

橡胶密封制品用防老剂的试验研究

高福年

(青岛茂林橡胶制品有限公司, 山东 青岛 266427)

摘要: 主要对丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶密封制品用防老剂进行试验研究。结果表明, 丁腈橡胶密封制品胶料选用防老剂 RD/MB 并用和防老剂 445/MB 并用较好; 氯化丁腈橡胶密封制品胶料选用防老剂 445 和 ODA 较好; 丙烯酸酯橡胶密封制品胶料选用防老剂 445, KY445 和 RD 较好。

关键词: 丁腈橡胶; 丙烯酸酯橡胶; 密封制品; 防老剂

橡胶密封制品如旋转轴密封用骨架油封、筒式减震器密封用骨架油封、往复运动活塞杆密封件、液压缸密封件, 大都是高速运动或/和耐高压的橡胶制品, 由于使用条件复杂且苛刻, 因此配方设计中, 选择防老剂非常重要。一方面, 在橡胶加工过程中, 因高温和机械力的作用, 橡胶分子过分断裂降解, 性能下降; 另一方面, 在使用过程中, 因热、机械的作用而损害橡胶制品使用性能, 为减轻以上情况的发生, 研究人员不断开发出高效环保的防老剂, 以满足橡胶制品的需要。

橡胶老化主要是氧化老化, 而橡胶的氧化反应是具有自动催化特性的热氧化反应, 并按照自由基反应的机理进行。老化使制品的表面龟裂, 并使其物理性能下降, 随之丧失使用价值。考虑制品的防老化要求和制品加工过程中的工艺要求, 防老剂应具有以下性能: (1) 较高的防老化效果; (2) 迁移到制品表层且不喷霜; (3) 不影响硫化; (4) 在胶料中易分散; (5) 对胶料色泽无污染或污染小; (6) 无毒环保。现实中完全能达到上述要求的防老剂并不易见, 但是第 1, 2, 3, 4, 6 条在配方设计中必须着重考虑。

1 实验

1.1 原材料

防老剂 RD, 天津拉勃助剂有限公司产品; 防老剂 MB, 浙江乐清精细化工厂产品; 防老剂 ODA, 上海澎普化工厂产品; 防老剂 4010NA, 南京化工厂产品; 防老剂 445, 美国康宁公司产品;

防老剂 KY445, 江苏海化工厂产品; 其他原料皆为市售产品。

1.2 设备与仪器

50 t 平板硫化机, XK-160 开炼机, UT2080 电脑控制拉力机, 智慧型 UR2010 型无转子硫化仪, 台架实验台、天平、硬度计和恒温老化箱等。

1.3 试验过程

小配合试验胶料在 XK-160 开炼机上混炼, 停放 24 h 后硫化试片, 按标准试验方法测定硬度、拉伸强度、拉断伸长率和压缩永久变形等性能, 进行热老化试验, 并制作制品进行台架试验。

2 结果与讨论

2.1 丁腈橡胶密封制品用防老剂

丁腈橡胶(NBR)因具有良好的耐热、耐油性能和较好的物理性能, 特别是加工工艺比较成熟, 因此广泛应用于制作耐热(120℃以下)、耐油的密封制品。由于 NBR 属于二烯类的不饱和橡胶, 因此需添加高效的防老剂提高耐老化性能。国外著名公司如日本 NOK 公司等, 在 NBR 中大都采用防老剂 RD、防老剂 4010NA 和防老剂 445 等。我们进行了 NBR 防老化试验。

试验配方: 日本 NBR N41 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 二辛酯 6, 炭黑 N550 60, 硫黄 0.5, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 TETD 1, 促进剂 DM 2.5, 防老剂(变品种) 2。实际混炼胶料各组分用量为配方用量的 5 倍。硫化条件为 180℃×8 min。

我们采用上述配方, 对防老剂 RD、防老剂 4010NA、防老剂 MB、防老剂 445(国外)、防老剂 445(国内)以及防老剂 RD/MB(并用比 2 : 1)和

国外防老剂 445/MB(并用比 2 : 1)进行热老化试验, 其结果见表 1。

从表1可看出, 在 120 ℃× 70h 热空气老化

表 1 NBR 胶料的热老化试验结果

项 目	防老剂						
	445(国外)	445(国内)	RD	MB	4010NA	RD/MB	445(国外)/MB
邵尔 A 型硬度/度	66	66	67	68	67	67	67
拉伸强度/MPa	13.7	13.7	13.4	13.9	13.5	13.8	13.8
拉断伸长率/%	358	369	395	364	391	382	380
120 ℃× 70 h 热空气老化后性能							
硬度变化/度	+7	+7	+7	+7	+7	+7	
拉伸强度变化率/%	+10	+7	+8	+10	+13	+12	
拉断伸长变化率/%	-32	-34	-39	-39	-35	-30	

后, 添加各种防老剂的胶料硬度变化都是一样的; 拉伸强度的变化均为正值, 老化后未出现强度下降现象; 拉断伸长变化率均为负值, 防老剂 RD 和 MB 胶料效果稍差一点, 防老剂 445 胶料好一些, 防老剂 RD 与 MB 并用胶料更好一点, 这可能是两种防老剂并用具有良好的协同作用的结果。

氢化丁腈橡胶(HNBR)虽然是高饱和橡胶, 但是加入适量的防老剂可提高胶料的耐热老化性能。使用日本瑞翁公司的 HNBR2020 进行试验。

试验配方为: HNBR2020 100, 氧化锌 5, 氧化镁 10, 硬脂酸 1, 喷雾炭黑 20, 炭黑 N550 30, 硫化剂 DCP 4, 促进剂 TAIC 2.5, 促进剂 DM 1.5, 石蜡 1, 防老剂(变品种) 2。

150 ℃× 70 h 热空气老化后的拉断伸长率变化率结果如下: 未加防老剂为-22%, 加防老剂 RD 为-16%, 加防老剂 4010NA 为-17%, 加防老剂 MB 为-21%, 加防老剂 BLE 为-18%, 加防老剂 445 为-9%, 加防老剂 ODA 为-11%, 可见防老剂 445 和 ODA 较好。

2.2 丙烯酸酯橡胶密封制品用防老剂

丙烯酸酯橡胶(ACM)是高饱和性橡胶, 具有良好的耐热(可在 150 ℃以下使用)、耐油性能, 应用于制作汽车发动机的曲轴油封和变速箱油封有良好的效果, 加入防老剂可提高制品的塑性和耐热性。国外 ACM 的生产厂家如美国氰胺公司推荐使用防老剂 OD, 日本东亚公司推荐防老剂 445 和防老剂 630F, 日本瑞翁公司推荐防老剂 445, 日本 NOK 油封公司 ACM 油封配方采用防老剂 445, 日本荒井公司 ACM 油封配方采用防老剂 ODP, 因 ACM 是很重要的密封制品主体材料, 对其防老剂品种我们也进行了试验。

试验配方: 东亚涂料公司 ACM AR840 100, 硬脂酸 1, 操作助剂 935P 3, 硫黄 0.5, 硬脂酸钾 0.5, 硬脂酸钠 4, 炭黑 N550 50, 喷雾炭黑 35, 防焦剂 CTP 0.4, 防老剂(变品种) 2。

实际试验组分用量放大 5 倍, 在 XK-160 开炼机上混炼。硫化条件: 一段硫化 170 ℃× 20 min, 二段硫化 170 ℃× 2 h, 试验结果见表 2。

表 2 ACM 胶料的热老化试验结果

项 目	防老剂						
	未加防老剂	RD	MB	4010NA	BLE	445	KY445
邵尔 A 型硬度/度	71	70	70	71	70	71	71
拉伸强度/MPa	9.6	9.7	10.1	10.1	9.7	10.1	10.1
拉断伸长率/%	210	216	210	214	214	210	210
175 ℃× 70 h 热空气老化后性能							
硬度变化/度	+4	+3	+4	+3	+3	+2	+2
拉伸强度变化率/%	-10	-4	-5	-6	-5	-3	-3
拉断伸长率变化率/%	-15	-6	-10	-8	-7	-5	-6

从表 2 可以看出,经热空气老化后,加入防老剂的 ACM 比未加入防老剂的 ACM 性能变化要小,防老剂 445, KY445 和 RD 胶料的性能变化较小,而防老剂 MB 胶料耐热老化性能较差。

2.3 耐屈挠制品用防老剂

高速屈挠的制品对耐老性能的要求比较高,因为在高速屈挠中由于受机械力如挤压力、剪切力等的作用,机械力、热氧等多种外来因素的破坏作用较大,极易使橡胶制品出现龟裂、断裂、破碎等现象而失去使用价值。

我们制作的橡胶-金属座式减震制品、纯橡胶的汽车悬挂减震件和摩托车的减震胶垫等都有很高的耐老化要求,若胶料的耐屈挠性差,制品就可能在短时间内破碎而丧失性能。制作上述制品采

用天然橡胶(NR)与顺丁橡胶(BR)并用,硫化体系采用中硫高速的半有效硫化体系,用炭黑补强,采用防老剂 4010NA 和防老剂 RD 并用体系取得了良好的效果,胶料邵尔 A 型硬度为 60~65 度,拉断伸长率在 500%以上,定伸应力低,耐屈挠试验 700 万次的结果为 0 级龟裂,试验结果令人满意,长年为用户配套供货。耐屈挠制品也可用氯丁橡胶(CR)制作,通常以 CR 为主,并用少量 BR 制作耐蚀泵胶囊,采用氧化锌、氧化镁和促进剂 NA-22 硫化体系,炭黑补强,采用防老剂 4010NA 和防老剂 MB 并用,胶料邵尔 A 型硬度为 60~65 度,拉断伸长率 500%以上;制品在高速下,每分钟剪切挤压 240 次以上,连续运行 380 h 未破坏,而标准要求为 200 h,满足了试验要求。

兰州石化公司开发出

新的热法丁腈橡胶生产技术

丁腈橡胶(NBR)的生产技术有热法和冷法之分。由于热法 NBR 的相对分子质量分布宽,粘度大,支链多,凝胶含量高,加工性能差,生产过程造成的环境污染严重,因此国外在橡胶制品中已经很少应用。而冷法 NBR 的微观结构规整度高,相对分子质量分布窄,粘度低,不需塑炼,加工性能好,产生的污染小,因此逐步取代热法 NBR 而获得了广泛的应用。但热法 NBR 的拉伸强度比冷法 NBR 高,加之我国某些特殊行业对其有一定的需求量,因此改进热法 NBR 的生产技术、开发环保型工艺显得尤为重要。目前兰州石化公司生产的热法 NBR 使用的乳化剂为拉开粉,其乳化能力强,湿润性好,但对生物有毒,排出的污水生化处理困难,在回收未反应单体时泡沫生成量大,残留在橡胶中的拉开粉会影响产品的性能。为此,该公司研究人员开发出新的热法 NBR 生产技术,采用十二烷基磺酸钠替代拉开粉、叔十二碳硫醇替代二硫化二异丙基黄原酸酯(调节剂

丁),制备出生产过程更加环保的 NBR-2707 产品,且反应速率高;当十二烷基磺酸钠的质量分数为 3%~4%、过硫酸钾质量分数为 0.20%以及过硫酸钾与乙醇胺的质量比为 7:1 时,能制得综合性能良好的热法 NBR。 崔小明

Sweetskinz 公司打造彩色轮胎世界

彩色轮胎不仅时尚、艳丽,而且与黑色轮胎相比还具有减少车祸的作用。装配彩色反光轮胎的车辆在夜间行驶时易引起行人注意,也令过往的车辆司机更加小心。米其林轮胎公司前期推出了彩色 Power Race 轮胎。该轮胎由黄、白、红和兰等色彩的不同硬度的胶料制成。BF 百路驰轮胎公司其后推出了彩色赛车轮胎,它是在胶料中添加颗粒颜料制成的。轮胎的颜色与车的颜色适当搭配,会提升整车的时尚感。Sweetskinz 公司采用自己独特技术生产的多种彩色轮胎在欧美市场深受欢迎。

对于自行车而言,安全和时尚很多时候是鱼和熊掌不可兼得的,不过由 Sweetskinz 公司推出的彩色自行车轮胎却有效地实现了两者的统一。该彩色自行车轮胎的“焦灼”色彩能让人感受到岩浆的炽热与奔腾,“蛇背”图形则高度逼真地再现了响尾蛇那令人警觉而又优美的条纹,还有利用