

新型防老剂 RT-1 对天然橡胶性能的影响

刘凯凯^{1,2}, 陈俊², 郭绍辉¹

[1. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 2. 广东炜林纳新材料科技股份有限公司, 广东 佛山 528521]

摘要:研究新型防老剂 RT-1 对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:加入防老剂 RT-1, NR 胶料的 M_L 增大, M_H 减小, t_{90} 和 t_{s1} 延长, 老化后 NR 硫化胶的拉伸性能较好, 热氧化活化能增大;防老剂 RT-1 对 NR 硫化胶热氧老化的防护效果优于防老剂 BHT 和 4010NA。

关键词:天然橡胶;防老剂;耐热氧老化性能

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)11-0676-04

天然橡胶(NR)是一种具有独特粘弹性的高分子材料,广泛应用于建筑、汽车、电子电气等领域,但是由于分子链中含有大量不饱和双键^[1],在加工、贮存、使用过程中受到热、氧、臭氧、金属等综合环境因素的影响而引起橡胶的组成和结构破坏,导致其物理性能下降,丧失原有使用价值^[2]。NR 的热氧老化属于自由基链式自催化反应^[3-4],它不仅使橡胶分子链断裂,也引发橡胶分子链的交联。为了防止 NR 老化,需要在混炼过程中添加防老剂^[5]。防老剂的作用就是在橡胶制品使用过程中,阻断橡胶内部因热、机械或自由基诱发的解聚作用,或屏蔽光、射线和化学气氛对胶料表层的破坏,从而达到长时间对橡胶的保护。

新型防老剂 RT-1 是一种将受阻酚类与受阻胺类防老剂结合于一体的酚胺类防老剂。本工作主要研究防老剂 RT-1 对 NR 胶料性能的影响,并与工业常用防老剂 BHT 和 4010NA 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SVR 标准胶,越南产品;防老剂 RT-1, 广东炜林纳新材料科技股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑 N220 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂(变品种) 2, 硫黄 1.875, 促进剂

CZ 1.875, 促进剂 DM 0.625。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型开炼机, 上海轻工机械股份有限公司产品;XL13-DXS 型平板硫化机, 上海亚月橡塑机械有限公司产品;UR-2010SD 型智能型硫化仪、UT-2080 型电子拉力试验机和 UA-2071A 型热氧老化试验箱, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品;209F3 型热重(TG)分析仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

先将 NR 在开炼机上塑炼至包辊, 再按常规混炼方法加入配合剂, 最后出片。混炼胶停放过夜后, 采用硫化仪测试其 t_{90} , 然后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试, 拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹。耐热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试, 老化温度为 100 °C, 老化时间分别为 1, 2, 3 和 4 d。

1.5.2 TG 分析

采用 TG 分析仪对硫化胶进行热性能分析, 测试条件为:温度范围 室温~900 °C;升温速率 (β) 5, 10, 20, 30 °C $\cdot$ min⁻¹;气氛 空气氛围;气流流量 50 mL $\cdot$ min⁻¹ (氮气流量 40 mL $\cdot$ min⁻¹, 氧气流量 10 mL $\cdot$ min⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

防老剂 RT-1 对 NR 胶料硫化特性(150 ℃)的影响如表 1 所示。

项 目	空白	防老剂品种		
		RT-1	BHT	4010NA
$M_L/(dN \cdot m)$	1.49	1.52	1.32	1.58
$M_H/(dN \cdot m)$	12.23	11.43	11.84	12.38
t_{90}/min	1.45	1.52	1.45	1.38
t_{s1}/min	1.85	1.92	1.88	1.80
t_{s2}/min	5.43	5.35	5.35	5.12

从表 1 可以看出:与空白试样相比,含防老剂 RT-1 的胶料 M_L 增大, M_H 减小, t_{90} 和 t_{s1} 延长,这说明加入防老剂 RT-1 的胶料不易流动,稳定性较好;硫化胶的交联密度稍低;防老剂 RT-1 并不能缩短硫化时间,但具有操作安全性。

2.2 物理性能

防老剂 RT-1 对 NR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

项 目	空白	防老剂品种		
		RT-1	BHT	4010NA
拉伸强度/MPa	26.5	26.6	26.9	28.2
拉断伸长率/%	514	528	539	524
100 ℃×48 h 热氧老化后				
拉伸强度/MPa	17.3	24.3	18.7	23.3
拉断伸长率/%	283	352	309	342
100 ℃×96 h 热氧老化后				
拉伸强度/MPa	10.5	20.5	12.8	16.8
拉断伸长率/%	189	282	232	257

图 1 所示为添加不同防老剂的 NR 硫化胶老化后的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率。

从表 2 和图 1 可以看出,随着老化时间的延长,NR 硫化胶的拉伸性能有所下降。添加防老剂的 NR 硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均高于空白试样。防老剂 RT-1 的加入可以对 NR 硫化胶起到较好的防护作用,其中老化 2 d 后,加入防老剂 RT-1 的硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率分别为 91%和 67%,而加入防老剂 BHT 和 4010NA 的硫化胶拉伸强度保持率分别为 70%和 82%,拉断伸长率保持率分

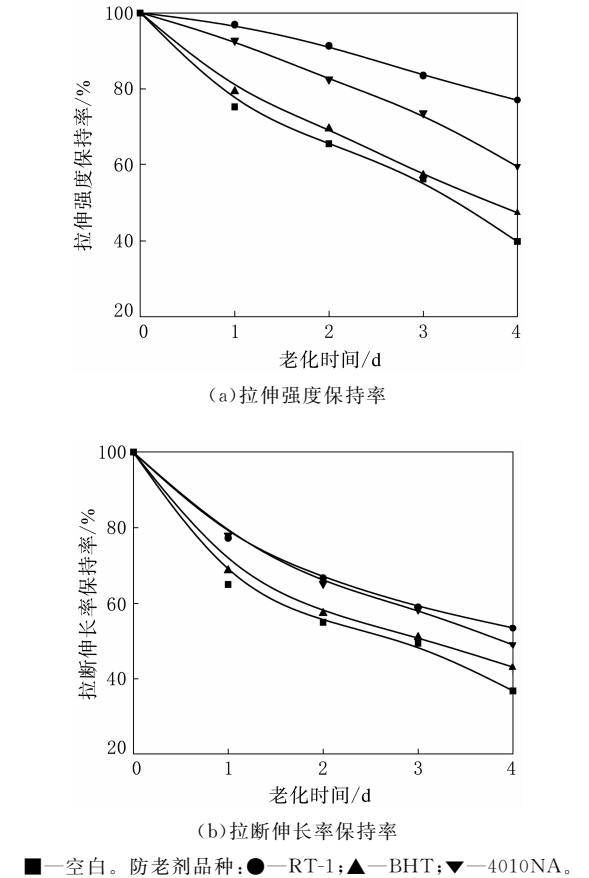


图 1 加入不同防老剂的 NR 硫化胶的拉伸性能保持率分别为 57%和 65%,说明防老剂 RT-1 对 NR 热氧老化的防护效果优于防老剂 BHT 和 4010NA。

2.3 TG 分析

当 β 为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,加入不同防老剂的 NR 硫化胶的 TG 曲线如图 2 所示。

表 3 所示为加入不同防老剂的 NR 硫化胶的质量损失温度。

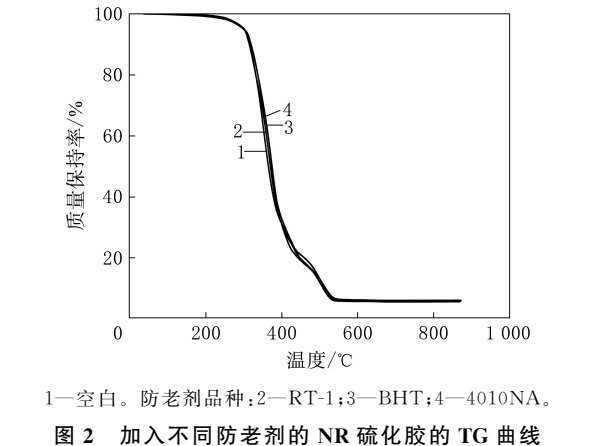


图 2 加入不同防老剂的 NR 硫化胶的 TG 曲线

表3 加入不同防老剂的NR硫化胶的质量损失温度

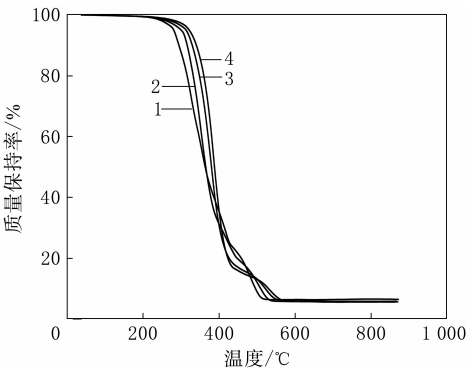
项 目	空白	防老剂品种		
		RT-1	BHT	4010NA
T_0	310.4	319.1	315.2	322.8
$\alpha/\%$				
10	314.5	319.4	314.6	319.2
15	322.8	329.3	323.5	328.7
20	330.5	337.3	331.5	337.1
30	343.9	349.4	347.4	352.0

注： T_0 —起始质量损失温度； α —质量损失率。

从图2和表3可以看出,在空气氛围下,NR硫化胶的热氧降解曲线出现两个主要的热质量损失台阶^[6]:第1个质量损失阶段在250~400℃,为热氧化质量损失过程,主要是NR中的有机组分降解为异戊二烯分子、蛋白质、酮、羧酸等;第2个质量损失阶段在410~540℃,为热氧化硫化胶的进一步分解质量损失过程^[7-8]。同时可以看出,防老剂的加入可以提高NR硫化胶的热氧质量损失温度,其中加入防老剂RT-1的硫化胶 T_0 提高8.7℃,比加入防老剂BHT的硫化胶高3.9℃,并且在不同 α 时的质量损失温度均高于防老剂BHT和4010NA(α 为30%除外)。总体来看,防老剂RT-1可以明显提高NR硫化胶的热稳定性。

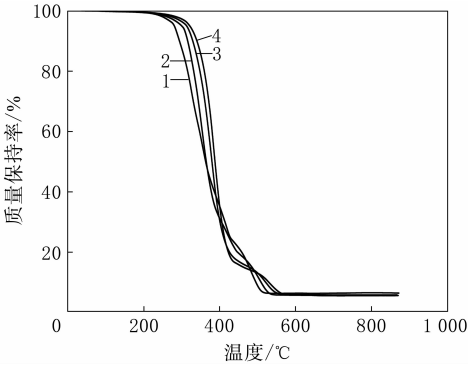
热氧老化动力学研究是探讨聚合物热氧稳定性的重要方法,可为热氧降解机理的研究提供重要依据。未加和加入防老剂RT-1的NR硫化胶在不同 β 时的TG曲线分别如图3和4所示。

采用Flynn-Wall-Ozawa法分析新型防老剂RT-1对NR热氧老化动力学的影响。Flynn-Wall-Ozawa法是一种积分法,它避开了反应机理



$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$:1—5;2—10;3—20;4—30。

图3 未加防老剂的NR硫化胶的TG曲线



注同图3。

图4 加入防老剂RT-1的NR硫化胶的TG曲线
函数的选择而直接求出热氧化活化能(E)。与其他方法相比,该方法避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差。采用该方法计算 E 值的公式如下:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

式中, A 为热氧化反应转化率; R 为热力学常数; G 为 α 的函数。由于在不同 β 时选择相同的 α ,则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值,这样 $\lg \beta$ 就与 $1/T$ 呈线性关系,根据斜率可求出 E 值。实际计算中, α 分别取5%,7.5%,10%,12.5%,15%,17.5%,20%,30%,对于每一个固定的 α 值,可以得到一组数据 $(\beta_i, T_i) (i=1, 2, \dots, L)$,代入方程即可得到一组线性方程(r 为线性相关系数),从而计算出不同 α 时的 E 值,如表4所示。图5所示为加入不同防老剂的NR硫化胶的 E 值。

从表4和图5可以看出,随着 α 的增大,NR硫化胶的 E 值变化分为两个阶段。第1个阶段是起始开始到 α 为15%时, E 值逐渐减小,可能对应于热氧化的自动加速过程;第2个阶段为 α 在15%以上时, E 值逐渐增大,对应于热氧化产物的分解及热氧化过程的加剧。同时可以看出,添加防老剂RT-1的NR硫化胶在不同 α 时对应的 E 值均比添加防老剂BHT和4010NA的硫化胶高,说明防老剂RT-1可以使热氧化反应速度减慢,对NR硫化胶热氧老化的防护效果优于防老剂BHT和4010NA。

3 结论

(1)防老剂RT-1在NR中具有优异的防老

表 4 NR 硫化胶在不同 α 时的 E 值 kJ · mol⁻¹

$\alpha / \%$	空白		RT-1		BHT		4010NA	
	E	r	E	r	E	r	E	r
5	120.965 6	0.983 5	139.725 9	0.997 7	121.665 2	0.945 7	124.226 4	0.996 6
7.5	109.203 4	0.991 1	128.170 5	0.986 7	111.475 0	0.966 3	115.355 8	0.986 6
10	103.571 5	0.996 0	124.656 7	0.991 4	108.017 5	0.977 1	112.502 0	0.993 0
12.5	102.170 3	0.996 4	125.177 1	0.994 6	107.637 9	0.982 5	111.614 9	0.996 0
15	102.072 5	0.995 4	127.795 3	0.996 4	108.611 2	0.984 8	112.192 2	0.997 5
17.5	103.366 6	0.994 1	130.696 7	0.997 6	110.479 1	0.986 6	113.936 4	0.997 8
20	105.572 4	0.992 9	133.979 8	0.997 9	113.051 3	0.987 3	116.886 1	0.998 1
25	111.126 4	0.992 0	139.026 5	0.998 4	116.671 9	0.999 9	128.233 5	0.998 6
30	119.941 1	0.990 3	143.116 5	0.998 7	136.903 3	0.983 9	144.366 6	0.998 9

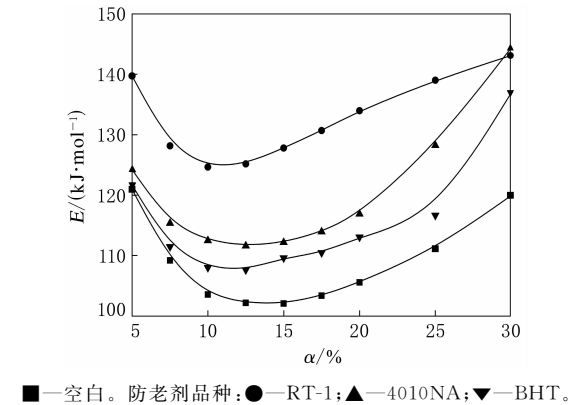


图 5 加入不同防老剂的 NR 硫化胶的 E 值
化性能,热氧老化后硫化胶的拉伸强度和拉伸断伸长率均明显高于防老剂 BHT 和 4010NA。
(2)加入防老剂 RT-1 的 NR 硫化胶在不同质量损失率时的质量损失温度及对应的 E 值均总体高于加入防老剂 BHT 和 4010NA 的硫化胶。

参考文献:

[1] Narathichat M, Sahakaro K, Nakason C. Assessment Degradation of Natural Rubber by Moving Die Processability Test and FTIR Spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Sci-

ence,2010,115(3):1702-1709.
[2] Abad L V,Relleve L S,Aranilla C T, et al. Natural Antioxidants for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex[J]. Polymer Degradation and Stability,2002,76(2):275-279.
[3] 王思静,熊金平. 橡胶老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用,2009,38(2):23-33.
[4] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009,30(5):56-67.
[5] Abd El-Ghaffar M A,El-Nashar D E,Youssef E A M. Maleic Acid/Phenylene Diamine Adducts as New Antioxidant Amide Polymers for Rubber(NR and SBR) Vulcanizates[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,82(3):47-57.
[6] Wang C W,Deng Q Y,Huang S H. TG-DTG Study on the Thermooxidative Stability of AS Containing Different Stabilizers[J]. Thermochimica Acta,1999,331(1):61-65.
[7] Varkey J T,Sunny Augustine,Sabu Thomas. Thermal Degradation of Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Latex Blends by Thermogravimetric Method[J]. Polymer-Plastics, 2000,39(3):415-435.
[8] Valerio Causin,Carla Marega, Antonio Marigo, et al. A Method Based on Thermogravimetry/Differential Scanning Calorimetry for the Forensic Differentiation of Latex Gloves[J]. Forensic Science International,2009,188(1-3):57-63.

收稿日期:2014-05-18

Effect of New Antioxidant RT-1 on Properties of NR Compound

LIU Kai-kai^{1,2},CHEN Jun²,GUO Shao-hui¹

[1. China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Guangdong Winner New Materials Technology Co., Ltd, Foshan 528521, China]

Abstract: The effect of new antioxidant RT-1 on the properties of NR compound was investigated. The results showed that, by adding antioxidant RT-1, the M_L of the NR compound increased, the M_H decreased, the t_{90} and t_{s1} were extended, the tensile properties of the NR vulcanizates after aging were better, and the activation energy of thermal oxidation increased. It was indicated that the protective effect of antioxidant RT-1 in NR vulcanizate against thermal oxygen aging was superior to that of antioxidant BHT and 4010NA.

Key words: NR; antioxidant; thermal oxygen aging property