

防老剂 D 纯度对天然橡胶 (NR) 热氧老化性能的影响

金 冰

(陕西动力机械设计研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为了改善天然橡胶的热氧老化性能, 试验了防老剂 D 提纯品和工业品对天然橡胶 (NR) 热氧老化性能的影响, 测试了其热氧化诱导期、热失重、热老化的性能变化。结果表明: 含杂少纯度高的防老剂 D 使天然橡胶的抗热氧老化得到改善。

关键词: 防老剂 D; 天然橡胶 (NR); 热氧老化

中图分类号: TQ330.1

文献标识码: B

文章编号: (2005)03-0046-04

Effect of antioxidant D purity on hot-oxygen ageing properties of natural rubber

Jin Bing

(Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: In order to improve the effect of antioxidant D on the hot-oxygen ageing properties of natural rubber (NR), antioxidant D of different purities are added into NR to obtain the oxygen induced time (OIT), TG-DTA and hot ageing properties. The results have shown that the hot-oxygen ageing properties of NR would be obviously improved after adding the purity increased antioxidant D.

Key words: antioxidant D; natural rubber (NR); hot-oxygen ageing

1 引言

橡胶制品在热和氧两种因素的共同作用下产生的老化称为热氧老化。橡胶制品在实际使用过程中往往要经受热并与空气中的氧接触, 因此都

会受到不同程度热氧老化的破坏。在热氧老化过程中, 热促进了橡胶的氧化, 而氧促进了橡胶的热降解。橡胶的热氧老化是一种自由基链式自催化氧化反应, 在此反应过程中, 橡胶的结构会改变, 其性能也会产生相应的变化。热氧老化是橡胶老化中最普遍、也是最重要的一种老化方式^[1]。

收稿日期: 2005-01-24; 修回日期: 2005-03-09。

作者简介: 金冰 (1974—), 男, 工程师, 研究领域为橡塑密封技术。

天然橡胶是目前使用量最大的橡胶品种,具有很好的弹性和强度,但其因含有大量的不饱和键,因之易于氧化,耐热氧老化性能不佳。为了防止延缓不饱和橡胶的热氧老化,常在胶料中加入防老剂,其目的在于破坏氧化链式反应,使橡胶的氧化按阻化机理进行,捕获自由基,终止活性链来抑制或延缓氧化反应。

防老剂D能有效防护天然橡胶等的热氧老化,但防老剂D工业品杂质成分多(苯胺、 β -萘酚、苯基- α -萘胺、 α -萘胺等),纯度不够高,可能会直接影响防护效果。本文对防老剂D提纯品和工业品进行了对比试验,通过测试含不同防老剂D的NR的热氧化诱导期、热失重以及热老化试验,研究了不同纯度防老剂D对天然橡胶热氧老化等性能的影响。

2 实验

2.1 主要原材料

天然3#烟片胶;防老剂D工业品,浅灰色粉末,熔点 >105 (纯度 $>95\%$);防老剂D提纯品,近白色晶体,熔点 >107 (纯度 $>99\%$);其他配合剂均为市售品。

2.2 测试

2.2.1 NR热氧化诱导期测试

测试设备:热重一差热联用仪;

测试条件:通入 O_2 , 200 恒温。

2.2.2 NR热失重测试

测试设备:热重一差热联用仪;

测试条件:通入 O_2 ;

通氧量:140ml/min;

升温速率:10 /min。

3 结果与讨论

3.1 不同纯度防老剂D对NR热氧化诱导期的影响

热氧化诱导期的测定常采用DTA,是以聚合物分子链断裂时的放热反应为依据^[2]。热氧化诱导期时间的长短能定量评定高聚物的热氧稳定性和防老剂的功效及质量。

我们采用联用仪测试了三种不同NR硫化胶(含防老剂D提纯品、防老剂D工业品、不含防老剂D)的热氧化诱导期等数据,示意图如图1所示,测试结果列于表1。

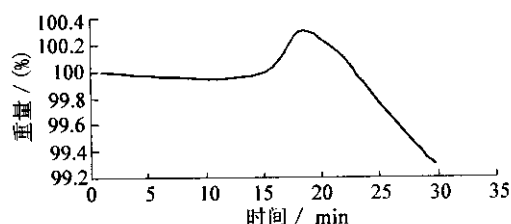


图1 NR热氧化诱导期示意图

Fig.1 Curve of OIT of NR

NR含有大量不饱和双键,在热和氧的共同作用下,硫化胶会产生降解反应,其中有分子链的裂解,也有交联键的断裂,结果使硫化胶变软、发粘,其强度和弹性大幅度下降。

表1 含不同防老剂D的NR硫化胶热氧化诱导期测试结果

Tab.1 Test results of OIT of NR containing different purity antioxidant D

	热氧化诱导期/min	外推起始增重时间/min	增重最大时间/min	增重/(%)
防老剂D空白	11.54	14.53	17.82	0.3842
防老剂D工业品	12.47	14.83	18.20	0.2301
防老剂D提纯品	13.40	16.14	18.46	0.1269

NR在大气环境中使用温度为80,但在无氧条件下110也见不到拉伸强度下降。纯热老化与热氧老化完全不同,一般来说,温度T时的热氧速度相当于油中(隔氧)T+(60~80)时的纯

热降解速度^[3]。可见,在有氧条件下大大降低了橡胶的使用温度。橡胶耐氧老化的水平可用吸氧量—时间关系曲线来表征,吸氧快、多(增重)的耐氧老化性能差。氧老化按自由基连锁反应机理

进行。氧化温度高,可使大分子氢过氧化物形成自由基,其引发链反应的增长比终止链反应快,氧化过程加剧。

表 1 试验数据表明,含不同防老剂 D 的 NR 硫化胶的热氧化诱导期、外推起始增重时间、增重最大时间的顺序为:防老剂 D 提纯品>防老剂 D 工业品>防老剂 D 空白;其吸氧增重的顺序为:空白>工业品>提纯品。可见,含杂少纯度高的防老剂 D 的抗热氧化性变好,其原因可能不单是提纯品 D 的含量高,也可能有防老剂 D 工业品中的杂质对其氧化的催化作用影响,即氧化反应通过杂质而自动催化^[4]。

3.2 不同防老剂 D 对 NR 热失重的影响

热重法常用来评定聚合物的热稳定性。在相同条件下,采用等速升温直到聚合物降解失重,测出一些关键点温度(如外推起始温度),定量分析不同材料的热稳定性。

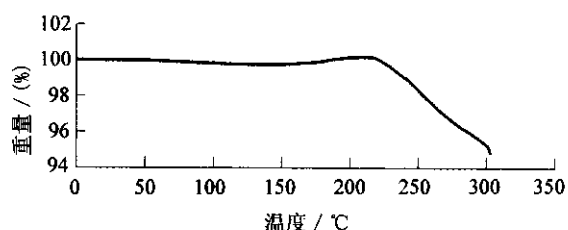


图 2 NR 热失重示意图

Fig.2 Curve of TG of NR

我们采用联用仪测试了三种不同 NR 硫化胶(含防老剂 D 提纯品、防老剂 D 工业品、不含防老剂 D)的热失重。热失重的示意图如图 2 所示,测试结果列于表 2。

NR 硫化胶在等速升温时,随着试验温度的升高,硫化胶中低熔点的物质 SA、CZ 会因挥发而损失,随后橡胶开始吸氧使质量增加。一般在 200 以上, NR 便加速降解,使低分子量的 NR 气化逃逸,质量快速下降。防老剂能使热失重过程延缓,不同功效的防老剂则延缓程度不同。从表 2 数据可以看出,橡胶的起始分解温度、外推起始温度、外延终止温度随着防老剂 D 质量的提高,其温度均随之上升,而吸氧增重则随之下降。可见,在该 NR 的配合体系中,在恒温条件下的热氧化诱导期变化与在等速升温条件下的热失重变化

趋势相同,这就从两个方面证实了防老剂 D 提纯品对 NR 的热氧稳定性有一定的改善作用。

表 2 含不同防老剂 D 的 NR 硫化胶热失重测试结果

Tab.2 Test results of TG of NR containing different purity antioxidant D

名 称	起始分解 温度/	外推起始 温度/	外延终止 温度/
防老剂 D 空白	200.96	216.71	313.07
防老剂 D 工业品	201.16	217.21	336.78
防老剂 D 提纯品	213.88	226.24	347.51

3.3 100℃老化 NR 拉伸强度及扯断伸长率变化

三种配方试样在 100℃下老化 0~25h,其拉伸强度和扯断伸长率变化情况如图 3、图 4 所示。

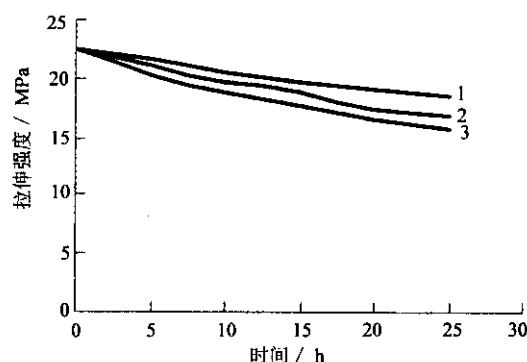


图 3 100℃老化 NR 拉伸强度变化曲线

1—提纯品; 2—工业品; 3—空白

Fig.3 Stretching stress curve of hot-oxygen ageing NR at 100

橡胶的拉伸强度表征材料抵抗拉伸破坏的极限能力,扯断伸长率则表征材料硫化胶网构的特性,这二者都是橡胶材料普遍要求的性能指标。对于老化降解型橡胶,其拉伸强度和扯断伸长率都会随老化时间的延长而随之下降。对于老化后已发粘的 NR 硫化胶,其拉伸强度和扯断伸长率都非常低,如 NR 在 120℃老化 25h 后就是这种情况,分子主链和交联键均遭到破坏。而 NR 在 100℃下进行老化,其性能变化不大,拉伸强度和扯断伸

长率趋于下降, 含有防老剂 D 提纯品的 NR 硫化胶的抗老化能力相对较好。

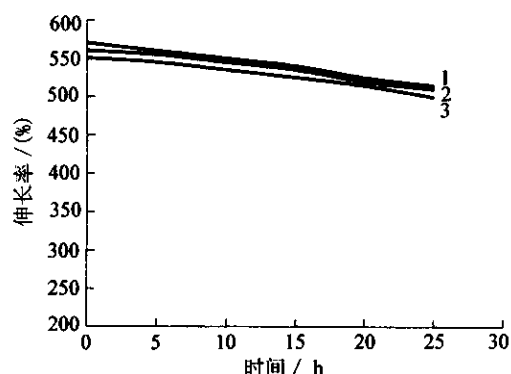


图4 100 老化 NR 伸长率变化曲线

1—提纯品; 2—工业品; 3—空白

Fig.4 Extension rate curve of hot-oxygen ageing NR at 100

总之, 纯度高的防老剂 D 使 NR 的抗热氧化、热失重及热老化均得到改善, 其原因可能不单是防老剂 D 含量高, 同时也减少了防老剂 D 中的杂质对 NR 热氧老化的催化作用。

4 结论

与工业品防老剂 D 相比, 含杂少纯度高的防老剂 D 使 NR 的热氧老化性能得到改善, 热氧化诱导期延长, 热失重减少; 在 NR 的老化过程中, 从橡胶的定伸应力、硬度、外观、拉伸强度以及扯断伸长率变化情况得出, 延缓 NR 老化的防老剂 D 的顺序为: 提纯品>工业品>空白。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 中国石化出版社, 1997 年.
- [2] 高家武等. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京航空航天大学出版社, 1994 年.
- [3] 缪桂韶. 橡胶配方设计[M]. 华南理工大学出版社, 2000 年.
- [4] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术[M]. 中国轻工出版社, 2000 年.

(编辑: 王建喜)

(上接第 34 页)

同时, 加强人才队伍建设及研究机构之间的优势互补和联合, 实现推进剂研制和发动机设计的良性互动。建立推进剂及相关产品的试制生产基地, 并建成液体推进剂研究中心。高度关注国外最新研究动态, 开展预先研究, 拓展液体推进剂研究专业领域。

7 结束语

综上所述, 金属化凝胶、高密度吸热型碳氢燃料等高能液体推进剂是各航天大国目前的研究的重点。我国应加强在这方面的基础研究和应用研究, 以推进国防事业和航天事业的进步。

参考文献:

- [1] Haeseler D. et al. Non-toxic propellants for future advanced launcher propulsion system [R]. AIAA2000-3687.
- [2] Huang H, Sobel D R, Spadaccini L J. Endothermic heat-sink of hydrocarbon fuels for scramjet cooling [R]. AIAA 2002-3871.
- [3] 浙江大学化学系. 天地往返系统新型吸热型碳氢燃料的研制[R]. 中国国防科学技术报告, 2001.
- [4] 张波, 林瑞森, 王彬成等. 银铜改性混合型吸热碳氢燃料裂解分子筛催化剂的研究[J]. 化学学报, 2002, 60(10): 1754-1759.
- [5] 胥会祥, 樊学忠, 刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 94~98.

(编辑: 侯 早)