

APP对通用橡胶热氧老化性能的影响

徐 固 吴锡彦 朱玉俊 曹 维*

(北京化工学院)

一、前言

无规聚丙烯 (APP) 是丙烯合成等规聚丙烯的付产物。APP 与等规聚丙烯不同, 它几乎没有结晶能力, 其聚集态结构为无定形结构, 其分子量在几千到几万范围内, 常温下它是一种白色粘稠固体, 在工业上没有单独的使用价值。国外曾有文献报道 APP 与橡胶共混等方面的应用情况^(1~4)。目前国内橡胶和塑料行业在利用 APP 作为填料以降低产品成本, 改善橡胶和塑料的加工工艺性能, 以及将 APP 用于粘接剂、乳化液和着色剂母粒等方面进行了一些工作。

*该同志为本院七八级分院毕业生
本文收到日期: 1984年2月

我们在研究 APP 与通用橡胶共混的工作中, 考察了 APP 对 NR、BR、SBR、NBR 等橡胶以及 NR/BR 并用胶热氧老化性能的影响。采用相差显微镜和裂解气相色谱方法, 我们初步研究了 APP 对通用橡胶热氧老化的防护机理, APP 与橡胶共混物的形态与性能的关系。我们认为, APP 对通用橡胶的热氧老化性能有一定改善同时可以改善其它一些性能。

二、实验部分

(一) 原材料

NR: 进口一级烟片胶;
BR: 北京燕山公司产顺丁橡胶;
SBR: 兰化松香丁苯橡胶;

(4) 提高了丁腈橡胶与金属骨架的粘着强度。

总之, 甲基丙烯酸初聚酯 421 的研制成功为制造高硬度密封制品和注压密封制品开辟了广阔的途径, 今后要批量投入使用, 并准备将该助剂用于乙丙橡胶、氟橡胶和丙烯酸酯橡胶中进行应用研究。

引 用 文 献

[1] “甲基丙烯酸初聚酯硫化系统在丁

腈胶中的研究”化工部西北橡胶工业制品研究所 (1981.6)

[2] “齐聚酯 12-I 用于丁腈胶的实验鉴定报告”襄樊市橡胶二厂 (1983.4)

[3] “交联助剂 12-I、12-II 初聚醚丙烯酸酯在丁腈高硬度胶料中的应用”北京橡胶工业研究设计院 (1983.6)

[4] “齐聚酯合成工作总结”西北橡胶工业制品研究所 (1983.9)

NBR-26; 兰化丁二烯丙烯腈橡胶, APP; 北京向阳化工厂无规聚丙烯, 硫黄和促进剂等配合剂为市售产品。

AW (60-80目), 柱温115℃, 裂解温度590℃。

(二) 实验仪器及设备

六英寸开炼机, 402型老化试验箱; 国产2H-2型硫化仪 (硫化温度143℃); 国产ND-2A型门尼粘度计; X22-250型拉伸试验机 (室温, 拉伸速度500mm/分钟)。Nical fx-93相差显微镜, 140℃下热压制样品约5μm左右, 放大倍数400倍。

SP-2305全型气相色谱仪, 检测器, 氢焰, 居里点裂解器 (日本产JHP-2型), 色谱柱, 阿皮松-L 15%/chromosorp N

三、结果与讨论

(一) APP的热氧老化防护作用及其机理的探讨

我们分别将0、5、10、15、20份APP与NR、BR、SBR、NBR、NR/BR共混。在100℃×48小时条件下将硫化胶进行热氧老化实验, 测定扯断强度老化系数和抗张积老化系数。结果见图1和图2:

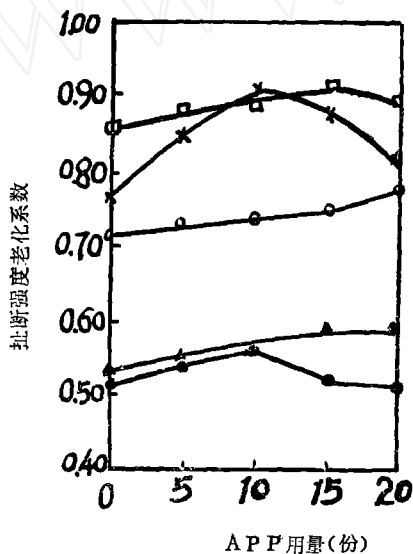


图1 APP用量对扯断强度系数的影响

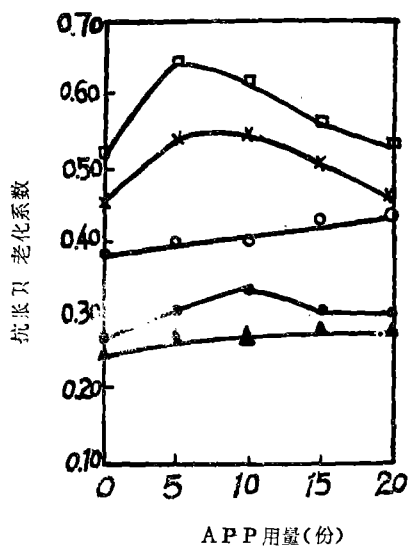


图2 APP用量对抗张积系数的影响

(△, NR, ○, BR, □, SBR, ×, NBR, ●, NR/BR(50/50), 基本配方: 橡胶100, APP变量, S₂0, ZnO 5.0, 硬脂酸1.0, 防老A1.0, 促DM1.5, 促TT0.5, 中超耐磨炭黑50)

由图1、2可以看到, 加入APP后, 扯断强度老化系数和抗张积老化系数都有一定程度提高, 而以NBR等胶料 (在APP用量为5-10份范围内) 会出现峰形情况。由这些结果可以看到, 加入APP后, 对NR、BR、SBR、NBR、NR/BR的热氧老化性能有一定的改善。

众所周知, 橡胶老化的实质是橡胶大分

子在化学物质 (酸、碱、臭氧和氧等) 或在物理因素 (光、热和机械疲劳等) 作用下, 使橡胶分子产生降解或交联, 产生了三维空间结构的破坏, 其物理机械性能下降, 最后失去了使用价值。橡胶老化中影响较大的是热氧老化。橡胶在热氧老化过程中, 同时受到热和空气中氧的作用。氧可以与橡胶大分子产生反应, 生成氢过氧化物, 这种氢过氧

化物分解后产生游离基,从而导致了游离基连锁反应,氧化最后使橡胶分子链断裂或交联;热使橡胶分子产生热降解或热交联,同时可以提高氧在橡胶中的扩散速度和活化氧化反应,从而加速了氧对橡胶分子的作用。如果在橡胶中加入可以捕获游离基或终止游离基连锁反应的物质,则可以提高橡胶的耐热氧化性能,酚类和胺类等防老剂在橡胶中就起到这种化学防护老化作用。另外,如果把空气与橡胶隔绝开,或使空气与橡胶的接触面积减小,空气中的氧就失去或减少了与橡胶分子产生作用的机会,同样可以在一定程度上达到防护热氧老化的目的,橡胶中加入石蜡等物质后,可起到这种物理防护老化的作用。

APP由丙烯无规共聚而成,是一种主链为饱和结构的低分子量聚合物。在橡胶中加入APP后,可以改善橡胶耐热氧化性能。其老化防护机理可能类似于石蜡,是一种物理防护作用。为了证实以上看法,我们采用相差显微镜和裂解气相色谱方法进行了研究。

APP加入橡胶后,它是不是也象石蜡一样,会从样品内部迁移、扩散到表面,形

成一层薄膜,从而隔绝了空气与橡胶大分子的接触。如果APP能在表面形成薄膜,那么它在表面的含量应大于样品内部的含量。我们分别切取表面和中间样品1—2mg进行裂解气相色谱分析。图3是NR/BR/APP三元共混物的裂解气相色谱指纹图,我们以丁二烯和丙烯的二聚体的特征峰作为分析依据,结果见表1。

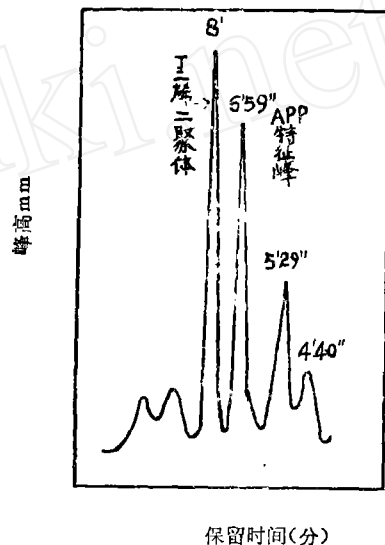


图3 NR/BR/APP (50/50/20) 共混裂解气相色谱图

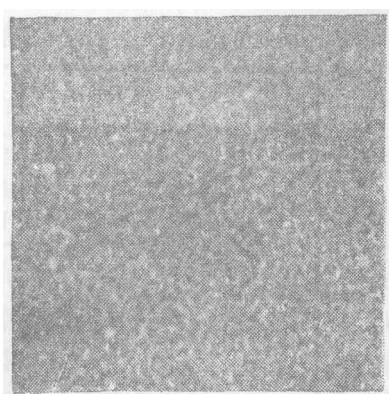
表1 裂解气相色谱实验数据表*

共混物 (NR ₅₀ /BR ₅₀)	NR/BR 50/50/0		NR/BR/APP 50/50/5		NR/BR/APP 50/50/10		NR/BR/APP 50/50/15		NR/BR/APP 50/50/20	
	取样部位		表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
丙烯/丁二烯峰高比	0.05/99.95	21/79	21/79	29/71	29/71	38/62	39/61	44/56	45/55	

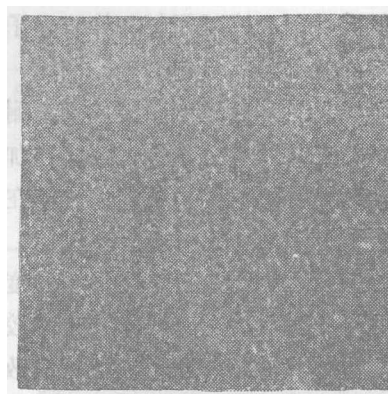
由表1可以看到, NR/BR/APP的共混物中APP的量由0—20份的样品,它们表面APP的含量与内部的含量基本一样。实验数据说明,相对石蜡、软化剂和增塑剂而言,APP的分子量仍比较大,因此不会在表面产生严重的迁移、扩散现象,A

PP在表面可能是形成不连续的分布。为了研究APP在橡胶中的分布形态,我们将共混物进行了相差显微镜分析。图4是各种橡胶加入10份APP的共混物的相差显微镜图。

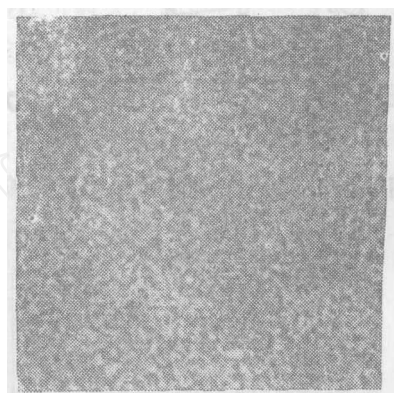
*裂解气相色谱结果由化工部北京橡胶研究设计院化学分析室提供。



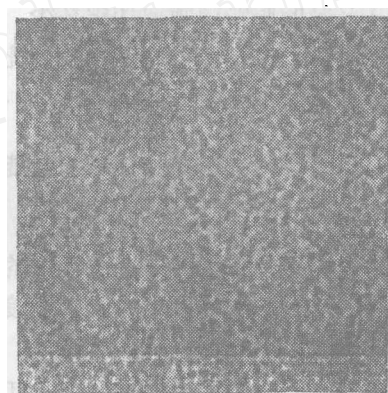
1—NB/APP(100/10)



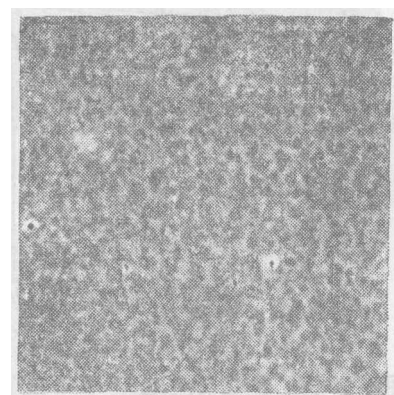
2—BR/APP(100/10)



3—SBR/APP(100/10)



4—NB/BR/APP(50/50/10)



5—NBR/APP(100/10)

图4 橡胶/APP共混物的相差显微镜图

放大倍数400倍, 负反差镜头, 暗区为APP, 亮区为橡胶, 折光指数如下: APP1.4900, NR1.5195, BR 1.5200, SBR1.5345, NBR1.5412

由图可以明显地看到APP为分散相, 其颗粒尺寸为几微米, 而橡胶均为连续相。因此可以认为APP在共混物表面和内部都形成分散分布状态。

通过裂解气相色谱和相差显微镜方法研究的结果, 我们可以认为, APP改善了上述不饱和类橡胶的热氧老化性能, 其防护机理可解释为物理型防护作用。具体解释见图5。

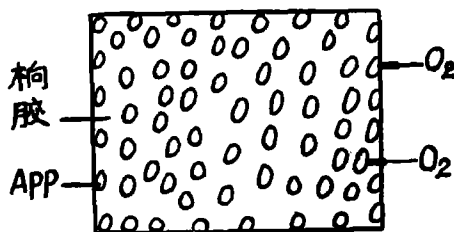


图5 APP热氧老化防护作用示意图

由图5可看到, 由于APP在表面上形成不连续的分散区域, 使橡胶与空气中氧的接触面积减小, 在没有APP的区域, 氧可以与橡胶分子产生氧化作用, 氧通过表面可以进一步渗透到共混物内部, 同样会遇到分

散的APP区域,而降低了氧与橡胶分子作用几率。虽然APP本身也有老化问题,但它的分子主链为饱和的碳碳单键构成,耐热氧化性能比二烯类橡胶稳定,因此在加入APP后使整个体系的耐热氧化性能在一定程度上得到了改善。

另一方面,APP分子量低,粘度低(测定门尼粘度值为2.6),它加入橡胶中起到了一定的增塑软化作用,在混炼时改善了胶料的流动性能。在相同的混炼工艺条件下,加入APP的胶料受到剪切破坏少,橡胶分子链断裂少,末端不稳定基少,因此对改善胶料的耐热氧化性能也有利。

(二) APP对共混胶物理机械性能的影响

随着APP加入量的增加,共混物的强力性能受到影响。图6和图7是扯断强度与扯断伸长率随APP用量变化的情况。

由图6、7可以看到,随着APP用量的增加,扯断强度下降,扯断伸长率上升。但是各共混体系的断裂强度下降率和扯断伸长率的上升率都不一样。BR/APP体系的扯断强度曲线较为平缓,加入20份APP的扯断强度才下降 $11.19\text{kg}/\text{cm}^2$,下降率为8%,扯断伸长率的上升较大,达到19%。NBR/APP共混体系扯断强度下降情况最明显,加入20份APP后下降了 $75.12\text{kg}/\text{cm}^2$,下降率为36%,扯断伸长率上升幅度最小,上升率仅为0.2%。

由表2可以看到各共混体系扯断强度下降率趋势如下:

$\text{BR}/\text{APP} < \text{NR}/\text{APP} < \text{SBR}/\text{APP} < \text{NR}/\text{BR}/\text{APP} < \text{NBR}/\text{APP}$
伸长率的上升趋势如下:

$\text{BR}/\text{APP} > \text{SBR}/\text{APP} > \text{NR}/\text{APP} > \text{NR}/\text{BR}/\text{APP} > \text{NBR}/\text{APP}$

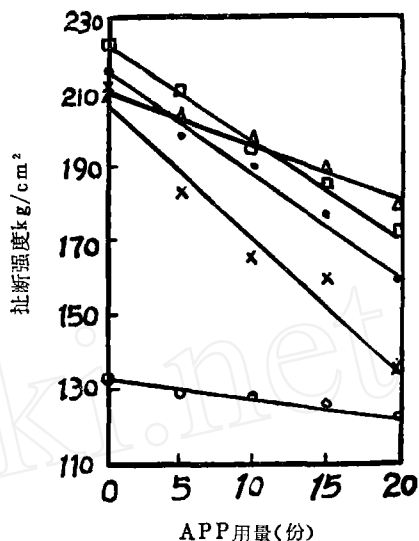


图6 APP用量对扯断强度的影响

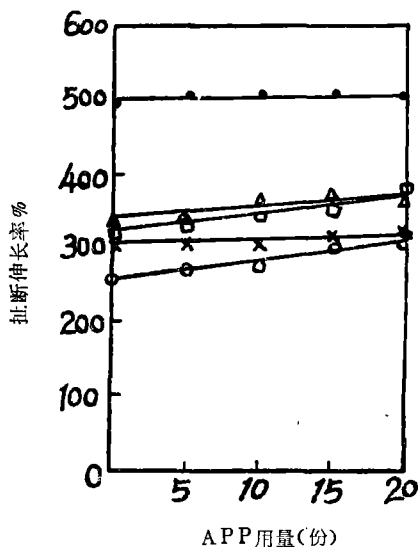


图7 APP用量对扯断伸长率的影响

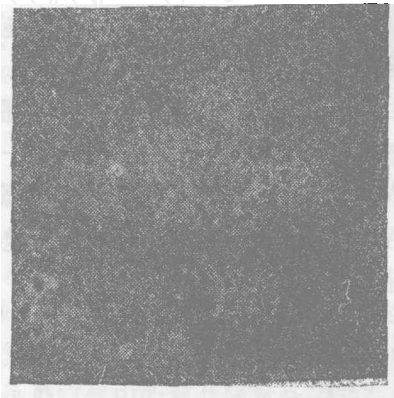
(△NR, ○BR, □SBR, ×NBR, ●NR/BR, 基本配方与图1相同)

由相差显微镜图见到,我们所研究的共混体系的共混相态都为宏观不分离,微观多相体系。APP在共混体系中均为分散相。我们在 18°C 条件下测定取向的APP试片,其径向的扯断强度可达 $24,88\text{kg}/\text{cm}^2$,

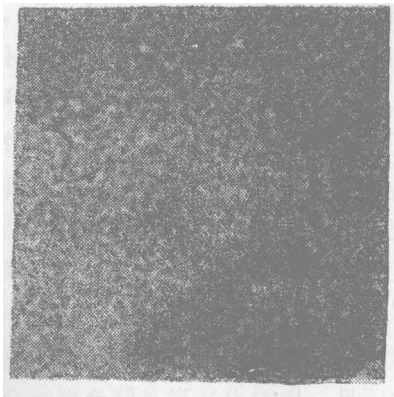
表2 APP加入量为20份的共混物与没加APP配方的比较(基本配方与图1同)

项目	共混物	NR/APP 100/20-0	BR/APP 100/20-0	SBR/APP 100/20-0	NBR/APP 100/20-0	NR/BR/APP 50/50/20-0
扯断强度差值 kg/cm^2		30.54	11.19	52.94	75.32	56.49
扯断强度下降率 %		15	8	24	36	26
扯断伸长率上升率 %		9	19	15	0.2	0.4

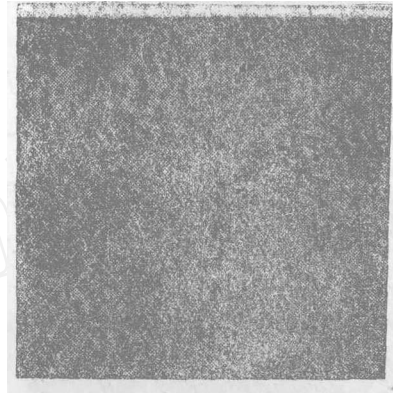
而横向仅 $4.48\text{kg}/\text{cm}^2$ 。因此APP分散相在共混体系内部构成局部缺陷,容易产生应力集中情况。由于APP的强度差,破坏会首先从APP分散区域开始,如果APP分散区域尺寸愈大,则愈易受到破坏。由相差显微镜照片图7可以看到,在同一共混体系中加入APP的量愈多,APP的分散相区域尺寸愈大,其扯断强力也就逐渐下降。



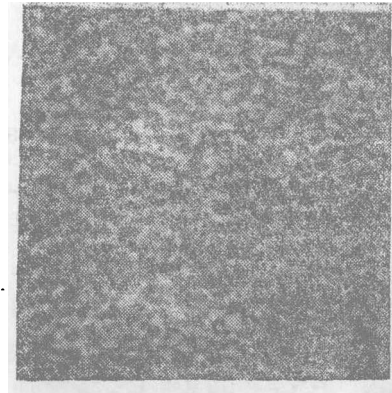
1



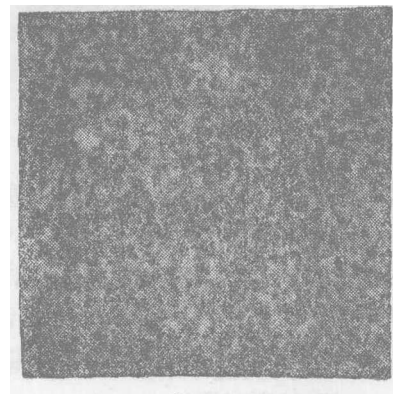
2



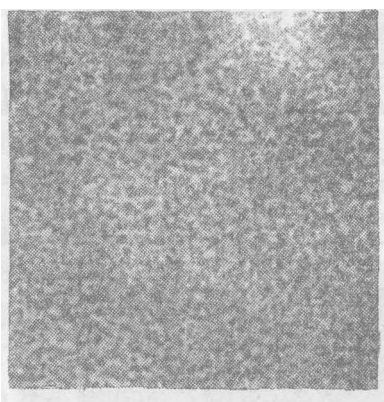
3



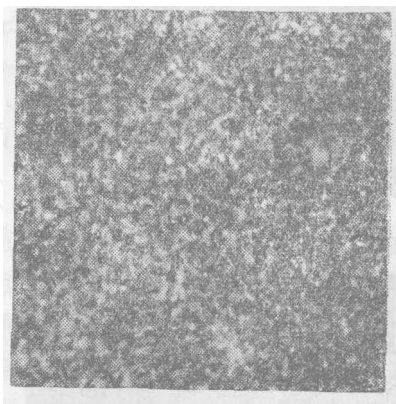
4



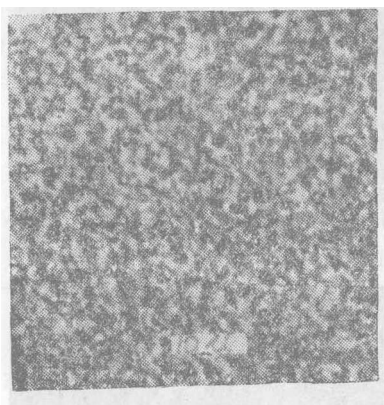
5



6



7



8

图7 不同APP用量共混物的相差显微镜图

(1—4为NR/APP, 5~8为NBR/APP, 橡胶均为100份APP用量按顺序为05, 10, 15, 20)

对于不同的共混体系, 可以看到非极性橡胶与APP共混体系的分散相区域尺寸

小, 而极性橡胶NBR与APP共混体系的分散区域尺寸较大(图4)。按照极性相似易共混原则, 可以认为APP与非极性橡胶的极性较相近, 相容性较好, 共混体系分散区域尺寸小, 因此随着APP用量的增加, 其扯断强力下降率也就小; 而极性橡胶与APP的极性相差大, 相容性不好共混体系分散相区域尺寸大⁽⁵⁻⁸⁾, 随APP用量的增加, 扯断强力下降率也就大。

APP的分子量较小, 可以在共混体系内起到增塑作用, 因此加入APP后可略提高扯断伸长率。

为了进一步考察APP对橡胶强力性能的影响, 我们采用NR/BR轮胎胎面配方进行了阿克隆磨耗和屈挠疲劳裂口实验测试。图8, 图9分别是阿克隆磨耗和曲挠疲劳裂口试验结果。

由图8可以看到, 随着APP用量的增加, 磨耗量上升, 而APP用量在0—10份范围内, 磨耗量仅上升37%, 耐磨性影响不大, APP用量超过10份, 磨耗量急剧上升, 耐磨性下降。

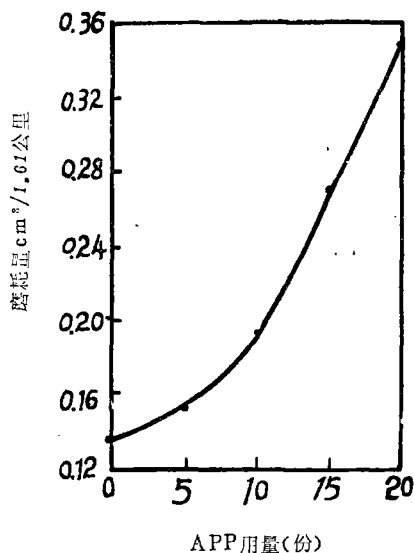


图8 APP用量对磨耗性能的影响

(基本配方同图9)

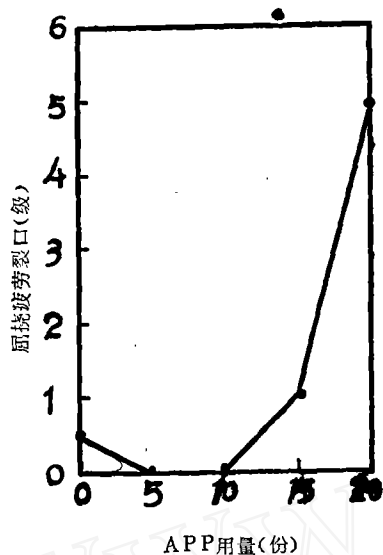


图9 APP用量对屈挠疲劳裂口性能影响

响

基本配方, NR50, BR50, APP变量, S 1,2, ZnO 4.0, 硬脂酸2.0, 促NOBS 0.8, 防老A1.0, 20*机油2.0, 中超耐磨炭黑50

图9是50万次不连续屈挠实验结果。没加APP的样品开始产生疲劳裂口, 加入5、10份APP的样品则无裂口现象, 加入15、20份APP后, 疲劳裂口现象严重。

橡胶制品耐屈挠性能受到下列因素影响, 在反复屈挠过程中, 橡胶分子链间内摩擦产生的热与空气中的氧共同对分子链产生氧化作用, 使分子链产生断裂; 另外, 由于应力集中, 使分子链产生机械断裂, 以及由于其它机械疲劳作用的影响。因此, 抗热氧老化作用和机械疲劳强度的大小会影响样品的耐屈挠性。

我们在前面谈到, 加入APP后, 可以改善耐热氧老化性能, APP分子量低, 可起到增塑作用。因此可以认为, APP加入量为5、10份时, 一方面由于APP可以减少橡胶分子间的内摩擦生热作用, 起到保护橡胶分子避免受热氧老化作用, 另一方面由于APP起到一定增塑作用, 松弛了一部分应力, 因此使耐屈挠性得到了一定的改善。

而APP加入也会降低强力性能, 在用量超过10份后, 疲劳强度降低的弱点突出, APP用量多, 机械疲劳破坏作用大, 因此其耐屈挠疲劳性能受到急剧破坏。

APP与橡胶共混后会影响到胶料的硫化特性。由表3可以看到, APP加入后门尼焦烧时间增长, 正硫化时间也增加。

表3 各类共混物的硫化特性
(基本配方与图1同)

APP份数		0	5	10	15	20
NR/APP	T90(分)	7.6	8.8	9.6	8.8	7.7
	门尼焦烧时间(分)	10.0	12.1	10.2	10.3	11.2
BR/APP	T90(分)	12.2	13.4	14.2	13.0	14.6
	门尼焦烧时间(分)	10.0	12.6	13.8	16.8	/
SBR/APP	T90(分)	22.0	23.4	23.4	25.6	28.0
	门尼焦烧时间(分)	19.4	22.8	33.2	34.5	/
NBR/APP	T90(分)	11.2	11.2	13.0	12.0	12.0
	门尼焦烧时间(分)	14.1	15.2	16.6	30.4	/
NR/BR/APP	T90(分)	17.0	10.0	19.0	19.4	20.0
	门尼焦烧时间(分)	19.8	25.8	23.2	27.8	33.8

我们认为影响硫化特性的因素主要是两种, 其一是由于APP为分散相, 在APP区域内会分布一部分硫黄、促进剂和活化剂, 这一部分不参与交联反应, 因此影响了交联速度; 另一方面因APP是等规聚丙烯生产过程中的副产物, 含有一定的酸性物质(测定APP偏弱酸性, PH值为6~7之间, 因此也会延迟焦烧和正硫化时间。

四、结论

无规聚丙烯与NR、BR、SBR、NBR和NR/BR等橡胶共混后, 可以改善耐热氧老化性能, 由裂解气相色谱和相差显微镜研究结果, 可以认为是物理型的老化防

(下转第28页)

$$= 0.801 \times \pi \times 16.63 \times 32.71 \times (7.5 + 0.225 + 1.34)$$

$$= 12409 \text{ (kg)}$$

试验值为12550kg。

七、误差分析

产生误差的原因主要有下列几个方面:

1. 设备

试验使用的Y E 4—100型压力试验机,其测力示值精度(从每级测量范围的10%开始,但不小于最大负荷的4%)为±1%。实际上4吨以下的示值,其精度是难于保障的。这对于负荷能力小的轮胎来说,试验结果可靠性差,误差相应变大。试验机的柱子上螺纹间距也直接产生了径向变形的误差。

2. 原始数据

公式是用胎里的尺寸,如B、D来计算的,这些尺寸是通过测量外形尺寸后查阅有关的资料计算出来的。被试验轮胎的参数尺寸与资料提供的数据难免有些出入。

3. 胎腔体积计算不准

胎腔体积用

$$V_0 = \pi^2 \cdot B \frac{D^2 - d^2}{16} \text{ 计算, 其中对胎腔}$$

断面面积的处理,未考虑轮辋结构的差别对它的影响,一律把断面的形状作为椭圆。这是不可避免地会产生误差。但要找到一个形式简单,结果准确的公式来计算胎腔的体积是不可能的。

4. 帘线角度的影响

公式中设胎腔断面在冠部处的曲线的曲率半径 $R_0 = B/2$,只有当冠部帘线角度在 $50^\circ \sim 54^\circ$ 左右时,不考虑轮胎胎体的刚性才有这个结果。把所有轮胎都这样处理是不严密的,是会产生误差的。当帘线角度大于 54° 时,计算值比真实值略大,而小于 50° 的计算值比真实值略小。

另外, δ_{max} 的取值方法也不很合理,它对计算的结果影响较大,故 δ_{max} 的取值方法还有待改进。

引用文献

- [1]见《曙光橡胶》P70~71, No: 1 (1979)
- [2]见《曙光橡胶》P52~57, No: 2 (1982)

(上接第11页)

护作用。APP与橡胶共混后,APP为分散相,其分散区域尺寸为几微米左右,APP用量增加,分散相区域尺寸增加,物理机械性能下降;APP与非极性橡胶相容性较好,共混物扯断强力下降率较小,扯断伸长率上升率较大,APP与极性橡胶(NBR)共混相容性较差,扯断强力下降率较大,扯断伸长率几乎没有增加。加入5~10份APP后,可以改善NR/BR/APP共混物的耐屈挠性能,而耐磨性影响不大,APP用量超过10份,耐屈挠性下降,耐磨性下降;加入APP后会延迟胶料的焦烧时间和正硫化时间。

引用文献

- [1]N. F. Newman U.S.P. 3456038 (1969)
- [2]Adel F. Halasa U.S.P. 4226952 (1979)
- [3]饭野博一 日本ゴム协会志 38 933 (1965)
- [4]A. F. 什瓦尔茨著 江伟译 朱敏校《橡胶与塑料及合成树脂的并用》71 (1976)
- [5]Peter A. Marsh R.C.T. 41 344 (1968)
- [6]高野良幸 日本ゴム协会志 44 822 (1971)