

防老剂在过氧化物硫化体系氢化丁腈橡胶胶料中的应用研究

潘建茂^{1,2}, 吴贻珍^{1*}, 肖建斌²

(1. 无锡市贝尔特胶带有限公司, 江苏 无锡 214176; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究几种防老剂单用或并用对过氧化物硫化体系氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料性能的影响。结果表明:防老剂ZMTI对胶料硫化特性和物理性能的影响较小,胶料的耐热老化性能较优;随着防老剂ZMTI用量的增大,胶料的耐热老化性能提高,但抗压永久变形性能下降;防老剂ZMTI与复合抗氧剂FG或防老剂ODA并用时胶料的耐热老化性能提高,但与防老剂445或防老剂RD并用时胶料的耐热老化性能下降。

关键词:氢化丁腈橡胶;防老剂;过氧化物硫化体系;耐热老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)08-25-04

氢化丁腈橡胶(HNBR)是将丁腈橡胶(NBR)主链进行选择性地氢化制得的一种高性能耐油橡胶,1982年由德国拜耳(现朗盛)公司率先开发并使之商业化生产,随后日本瑞翁公司、加拿大宝兰山公司也相继开发^[1]。我国上海赞南科技有限公司于2011年通过自主研发的“詹式催化剂”研制出HNBR系列产品并投放市场^[2-3],结束了没有国产HNBR的历史。HNBR因其特殊的分子结构而具有优异的物理性能、耐热性能、耐油性能、耐腐蚀性能及动态性能,被广泛应用于汽车、油田、军工、线缆等领域的高端橡胶制品中。随着全球性能源危机和工业化的发展,对现代工程橡胶的性能要求也越来越高,譬如汽车发动机设计紧凑化及油田开发深井化对HNBR耐热性能有更大的挑战^[4-6]。为了充分发挥HNBR的优异性能,进一步提高HNBR胶料的耐高温性能具有现实意义。

优化防护体系包括选择适合的防老剂品种、用量及不同防老剂并用等是提高橡胶耐热性能较有效的途径之一,有些防老剂在过氧化物硫化体系胶料中会对硫化产生干扰,因此耐热老化性能

较好的过氧化物硫化体系胶料选择合适的防老剂尤为重要^[7]。一般认为防老剂RD(用量为1.5~3份)是过氧化物硫化体系HNBR胶料最有效的防老剂,而长期耐热氧化性能以防老剂445和防老剂ZMTI并用为佳^[8]。本工作研究几种防老剂对过氧化物硫化体系HNBR胶料性能的影响,为进一步提高HNBR胶料使用性能提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号35256,丙烯腈质量分数为0.34,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为60,吸碘值为28 mg·(100 mg)⁻¹,上海赞南科技有限公司产品;半补强炭黑N774,卡博特化工(天津)有限公司产品;防老剂ODA和助交联剂TAIC,江苏华星新材料科技股份有限公司产品;硫化剂BIPB-96,上海智孚化工科技有限公司提供;防老剂ZMTI和防老剂MB,浙江超微细化工有限公司产品;复合抗氧剂FG,阜阳市平原橡塑助剂有限公司产品;防老剂445,美国科聚亚公司产品;防老剂RD,圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100,炭黑N774 55,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂TP-95 10,硫化剂BIPB-96

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51175273)

作者简介:潘建茂(1987—),男,山东临沂人,无锡市贝尔特胶带有限公司工程师,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事汽车传动带产品开发工作。

*通信联系人

3.5, 助交联剂TAIC 2, 防老剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机和400 mm×400 mm平板硫化机, 无锡第一橡胶机械有限公司产品; MZ-1000型无转子硫化仪、MZ-5000D型电子万能试验机和401B-A型老化试验箱, 江都明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

混炼胶: HNBR薄通塑炼10遍, 包辊后加入氧化锌、硬脂酸和防老剂, 混炼均匀后加入炭黑和增塑剂, 最后加入硫化剂和助交联剂, 翻炼均匀, 打三角包薄通5次, 下片停放过夜。

硫化胶: 混炼胶返炼, 在平板硫化机上硫化,

硫化条件为170 °C/20 MPa×20 min。

1.5 性能测试

拉伸性能测试采用Ⅱ型试样; 撕裂强度测试采用直角形试样; 压缩永久变形测试采用B型试样, 测试条件为150 °C×24 h, 压缩率为25%。

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 防老剂品种

防老剂品种对HNBR胶料性能的影响见表1。

防老剂ZMTI和MB属于复合型防老剂, 其防老化机理目前还不很清楚, 一般认为是其分子结构中的氨基起到了自由基捕捉作用, 巯基(—SH)

表1 防老剂品种对HNBR胶料性能的影响

项 目	空白	防老剂品种					
		ZMTI	MB	ODA	RD	445	FG
硫化仪数据(170 ℃)							
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	2.66	2.63	2.67	2.62	2.52	2.53	2.55
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	5.78	5.76	5.45	4.99	5.46	4.89	5.62
$F_{\max}-F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.12	3.13	2.78	2.37	2.94	2.36	3.07
t_{10}/min	1.00	1.07	1.27	1.17	1.20	1.07	1.35
t_{90}/min	7.98	8.57	9.12	9.53	10.33	9.25	9.16
邵尔A型硬度/度	72	72	71	69	69	70	71
100%定伸应力/MPa	4.2	4.2	3.6	2.7	2.6	3.0	3.8
拉伸强度/MPa	22.1	22.6	22.2	23.7	23.4	21.0	23.9
拉断伸长率/%	274	270	286	352	384	359	280
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	39	39	45	43	45	41	41
压缩永久变形/%	30	28	30	40	35	33	31
150 ℃×72 h老化后							
邵尔A型硬度变化/度	+12	+12	+13	+14	+14	+13	+12
拉伸强度变化率/%	-5	+3	+3	+3	+2	+4	+4
拉断伸长率变化率/%	-52	-34	-38	-42	-49	-45	-35

注: 防老剂用量均为2份。

和硫锌离子基(—SZn)起到了分解过氧化氢的作用^[9]; 复合抗氧剂FG成分不明, 其他防老剂均为自由基捕捉型防老剂, 其使用过程中会分解出氢, 分解能力取决于活性基团邻近取代基的种类和空间位阻^[10], 分解的氢会消耗硫化时过氧化物分解的自由基, 从而引起胶料性能下降, 因此不同防老剂对过氧化物硫化胶料的性能影响不一样。

从表1可以看出, 除复合抗氧剂FG外, 其他防老剂对胶料硫化速度和物理性能的影响均比防老剂ZMTI大, 相比防老剂MB, 防老剂ZMTI可能因为结构中的一SZn比—SH更稳定, 对胶料硫化影

响较小。令人注意的是: 一向被认为对过氧化物硫化影响较小的防老剂RD在本试验中其胶料的100%定伸应力与防老剂ODA胶料相差不大, 几种防老剂胶料的100%定伸应力从大到小依次为: ZMTI, FG, MB, 445, ODA, RD。从拉断伸长率变化率可以看出, 防老剂ZMTI胶料的耐热老化效果最好, 防老剂RD胶料最差, 这可能是由于防老剂RD在硫化过程中与硫化自由基反应提前消耗掉, 造成有效防老剂的浓度下降, 导致胶料的耐热老化性能较差。防老剂ZMTI胶料的压缩永久变形最小, 防老剂ODA胶料最大。热空气老化后几种

防老剂胶料的硬度变化量基本相当。

2.2 防老剂ZMTI用量

防老剂ZMTI用量对HNBR胶料性能的影响见表2。

表2 防老剂ZMTI用量对HNBR胶料性能的影响					
项 目	ZMTI用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
硫化仪数据(170℃)					
$F_L/(N \cdot m)$	2.66	2.66	2.55	2.58	2.63
$F_{max}/(N \cdot m)$	5.78	5.73	5.57	5.68	5.76
$F_{max}-F_L/(N \cdot m)$	3.12	3.07	3.02	3.10	3.13
t_{10}/min	1.00	1.03	1.03	1.08	1.07
t_{90}/min	7.98	8.93	9.50	9.68	8.57
邵尔A型硬度/度	72	72	72	73	72
100%定伸应力/MPa	4.2	3.9	4.2	3.7	4.2
拉伸强度/MPa	22.1	22.3	21.6	23.4	22.6
拉伸伸长率/%	274	282	260	295	270
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	38	40	41	39
压缩永久变形/%	30	23	33	31	28
150℃×72h老化后					
邵尔A型硬度					
变化/度	+12	+12	+12	+11	+12
拉伸强度变化率/%	-5	0	+5	+4	+3
拉伸伸长率变化率/%	-52	-50	-40	-38	-34

从表2可以看出:随着防老剂ZMTI用量的增大,胶料的 F_L , F_{max} 和 t_{10} 变化不大,说明防老剂ZMTI对胶料的流动性和加工安全性没有太大影响;加入防老剂ZMTI胶料的 t_{90} 稍有延长,这可能是因为防老剂ZMTI分解出的氨基氢消耗了硫化自由基,引起硫化时间延长,但总体延长幅度不大,说明其对硫化速度的影响较小。

从表2还可以看出:随着防老剂ZMTI用量的增大,胶料的物理性能变化不大,说明防老剂ZMTI对胶料物理性能的影响很小;从热空气老化

后拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率可以看出,防老剂ZMTI的加入能显著改善胶料的耐热老化性能,并随其用量增大,耐热老化性能提高,这是由于防老剂ZMTI用量增大,其在橡胶中的浓度升高,氧化反应的引发期显著延长,胶料的耐热老化性能提高,但同时也看到胶料的抗压缩永久变形性能呈下降趋势,这可能是因为防老剂ZMTI分解出氨基氢消耗了硫化自由基,或多或少地引起交联密度下降,使胶料压缩永久变形增大,另外由于防老剂ZMTI中的锌离子与橡胶大分子链接枝产生了额外的离子交联键^[11],该键在应力作用下容易出现松弛^[12],从而引起压缩永久变形增大。总体来看,防老剂ZMTI用量以2份为宜。

2.3 防老剂并用

不同防老剂并用可以降低胶料成本,改善喷霜现象,且对耐热老化性能产生协同效应^[13]。不同防老剂并用对HNBR胶料耐热老化性能的影响见表3。

结合表2数据,从表3可以看出,当防老剂总用量为2份时,防老剂ZMTI与复合抗氧剂FG或防老剂ODA并用时胶料热老化后的拉伸伸长率变化率数值较单用防老剂ZMTI时有所减小,对耐热老化性能显示出一定的协同效应,而防老剂中ZMTI与其他防老剂并用时胶料的拉伸伸长率变化率数值较大,耐热老化性能下降,即使增大防老剂用量的胶料耐热老化性能仍不如单用2份防老剂ZMTI的胶料,同时发现经过168h热空气老化后,所有胶料的拉伸强度变化率变化不大,这也说明HNBR胶料具有良好的拉伸强度保持性能,因此防老剂的并用对耐热老化性能起到的协同效应还应进行进一步

表3 不同防老剂并用对HNBR胶料耐热老化性能的影响

项 目	ZMTI/FG (1/1)	ZMTI/445 (1/1)	ZMTI/ODA (1/1)	ZMTI/RD (1/1)	ZMTI/445 (1/2)	FG/445 (1/2)
压缩永久变形/%	32	32	32	29	35	34
150℃×72h老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+10	+12	+10	+11	+12	+11
拉伸强度变化率/%	+2	+3	+6	+7	+2	+3
拉伸伸长率变化率/%	-26	-36	-28	-38	-35	-31
150℃×168h老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+12	+13	+12	+13	+14	+13
拉伸强度变化率/%	+3	+6	+5	+4	+1	+2
拉伸伸长率变化率/%	-39	-43	-38	-46	-41	-40

注:括号内数据为并用比。

步验证。

3 结论

(1) 在不同种类防老剂等量对比试验中,防老剂ZMTI对HNBR胶料性能的影响最小,耐热老化性能最优。

(2) 随着防老剂ZMTI用量增大,HNBR胶料的耐热老化性能改善,但抗压缩永久变形性能下降。

(3) 防老剂ZMTI与复合抗氧剂FG或防老剂ODA并用时HNBR胶料的耐热老化性能提高,但与防老剂445或防老剂RD并用时HNBR胶料的耐热老化性能下降。

参考文献:

- [1] 张防,郭强. 氢化丁腈橡胶及其应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2001,22(2):54-57.
- [2] 詹正云. 氢化丁腈橡胶制备方法及丁二烯橡胶的降解和氢化方法[P]. 中国:CN 102603928A,2012-07-25.
- [3] 詹正云,辛丽红,詹博特. 氢化丁腈橡胶的性能及其应用[J]. 世界橡胶工业,2014,41(4):34-38.
- [4] 吴贻珍. HNBR及其在汽车传动带中的应用[J]. 橡胶工业,2002,49(4):215-221.
- [5] Nasreddinet V. Improving the Heat Resistance of THERBAN/HNBR[A]. Technical Meeting of the Rubber Division[C]. Puttllurgh: American Chemical Society, 2009:13-15.
- [6] 须辑. 橡胶助剂制备新工艺[M]. 上海:华东理工大学,2014:254-255.
- [7] 周应求. 橡胶防老剂的现状和发展趋势[J]. 化工新材料,1981(8):1-7.
- [8] R. T. Vanderbilt Company. VANOX® ZMTI Antioxidant and VANOX® MTI: Synergistic Antioxidants Maximize a Product's Resistance to High Temperature[OL]. http://www.rtvanderbilt.com/Documents/Technical/VANOX_ZMTI_MTI_Brochure_Web.pdf,2015-03-06.
- [9] Ferradino A G. Antioxidant Selection for Peroxide Cure Elastomer Applications[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(3):694-718.
- [10] 张凯,朱蕾,罗天元,等. 橡胶防老剂防护机理及防护效果影响因素分析[J]. 聚合物与助剂,2012(6):24-27.
- [11] Upadhyay N B, Warrach W. Cut Growth Rate Evaluation of Antidegradants in Model Tire Sidewall Compounds[J]. Rubber World, 1990,203(1):38-47.
- [12] 赵阳,张立群,卢咏来,等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2000,47(8):497-502.
- [13] Robert Keller. Practical Guide to Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Technology[M]. UK: Smithers Rapra Technology Ltd, 2012:78-80.

收稿日期:2017-05-03

Application of Antioxidant in Peroxide Cured Hydrogenated Nitrile Rubber Compound

PAN Jianmao^{1,2}, WU Yizhen¹, XIAO Jianbin²

(1. Wuxi Belt Co., Ltd, Wuxi 214176, China; 2. Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of several antioxidants on the properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) compounds with the peroxide vulcanization system were studied. The results showed that the influence of antioxidant ZMTI on the vulcanization and physical properties of the compound was small, and the heat aging resistance of the compound was better. With the increase of antioxidant ZMTI amount, the heat aging resistance of the compound was improved, but the compression permanent set increased. When antioxidant ZMTI was used with complex antioxidant FG or ODA, the heat aging resistance of the compound was improved. However, when antioxidant ZMTI was used with antioxidant 445 or RD, the heat aging resistance of the compound was decreased.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; antioxidant; peroxide vulcanization system; heat aging resistance

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿