

增效剂 SBDT 在橡胶中的应用

罗士平 张东亮 刘屹峰 秦蕴林
(江苏石油化工学院, 常州 213016)

摘要 采用热空气老化法和热分析法考察了增效剂 SBDT 分别与胺类防老剂 4010、防老剂 D、防老剂 BLE 并用对 NR、BR 和 SBR 的热氧防护作用, 并与含硫的辅助防老剂 DLTP 进行对比。实验结果表明, 增效剂 SBDT 与胺类防老剂有明显的协同效应, 其效能远高于辅助防老剂 DLTP, 并且该增效剂与防老剂 BLE/C 并用可替代或部分替代防老剂 4010 或防老剂 D, 降低防护体系的成本, 减少喷霜现象。

关键词 防老剂, 增效剂 SBDT, 差热分析, 热空气老化, 橡胶

应用高效增效剂与现有的胺类、酚类防老剂并用, 开发高相对分子质量防老剂、键合型防老剂成为自 90 年代以来国内外普遍采用的手段, 这不仅提高了原防老剂的功效, 而且可获得最佳的经济效益。防老剂的效能主要从以下两方面评价: 一是在高聚物的加工阶段, 二是高聚物暴露在实际使用条件下。热分析法适于测量加工或接近加工条件下防老剂的功效, 差热分析法(DTA)或差示扫描量热法(DSC)可从一个侧面迅速、简便地评价防老剂的效能^[1]。热空气老化法则适用于测长期使用条件下防老剂的功效^[2]。

以环氧大豆油和十二硫醇作原料, 在碱作用下使环氧开环, 可合成出含有链段

$$\begin{array}{c} \text{SR} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{—CH—CH—} \end{array}$$
 的增效剂 SBDT^[3], 由于其相对分子质量较大, 硫化后能与高聚物键合, 因此耐挥发、耐抽提, 与胺类防老剂并用具有良好的协同效应。本研究采用 DTA 测量 NR、BR 和 SBR 的防护体系——增效剂 SBDT 与防老剂 4010、防老剂 D、防老剂 BLE 复配的氧化峰温 θ_m 的变化, 采用热空气老化法测量不同老化时间拉伸性能保持率的变化, 以

此来评价增效剂 SBDT 的效能。

1 实验

1.1 原材料

环氧大豆油, 常熟第二塑料厂产品; 十二硫醇, 上海浦西化工厂产品; 防老剂 4010、防老剂 D、防老剂 BLE/C (30% BLE 的碳酸钙吸附体系)、防老剂 DLTP、NR、BR 和 SBR 均为工业品, 常州橡胶总厂提供。

1.2 配方及试样制备

NR 系列硫化胶的基本配方: NR 100; 氧化锌 4; 促进剂 DM 2; 硬脂酸 2; 高耐磨炭黑 50; 硫黄 2。

BR 系列硫化胶的基本配方: BR 100; 氧化锌 4; 促进剂 DM 2 2; 硬脂酸 2; 高耐磨炭黑 50; 硫黄 2。

SBR 系列硫化胶的基本配方: SBR 100; 氧化锌 4; 促进剂 DM 2 2; 硬脂酸 2; 高耐磨炭黑 50; 硫黄 2。

各样品中防老剂的品种及用量见表 1。

增效剂 SBDT 的制备: 将一定比例的环氧大豆油和十二硫醇放入四口烧瓶中, 加入碱作催化剂, 通入氮气保护, 在一定温度下反应, 分离制得增效剂 SBDT, 转化率可由气相色谱检测硫醇的质量分数来确定。

1.3 试验方法

1.3.1 热分析试验

将防老剂 4010、防老剂 D 和防老剂

作者简介 罗士平, 男, 1964 年 12 月出生。讲师。1988 年苏州大学物理化学专业研究生毕业。已发表论文 4 篇, 申请专利 1 项。

表 1 样品中防老剂的品种及用量

样 品 编 号			防老剂品种	用量/ 份
NR 系列	BR 系列	SBR 系列		
N 1-1	B1-1	S1-1	防老剂 4010	1. 0
N 1-2	B1-2	S1-2	防老剂 4010+ 防老剂 DLTP	0. 5+0. 5
N 1-3	B1-3	S1-3	防老剂 4010+ 增效剂 SBDT	0. 5+0. 5
N 2-1	B2-1	S2-1	防老剂 D	1. 0
N 2-2	B2-2	S2-2	防老剂 D+ 防老剂 DLTP	0. 5+0. 5
N 2-3	B2-3	S2-3	防老剂 D+ 增效剂 SBDT	0. 5+0. 5
N 3-1	B3-1	S3-1	防老剂 BLE/C	1. 0
N 3-2	B3-2	S3-2	防老剂 BLE/C+防老剂 DLTP	0. 5+0. 5
N 3-3	B3-3	S3-3	防老剂 BLE/ C+ 增效剂 SBDT	0. 5+0. 5

BLE/C 以及增效剂 SBDT 分别与 NR、BR 和 SBR 配成含 0. 5 和 1. 0 份该体系的橡胶溶液,再用增效剂 SBDT 与用量固定为 0. 5 份的不同防老剂进行复配,制得热分析样品。

采用上海天平仪器厂 CRY-1 型差热分析仪,在空气中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率加热到 500 ℃,分别测量上述各样品的 DTA 曲线上的氧化峰温 θ_m 。

1. 3. 2 热空气老化试验

采用 GB/T 528—92 所规定的 II 型哑铃试样,在自由状态下进行热空气老化试验。老化温度为 100 ℃,于不同时间(24, 48 和 72 h)取样按 GB/ T 528 —92 测定拉伸强度和扯断伸长率。

2 结果与讨论

2. 1 差热分析试验

NR、BR 和 SBR 生胶的 θ_m 见表 2。由表 2 可以看出: ①在 SBR 中,加防老剂 4010、防老剂 D 和防老剂 BLE/C 后的 θ_m 均比空白胶的 θ_m 有所提高,提高幅度取决于防老剂本身的效能和用量,由于 BLE/C 中所含 BLE 的有效质量分数较小,因此效能最小。增效剂 SBDT 本身对 SBR 没有抗氧效果,与 0. 5 份防老剂 4010 复配后,在复配比为 1 :1 时 θ_m 为 252 ℃,比防老剂 4010 为 0. 5 份时高 12 ℃,1. 0 份时高 2 ℃,说明 SBDT 有明显增效作用。增效剂 SBDT 与防老剂 D、防老剂 BLE/C 复配也有增效作用,而且效果显

表 2 各生胶的氧化峰温 θ_m

生胶	复配体系	用量/ 份	$\theta_m/ \text{ }^{\circ}\text{C}$
NR	防老剂 4010+ 增效剂 SBDT	0+0	228
		0+0. 5	238
		0+1. 0	238
		0. 5+0	252
		1. 0+0	265
		0. 5+0. 5	265
	防老剂 D+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	240
		1. 0+0	249
		0. 5+0. 5	243
	防老剂 BLE/ C+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	235
		1. 0+0	240
		0. 5+0. 5	248
BR	防老剂 4010+ 增效剂 SBDT	0+0	203
		0+0. 5	203
		0+1. 0	203
		0. 5+0	235
		1. 0+0	243
		0. 5+0. 5	249
	防老剂 D+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	218
		1. 0+0	233
		0. 5+0. 5	225
	防老剂 BLE/ C+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	204
		1. 0+0	206
		0. 5+0. 5	206
SBR	防老剂 4010+ 增效剂 SBDT	0+0	230
		0+0. 5	230
		0+1. 0	230
		0. 5+0	240
		1. 0+0	250
		0. 5+0. 5	252
	防老剂 D+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	235
		1. 0+0	240
		0. 5+0. 5	252
	防老剂 BLE/ C+ 增效剂 SBDT	0. 5+0	235
		1. 0+0	236
		0. 5+0. 5	251

著,复配比为 1:1 时的 θ_m 皆超过等量(即 1.0 份)防老剂 D、防老剂 BLE/C 的 θ_m ,甚至超过抗氧效果较好的防老剂 4010。②在 BR 中,增效剂 SBDT 本身对 BR 没有抗氧效果;对防老剂 4010 和防老剂 BLE/C 有明显的增效作用,且达到或超过等量(即 1.0 份)防老剂的 θ_m ;对防老剂 D 虽有增效作用,但达不到等量(即 1.0 份)防老剂 D 的 θ_m 。③在 NR 中,增效剂 SBDT 本身对 NR 有抗氧作用,但其用量影响不大;对防老剂 4010 和防老剂 BLE/C 有明显的增效作用,且达到或超过等量(即 1.0 份)防老剂的 θ_m ;对防老剂 D 有一定增效作用,但未达到等量(即 1.0 份)防老剂 D 的 θ_m 。

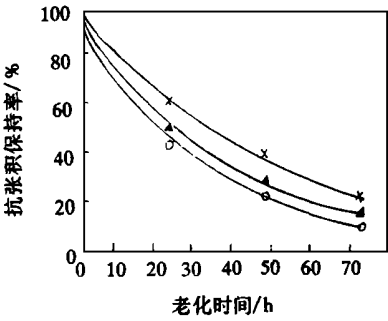
2.2 热空气老化试验

各硫化胶试样老化后的物理性能及其保持率见表 3。由表 3 可以看出,0.5 份增效剂 SBDT 与 0.5 份防老剂 4010、防老剂 D 或防老剂 BLE/C 复配后的性能保持率均超过单独添加 1.0 份防老剂时的性能。

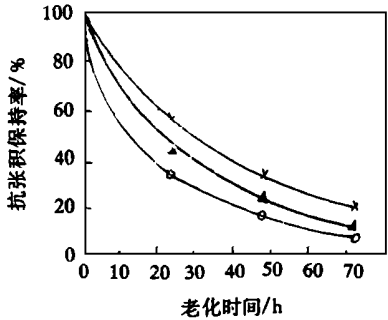
抗张积(指拉伸强度与扯断伸长率的乘积)保持率能较好地综合反映硫化胶在老化过程中的物理性能变化,图 1~3 用以评价防护体系的效能。NR 各配方胶料的抗张积保持率与老化时间的关系见图 1。由图 1 可以看出,N1-3 的性能保持率曲线高于 N1-1 和 N1-2,N2-3 的性能保持率曲线高于 N2-1 和 N2-2,N3-3 的性能保持率曲线高于 N3-1 和

表 3 热空气老化(100℃×72 h)前后各硫化胶性能的变化

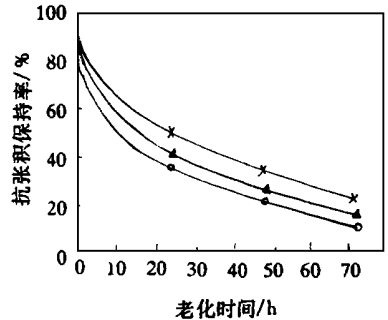
样品编号	拉伸强度/MPa		拉伸强度保持率/%	扯断伸长率/%		扯断伸长率保持率/%
	老化前	老化后		老化前	老化后	
N1-1	19.0	7.6	40	405	115	28
N1-2	19.4	9.7	50	405	135	33
N1-3	20.0	11.6	58	410	165	40
N2-1	21.0	8.2	39	420	90	21
N2-2	20.8	9.4	45	415	105	25
N2-3	21.3	11.7	55	425	145	34
N3-1	21.8	8.0	37	440	95	22
N3-2	22.3	9.1	41	425	125	29
N3-3	22.4	11.2	50	450	160	36
B1-1	9.5	4.3	45	425	130	31
B1-2	9.2	4.5	49	365	140	38
B1-3	10.0	6.4	64	400	170	43
B2-1	10.0	4.5	45	475	95	20
B2-2	9.2	4.6	50	450	105	23
B2-3	9.4	6.0	64	450	150	33
B3-1	10.0	5.0	50	400	90	23
B3-2	9.5	4.7	49	375	100	27
B3-3	9.8	6.3	64	425	140	33
S1-1	15.4	9.7	63	450	160	36
S1-2	15.0	9.5	63	430	170	40
S1-3	16.0	10.4	65	480	230	48
S2-1	17.0	9.2	54	425	130	31
S2-2	17.4	9.6	55	420	150	36
S2-3	16.9	9.8	58	420	185	44
S3-1	18.0	8.1	45	370	105	28
S3-2	17.8	8.2	46	355	120	34
S3-3	17.7	8.9	50	365	150	41



(a)
○—N1-1; ▲—N1-2; ×—N1-3



(b)
○—N2-1; ▲—N2-2; ×—N2-3

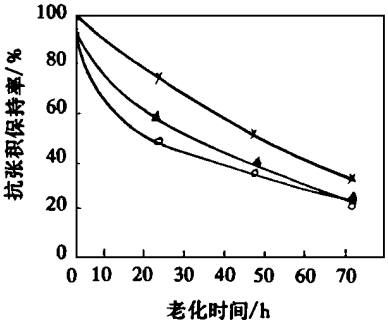


(c)
○—N3-1; ▲—N3-2; ×—N3-3

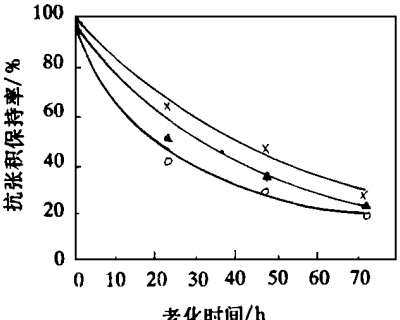
图1 NR的抗张积保持率与老化时间的关系
N3-2,说明0.5份增效剂SBDT和0.5份防老剂复配,其抗热空气老化性能高于1.0份防老剂自身的效能,也高于0.5份辅助防老剂DLTP和0.5份防老剂复配的效能。由于N1-3,N2-3和N3-3曲线均高于N1-1和N2-1曲线,这说明一方面复配可使防老剂用量

减小,另一方面也可用价廉的配方N3-3(即增效剂SBDT与防老剂BLE/C复配)替代或部分替代配方N1-1(即防老剂4010)和N2-1(即防老剂D)。

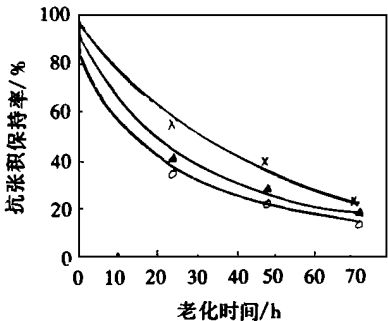
图2~5表明在BR和SBR中也有上述类似的规律。



(a)
○—B1-1; ▲—B1-2; ×—B1-3



(b)
○—B2-1; ▲—B2-2; ×—B2-3



(c)
○—B3-1; ▲—B3-2; ×—B3-3

图2 BR的抗张积保持率与老化时间的关系

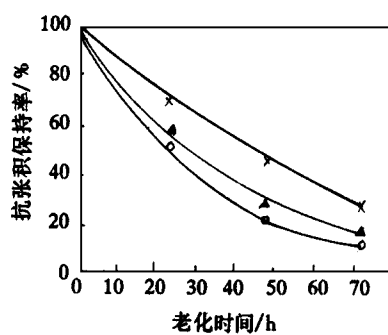


图 3 SBR 配方 S1-1, S1-2 和 S1-3
抗张积保持率与老化时间的关系
○—S1-1; ▲—S1-2; ×—S1-3

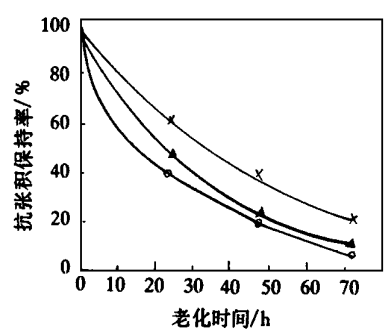


图 4 SBR 配方 S2-1, S2-2 和 S2-3
抗张积保持率与老化时间的关系
○—S2-1; ▲—S2-2; ×—S2-3

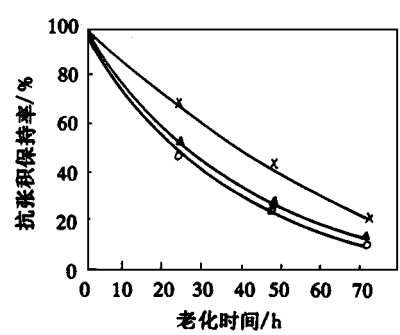


图 5 SBR 配方 S3-1, S3-2 和 S3-3
抗张积保持率与老化时间的关系
○—S3-1; ▲—S3-2; ×—S3-3

(2)热空气老化试验表明, 增效剂 SBDT 与防老剂 4010、防老剂 D 或防老剂 BLE/C 复配对 NR, BR 和 SBR 的抗老化作用均超过等量防老剂的作用, 一方面可以用价格低廉的防老剂 BLE/C 与增效剂 SBDT 复配, 以替代或部分替代价格较高的防老剂 4010 或防老剂 D, 另一方面复配使得价格较高的防老剂用量减小, 降低成本, 同时克服防老剂 4010 或防老剂 D 因用量多而喷霜的缺点。

参考文献

- 1 Turi E A Thermal characterisation of polymeric materials New York: Academic Press, 1981. 845 ~ 909
- 2 化工部合成材料研究所. 高分子材料老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1979. 130
- 3 The Goodyear Tire & Rubber Co. USA, USP 4 829 115
- 4 罗士平, 张东亮, 陆卫星. 一种防老剂增效剂的性能研究. 合成材料老化与应用, 1996, (4): 1 ~ 5

收稿日期 1997-08-01

3 结论

(1)热分析试验表明, 增效剂 SBDT 与防老剂 4010、防老剂 D 或防老剂 BLE/C 复配并用, 在 NR, BR 和 SBR 中有增效作用。

《非金属矿》1998 年征订启事

《非金属矿》杂志是由国家科委批准公开发行的中央级刊物, 是国际标准连续出版物之一; 刊发的文章, 历年为美、日、英等国大型综合检索刊物收录。辟有管理与技经、开发与应用、石材、各地非金属矿、石棉制品、国外文献及专利题录与文摘等专栏。读者对象为科技人员、管理干部和院校师生等。

本刊为双月刊。刊物邮发代号 28-81。

如邮局订阅不便, 亦可向本编辑部订购。全年订价 34.80 元(含邮资)。本刊兼营广告业务。欢迎各单位利用。

本刊编辑部地址: 江苏省苏州市三香路 179 号, 苏州非金属矿工业设计研究院(邮政编码: 215001)。本刊开户银行: 苏州市建行三香分理处, 帐号: 513-261145464。汇款时请注明《非金属矿》杂志订阅用款。

《非金属矿》编辑部