1	20.3	74	356	180	51	3.9	8.9	228
	S5-3	26.4	18.9	72	333	168	55	4.4	8.9	202
	S5-4	26.1	18.4	70	347	170	46	4.1	8.9	217

2.2 对橡胶臭氧老化和疲劳老化的防护作用

2.2.1 臭氧老化实验

由表 5 可以看出,臭氧老化初期,防老剂 8PPD 表现出优异的臭氧老化防护作用,用量同为 1 份时,防老剂 8PPD 的效能达到或超过防老剂 4010NA 和 4020,大大优于防老剂 RD,亦好于 D。防老剂 8PPD 用量为 0.75 份时,即可起到较好的臭氧老化防护作用,在天然橡胶和顺丁橡胶中结果相同,但在丁苯橡胶中初裂时间差别不明显。

在臭氧老化后期,试样严重龟裂,应力松弛,即使经过很长时间也难以达到彻底断裂,因此把

临断时间作为评价指标。在同一种橡胶中,添加不同防老剂的配方在临断时间上差别不大,但仍可看出用量相同时,防老剂 8PPD 臭氧防护能力优于 RD,与防老剂 4010NA 和 4020 相近。防老剂 D 在臭氧老化后期表现出良好的抗臭氧老化性。对于丁苯橡胶,防老剂用量同为 1 份时,添加防老剂 8PPD 的硫化胶的裂口数量少,较稀疏,好于 RD 和 D,介于 4010NA 和 4020 之间。

防老剂 8PPD 用量对天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的臭氧老化防护作用都有一定影响,随着用量的增加,臭氧老化防护能力提高,用量为 1.5 份以上时则具有优良的防护效用。

表 5 臭氧老化初裂时间与临断时间

配方编号	NO	N1	N2	N3	N4	N5-1	N5-2	N5-3	N5-4
初裂时间/h	1.5	2.0	1.8	1.6	1.7	1.75	2.5	3.5	4.3
临断时间/h	221.5	227	224	221.5	227.5	227	226.5	226.5	227
配方编号	B0	B1	B2	B3	B4	B5-1	B5-2	B5-3	B5-4
初裂时间/h	1.9	2.2	2.2	2.1	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
临断时间/h	100	107.5	105	92	109	101.5	105.5	226.5	109.5
配方编号	S0	S1	S2	S3	S4	S5-1	S5-2	S5-3	S5-4
初裂时间/h	1.5	2.3	2.3	1.8	2.3	2.0	2.3	2.33	2.33
临断时间/h	110	132	137	107	254	112	128.5	128.7	155

2.2.2 耐屈挠龟裂试验

在顺丁橡胶中,屈挠 10 万次后,添加 1 份防老剂 8PPD 的配方 B5-2 仍未出现明显的裂口,为 0 级,而 B3 和 B4 则裂口达 4 级,B1、B2 也分别为 1 级和 3 级;在天然橡胶中 N5-2 与 N2 相近,优于 N4。这些都说明防老剂 8PPD 对机械力、臭氧和氧综合作用下的屈挠龟裂有良好的防护作用。

2.2.3 拉伸疲劳老化

以抗张保持率随疲劳时间的变化来评价分析试样的拉伸疲劳性能。配方 N5-1 的抗张积保

持率随疲劳时间延长而下降的趋势近于 N1、N2;而 N5-2、N5-3 明显优于 N1、N2;B5-2 的曲线近似于 B2,比 B1 差;S5-2 介于 S2 和 S1 之间,但明显好于 S3、S4。说明 8PPD 的抗拉伸疲劳老化性能与防老剂 4010NA、4020 相同或近似,且在丁苯橡胶中明显优于防老剂 D 和 RD。

2.3 对橡胶天候老化的防护作用

2.3.1 弯曲和静拉伸状态下的天候老化试验

各配方的初裂时间见表 6。

表 6 试样弯曲状态和静拉伸状态下的天候老化初裂时间

配方编号	NO	N1	N2	N3	N4	N5-1	N5-2	N5-3	N5-4
初裂时间(弯曲状态)/h	5	27.5	20.5	6.5	6	6	6.5	16.5	20.5
初裂时间(静拉伸状态)/h	4.5	10	10	5	5.5	5.5	8	10	10
配方编号	B0	B1	B2	B3	B4	B5-1	B5-2	B5-3	B5-4
初裂时间(弯曲状态)/h	5	22	18.5	9	6.5	6.5	9	18.5	20.0
初裂时间(静拉伸状态)/h	5.5	11	10	5.5	6	5.5	7.8	7.8	10
配方编号	S0	S1	S2	S3	S4	S5-1	S5-2	S5-3	S5-4
初裂时间(弯曲状态)/h	7.5	147	65	85	85	9	9.5	89	720
初裂时间(静拉伸状态)/h	5.0	44.5	44.5	6	5.5	6	7.8	44.5	200

结果表明:当用量均为 1 份时,防老剂 8PPD 对弯曲和拉伸等应力状态下和天候老化的防护作用仅稍优于防老剂 RD 和 D,不如防老剂 4010NA 和防老剂 4020 效果好。在三种橡胶中的规律相同。随着防老剂 8PPD 用量的增加,其对天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的弯曲和拉伸应力状态下天候老化的防护能力明显增加;用量增至 1.5 份时,大大超过 1 份的 RD 或 D,接近或超过 1 份的 4020 或 4010NA;用量为 2 份时,天候老化防护作用特别优异,尤其是在丁苯橡胶中效果更为显著。

老化后各试样龟裂形态说明 8PPD 对龟裂扩展具有较好的抑制作用,用量为 1.0 份以上时,对丁苯橡胶的防护效果很好,与 4010NA 和 4020 相当。用量为 2 份时,天候老化 42 天后,试样仍无

裂口,这进一步说明 8PPD 对丁苯橡胶具有优异的天候老化防护作用。

2.3.2 自由状态下的天候老化试验

自由状态下的天候老化初步试验结果表明,防老剂的防护规律与弯曲和拉伸状态下的有所不同。防老剂 8PPD 具有良好的抗自由状态下天候老化性能,其效能优于防老剂 RD、D 和 4010NA,接近防老剂 4020。与弯曲和拉伸状态下的天候老化性能相比,防老剂 8PPD 的耐久性好于其它防老剂,而 4010NA 则表现出较差的耐久性。

3 结论

1. 复合型防老剂 8PPD 在天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶中的抗热氧老化性优于防老剂 D 和 RD,与防老剂 4010NA、4020 相当。在拉伸状

态下的天然橡胶中,防老剂 8PPD 的热氧老化效果优于防老剂 4010NA 和防老剂 D。防老剂 8PPD 应用于天然橡胶和顺丁橡胶中,在 0.75~2.0 份用量范围内,随着其用量的增加,热氧老化防护效果提高;而在丁苯橡胶中,防老剂 8PPD 的用量对耐热氧老化性能的影响不明显。

2. 防老剂 8PPD 对天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的臭氧老化、屈挠疲劳和拉伸疲劳均有良好的防护作用。在相同用量下防老剂 8PPD 性能优于防老剂 RD 和 D,接近或超过防老剂 4010NA 和 4020。

3. 当用量均为 1 份时,防老剂 8PPD 对天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶三种橡胶在弯曲和拉伸等应力状态下的天候老化防护作用稍优于防老剂 RD 和 D,不及防老剂 4010NA 和防老剂 4020。

随着其用量的增加,防老剂 8PPD 对三种橡胶在弯曲和拉伸应力状态下天候老化的防护能力明显增加,特别是在丁苯橡胶中,可赋予丁苯橡胶优异的抗天候老化性能。

4. 防老剂 8PPD 具有良好的抗自由状态下天候老化性能,其效能优于防老剂 RD、D 和 4010NA,接近防老剂 4020。防老剂 8PPD 的耐久性优于其它防老剂。在自由状态下,防老剂对天候老化的防护规律与弯曲和拉伸状态下的有所不同。

5. 防老剂 8PPD 具有良好的综合防护作用。用量为 1 份以上时防护效能优异。成本较低,广泛用作通用橡胶耐各种老化的防护剂,可获得良好的防护性能和较好的经济效益。

上接第 5 页

6.4 包覆材料

汽车空调胶管的硫化有几种不同的方法:裸硫化;包塑料(铅)硫化;缠水布硫化。裸硫化的优点是成本较低,但外观质量难以保证;包塑料硫化成本高,外观质量好;缠水布硫化介于两者之间。但随着用户要求的提高,以及包覆材料的改进,成本的不断降低,包覆材料应用越来越广泛。现在应用的包覆材料为聚三甲基一戊烯(TPX),价格为每吨 10 万元以上,使用次数为 40 次左右。通

过采用新的材料如塑料合金或热塑性弹性体,有望使包覆成本下降。

7 结语

随着我国汽车工业的飞速发展,对汽车空调胶管的需求量越来越大,尤其是空调制冷剂由 R12 过渡到 F134a 后,对胶管性能的要求也越来越高。汽车橡胶配件厂需要不断更新设备和改进工艺,提高产品性能。

参考文献:略

《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售

为满足广大技术人员的需要,我站特举办《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售活动,每套原价 300 元,现优惠价 200 元(含邮费)。欢迎广大业内人士踊跃订购!

银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部,开户行:北京工行翠微路支行永定路分理处,帐号:02000049090033009-53(配方手册)。

邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站,详细地址:北京市海淀区阜石路早 19 号 北京橡胶工业研究设计院内,邮编:100039。

联系人:杨 静

电话:(010)51338150

传真:(010)68164371

全国橡胶工业信息总站