

新型防老剂N3100在天然橡胶中的析出性及其机理研究

李辉, 高杨, 张进, 郭湘云, 唐志民

(圣奥化学科技有限公司, 上海 200126)

摘要: 利用分子模拟技术分别对天然橡胶(NR)以及防老剂N3100中的组分A、B和C建立分子模型, 研究3种组分在NR胶料中的溶解度和迁移性, 分析防老剂N3100在胶料中的析出性, 并将各组分按不同用量加入NR胶料中, 观察胶料喷霜情况。结果表明: 与防老剂3100相比, 防老剂N3100各组分单独合成及比例可调整, 其有效含量大; 常温下NR胶料中组分A、B和C不喷霜, 最大用量分别不超过0.25、0.5和2份。

关键词: 防老剂; 天然橡胶; 析出性; 分子模拟; 外观; 喷霜

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ333.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)04-0249-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0249

在橡胶制品加工过程中, 未硫化胶表面时常会有白色或其他颜色霜状物质出现, 硫化胶也是如此。这是由于橡胶配方中的一些有机小分子物质发生迁移, 在未硫化胶或硫化胶表面析出, 即喷霜现象。发生喷霜的原因很多, 主要是由于配合剂在常温下在橡胶中的溶解度较小以及与橡胶极性差异较大有关。未硫化胶喷霜会导致半成品部件之间的粘性较差, 对后续加工造成不同程度的影响; 橡胶制品喷霜则会对外观造成严重影响, 也可能影响使用性能^[1-2]。

传统防老剂3100是一种对苯二胺类防老剂, 接在对苯二胺两边的基团均为芳香基团, 其长期耐老化性能相当优异, 与防老剂6PPD或IPPD并用时, 能够大幅提高轮胎的耐老化性能。传统防老剂3100是由苯胺、对苯二酚和甲基苯胺合成, 生产过程污染较大, 其有效产物主要有3个组分, 即N,N'-二苯基对苯二胺(组分A, 见图1)、N-苯基-N'-甲苯基对苯二胺(组分B, 见图2)和N,N'-二甲基对苯二胺(见图3)^[3], 这3个组分的质量占比分别为20%、50%和20%左右, 剩下的10%左右组分则是其他物质。防老剂3100的总的有效含量较小, 其

第三组分(N,N'-二甲基对苯二胺)更是因为环保问题而被日本禁止在其国内生产和使用。且因工艺所限, 防老剂3100各反应产物的比例相对固定, 无法灵活调整^[4]。由于组分A在天然橡胶(NR)中的溶解度仅为0.25份左右, 容易喷霜, 造成制品外观颜色变化, 因此限制了防老剂3100用量的增大, 特别是在轮胎表面胶料(如胎侧胶)中应用时, 因胶料外观的需求, 防老剂3100用量受限明显。

圣奥化学科技有限公司(简称圣奥化学)开发出新型防老剂N3100, 即将3种组分单独合成[由于合成路线不同, 防老剂N3100的第三组分与传统防老剂3100的第三组分有所区别, 为N-苯基-N'(2,6-二甲基苯基)对苯二胺, 其结构见图4, 两者为同分异构体, 以下称组分C], 再根据需要以不同比例

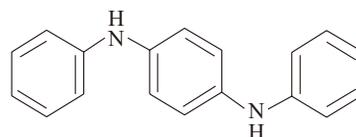


图1 组分A

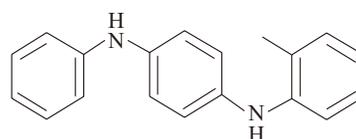


图2 组分B

作者简介: 李辉(1984—), 男, 安徽合肥人, 圣奥化学科技有限公司研究员, 学士, 主要从事橡胶添加剂的应用研究。

E-mail: hui.li@sennics.com

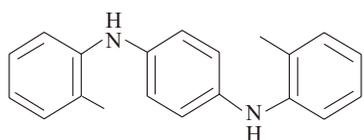


图3 N,N'-二甲苯基对苯二胺

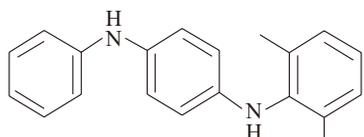


图4 组分C

配制成防老剂N3100成品。与防老剂3100相比,防老剂N3100具有各组分比例可随意调整、生产成本低、污染小和有效含量大等优点。

为了深入了解防老剂N3100各组分在NR中的析出性,探寻各组分在胶料中的最优配比及用量,圣奥化学与北京化工大学合作进行相关机理研究,通过使用分子模拟技术分别对NR以及防老剂N3100中的组分A,B和C建立分子模型,再利用相关软件计算出3种组分在NR中的溶解度参数(δ)和均方位移(MSD),以分析其在胶料中的相容性和迁移性。

1 分子模拟

1.1 分子模拟技术

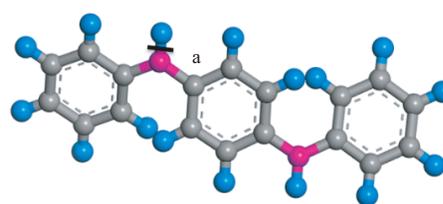
分子模拟是利用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质的方法。它是在试验基础上,通过基本原理,构筑起一套模型和算法,从而计算出合理的分子结构与分子行为。分子模拟不仅可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子体系的动态行为。分子模拟技术能够突破传统试验方法对原料、条件等的限制,预测材料性能,可大大降低研究成本,缩短研究周期。在近几十年中,随着理论计算化学领域的发展和计算机软、硬件性能的提升,分子模拟技术被广泛应用于材料、化学及生物等领域。在石油化工领域,分子模拟可构建和表征高分子链以及晶态或非晶态本体聚合物的结构,预测包括共混行为、机械性质、扩散、内聚与润湿以及表面粘接等在内的重要性质。根据研究对象时间和空间尺度的不同,分子模拟方法可分为亚原子(电子)尺度方法、分子尺度方法、微

观尺度方法以及介观和宏观尺度方法^[5-6]

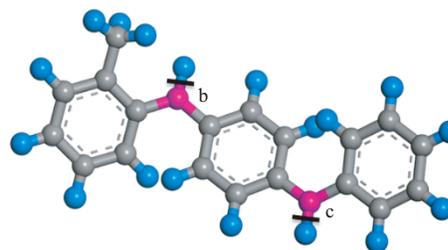
本研究采用包括亚原子(电子)尺度的量子力学(QM)法和分子尺度的分子动力学(MD)法与蒙特卡洛(MC)法等在内的多尺度分子模拟方法。

1.2 分子结构模型及混合体系模型的构建

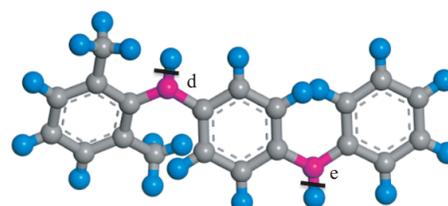
首先构建防老剂N3100中组分A,B和C的分子结构模型以及NR重复单元模型(如图5所示),并对其进行结构优化,寻找具有最低势能的最稳定构象,然后针对MD模拟研究对象及获取参数的不



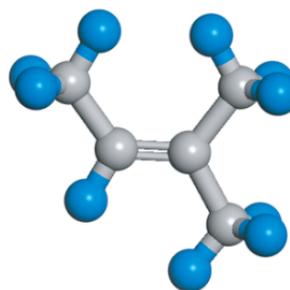
(a) 组分A



(b) 组分B



(c) 组分C



(d) NR

蓝色、灰色和品红色球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。

图5 组分A,B和C的分子结构模型及NR重复单元模型

同,构建3种模型,即纯橡胶体系、纯防老剂体系和橡胶与防老剂的复合体系。以NR和防老剂N3100中的组分A为例,说明模型的构建方式。

如图6所示,构建聚合度为50的NR分子链,采用同样方法(进行结构优化)构建以下单元格:

(1) 指定密度, NR分子链数为4和防老剂个数为30

的纯体系的周期性单元格; (2) 指定密度, NR分子链数为4、防老剂个数为4的混合体系的周期性单元格。周期性单元格的构建既要保证运算时间在计算机可控范围内,又要保证体系尽可能代表真实材料。

表1列出了各周期性单元格的组成。

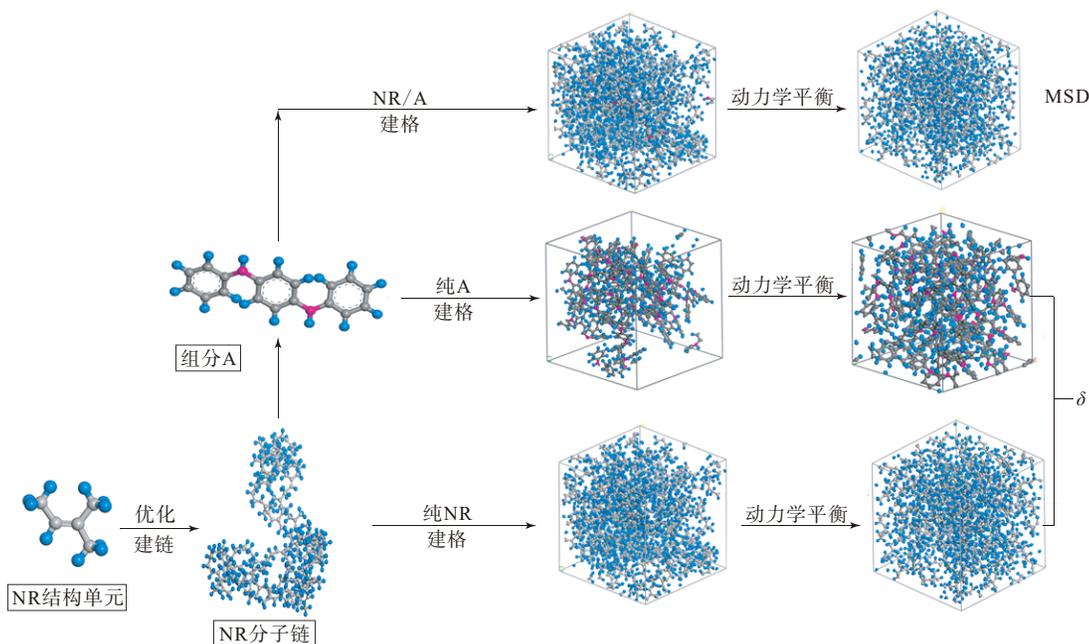


图6 NR与组分A分子动力学的周期性单元格构建过程

表1 各周期性单元格的组成

组 成	重复单元×分子链个数	防老剂个数
NR	50×4	0
组分A	0	30
组分B	0	30
组分C	0	30
NR和组分A	50×4	4
NR和组分B	50×4	4
NR和组分C	50×4	4

1.3 防老剂与橡胶的相容性

δ 是用于评价材料之间相容性的重要参数。防老剂与橡胶的相容性直接影响橡胶基体中防老剂的运动、分布和最大用量,从而影响防老剂在热氧老化过程中对橡胶的防护作用,特别是长效防护效果。

通过构建纯体系模型,可以计算得到298 K下NR与3种组分的 δ 值及差值($\Delta\delta$),如表2所示。

表2 NR与3种组分的 δ 值 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$

组 成	δ 实测值	δ 文献值	$\Delta\delta$
NR	16.300	17.00	—
组分A	22.609	—	6.309
组分B	22.183	—	5.883
组分C	21.244	—	4.944

一般认为,若两种材料M与N的 $\Delta\delta_{MN}$ ($\Delta\delta_{MN} = |\delta_M - \delta_N|$) $\leq 2.05 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$ 时,则材料M与N是相容的;若 $2.05 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5} < \Delta\delta_{MN} \leq 6.95 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$ 时,则材料M与N是部分相容的;若 $\Delta\delta_{MN} > 6.95 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$ 时,则材料M与N是不相容的。从表2可知,298 K下3种组分与NR的 $\Delta\delta$ 值均处于半相容范畴,表明3种组分与NR均为部分相容,但组分C与NR的 $\Delta\delta$ 值最小,相容性最好,表明组分C在NR中的用量可以更多,另外由于其分子运动较慢,迁出橡胶表面的速度较慢,可以较长时间地保持防护效果。

1.4 防老剂的迁移性

MSD可用于表示体系内某种粒子的位置随时间的变化规律。图7所示为利用MD法模拟得到的组分A、B和C在NR中在298 K下的MSD随时间的变化曲线。

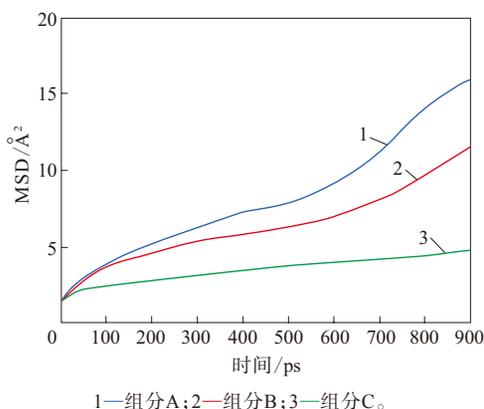


图7 组分A、B和C的MSD随时间的变化曲线

从图7可以看出,组分A分子运动最快,其次是组分B,组分C分子的移动缓慢,表明组分C在NR基体中的相容性好且不易喷霜,可以较长时间地保持防老化效果。

2 实验

为了验证计算机模拟结果,进行了实际的胎侧胶混炼试验,并观察硫化胶外观变化。

2.1 主要原材料

NR,SCR5,西双版纳中化橡胶有限公司提供;炭黑N326,卡博特(中国)投资有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,永华化学科技(江苏)有限公司产品;防老剂N3100的组分A、B和C,圣奥化学产品。

2.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 45,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂TBBS 0.8。

防老剂:编号1—4为组分A,用量分别为0.25,0.5,0.75和1份;编号5—8为组分B,用量分别为0.5,0.75,1和1.5份;编号9—12为组分C,用量分别为2,3,4和5份。防老剂各组分用量是根据前期试验经验来设计,目的是让各组分用量能够覆盖从喷霜到不喷霜的区间。

2.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械

设备有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;63TDF-DSM型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;UR-2010SD型硫化仪和UM-2050型门尼粘度仪,优肯科技股份有限公司产品。

2.4 混炼工艺

胶料分两段混炼,一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣60 s→小料→压压砣至75℃→炭黑→压压砣至100℃→提压砣,清扫→压压砣至300 s→提压砣,清扫→压压砣至140℃或400 s排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通5次→下片。

2.5 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 混炼胶性能

胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,随着组分A、B和C用量的增大,胶料的门尼焦烧时间逐渐缩短,转矩变化不大,硫化速度相当。说明3种组分对胶料的交联密度和门尼粘度影响不大,但有缩短焦烧时间的倾向,这可能是由于防老剂中的碱性物质所致。

3.2 硫化胶外观

将硫化后的胶片分别放在室内和室外进行天候老化试验,并定时观察,结果如图8和9所示。

从图8可以看出:随着防老剂用量的增大,喷出速度和喷出量都增大;随着停放时间的延长,喷出量也相应增大。但是3个组分的最小用量硫化胶均没有出现喷霜,说明在常温下NR中的组分A、B和C用量分别不超过0.25,0.5和2份,组分C与NR的相容性大于组分A和B,这与 δ 的计算结果一致。

从图9可以看出,室外放置试样的变化规律与室内放置试样类似,但是喷霜速度较快。这是由于室外温度较高,加速了防老剂分子的迁移运动。

通过试验可以看出,防老剂N3100的各组分由于分子结构不同及分子大小的差异,导致其在NR中的相容性和迁移性表现各异。相容性好的组

表3 胶料的硫化特性

项 目	组分A用量/份				组分B用量/份				组分C用量/份			
	0.25	0.5	0.75	1	0.5	0.75	1	1.5	2	3	4	5
门尼焦烧时间 (120 °C)/min												
t_5	43.87	41.12	40.58	39.93	41.77	41.93	40.27	39.75	38.05	38.88	36.55	34.50
t_{35}	54.23	50.78	49.45	48.45	50.42	50.38	48.47	47.57	45.80	46.23	43.73	41.07
硫化仪数据(145 °C)												
$F_L/(dN \cdot m)$	2.36	2.25	2.52	2.23	2.03	2.50	2.16	2.56	2.54	2.33	2.17	2.50
$F_{max}/(dN \cdot m)$	22.09	22.83	22.66	22.72	22.89	22.46	22.60	21.88	21.73	21.60	21.33	20.96
t_{10}/min	5.53	4.82	5.25	4.52	3.48	5.18	4.55	4.95	5.23	4.70	4.02	4.50
t_{90}/min	17.28	17.15	16.93	16.53	17.32	17.23	16.87	16.97	16.35	16.43	15.85	15.52

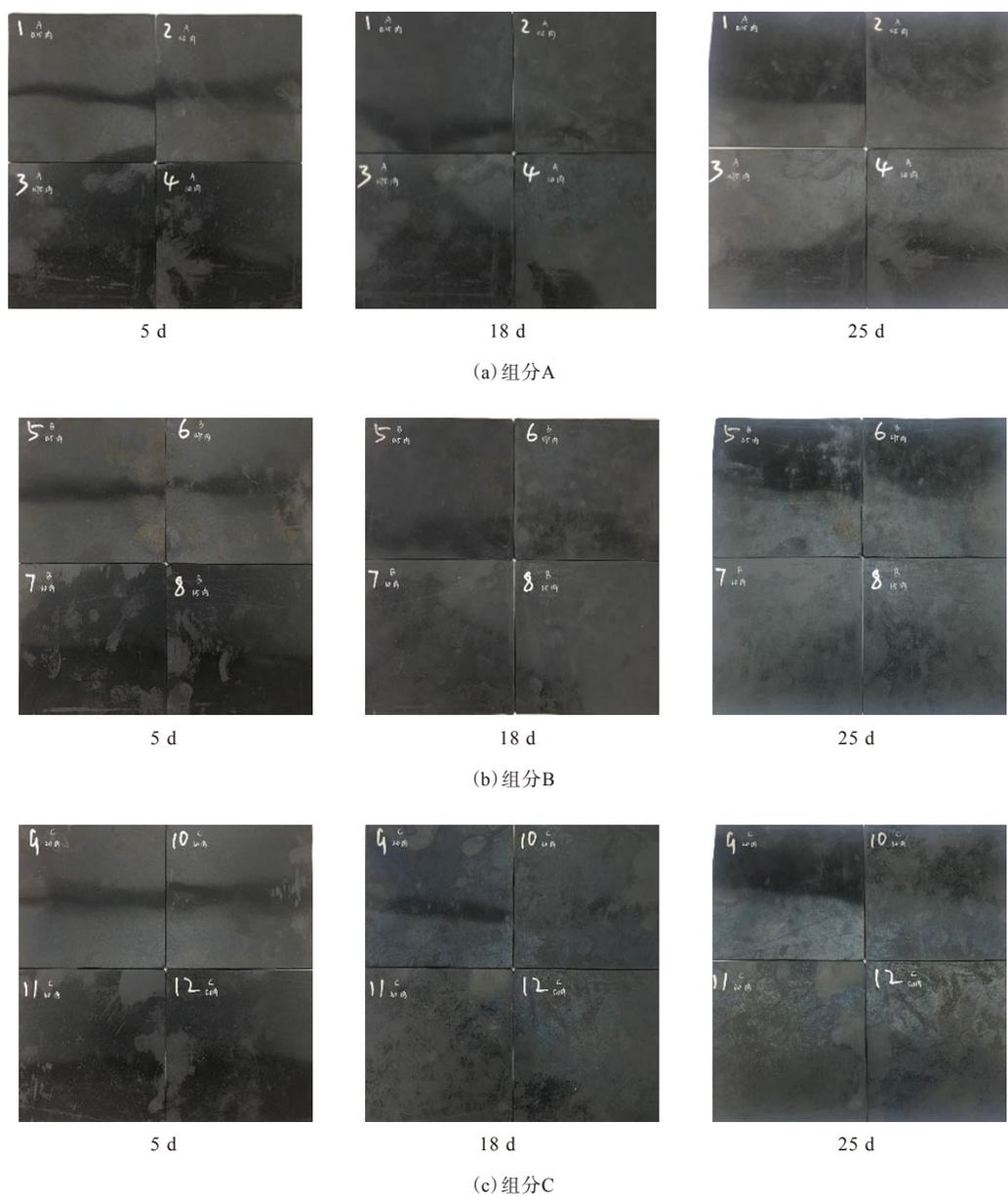


图8 室内放置硫化胶照片

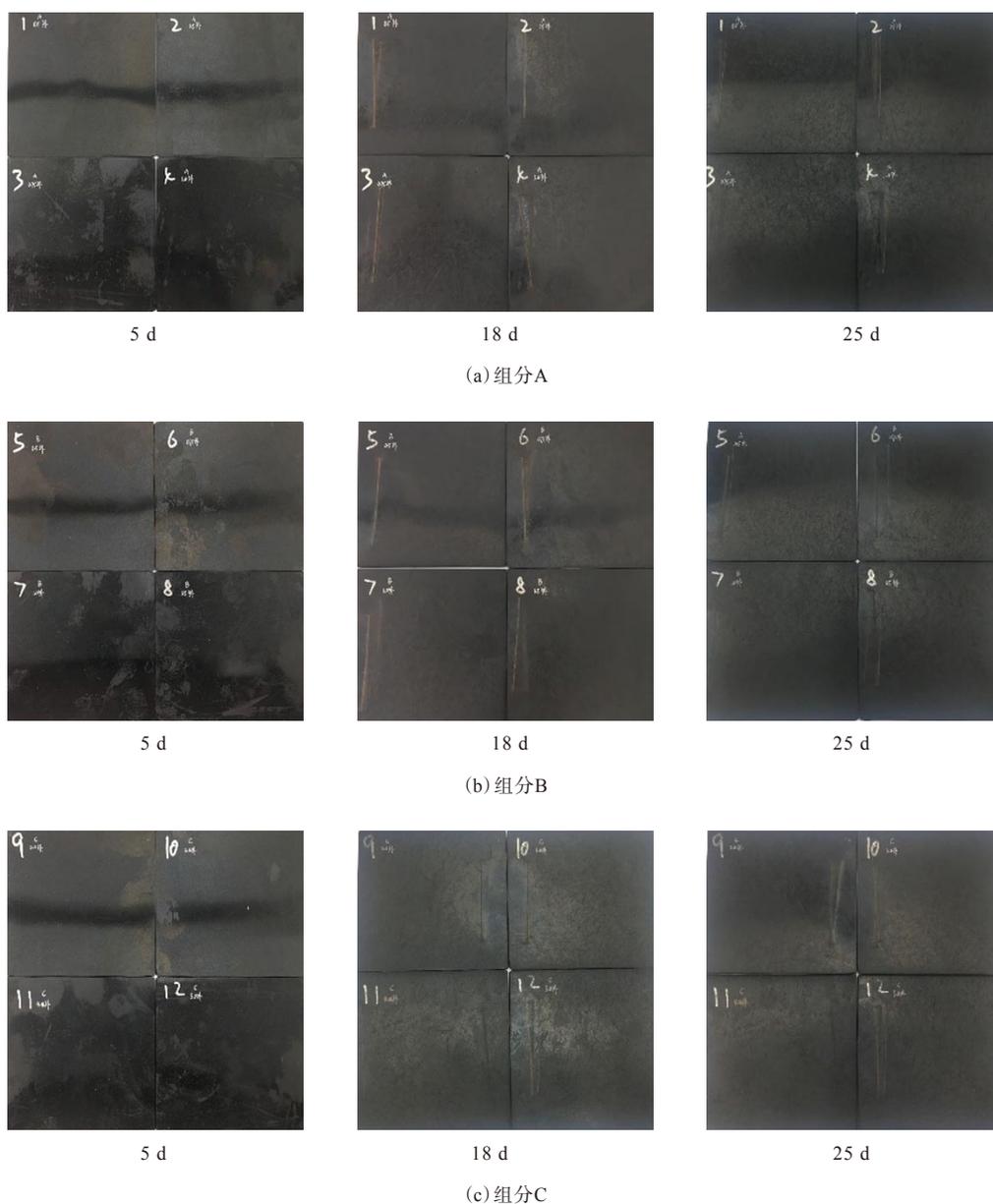


图9 室外放置硫化胶照片

分,用量可以增大,也可以更好地分散于NR中,而且减少了在胶料表面喷霜的可能性;迁移性方面,较小的分子迁移速度快,可以在NR表面快速地形形成保护层,而迁移速度稍慢的防老剂分子可以提供更好的长效性防护。因此由3种不同组分组成的防老剂N3100具有优异的早期和长效的综合耐老化性能。

与防老剂3100相比,防老剂N3100各组分可以单独合成后按比例混合,针对不同的需求进行特定的组合,突破了传统工艺产品各组分比例固定的局

限,特别是组分C在NR中的最大用量大幅增大,突破了防老剂3100/6PPD并用于胎侧胶时防老剂3100的用量不超过1份的限制。为胶料配方设计及改善橡胶制品外观质量提供了新的选择。

4 结论

(1)通过构建防老剂N3100分子结构模型和混合体系模型,计算防老剂N3100的3种组分在NR中的溶解度参数和MSD值,推导出3种组分在NR中的析出性优劣顺序为C,B,A。

(2) 通过防老剂N3100的3种组分在NR胶料中的不同用量试验,分析其析出性和对胶料外观颜色的影响,得出在常温下NR中的组分A,B和C不引起胶料喷霜的最大用量分别不超过0.25,0.5和2份。

(3) 防老剂N3100各组分在NR胶料中不喷霜的最大用量的增大及灵活组合,为轮胎胎侧胶配方设计及改善外观质量提供了新的选择。

参考文献:

[1] 侯永振. 橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用,

2007(1):18-21.

[2] 崔英,陶惠平,龚光碧,等. 复合型防老剂对树脂级低顺式聚丁二烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(7):783-787.

[3] 苍飞飞,董彩玉. 裂解气相色谱/质谱联用分析防老剂DTPD[J]. 橡胶科技,2014,12(5):45-47.

[4] 邢金国,郭湘云,阮晓敏,等. 二芳基对苯二胺类防老剂的制备及性能研究[J]. 橡胶科技,2017,15(9):25-29.

[5] 李强国,陈新,张卓,等. 实验与分子模拟法结合探究防老剂对天然橡胶热氧老化的防护机理[J]. 高分子材料科学与工程,2018,34(1):106-111,118.

[6] 朱达,郑婧. 分子模拟在化学工程中的应用与研究[J]. 现代职业教育,2018(2):183.

收稿日期:2018-11-10

Leachability of New Antioxidant N3100 in NR and Its Mechanism Study

LI Hui, GAO Yang, ZHANG Jin, GUO Xiangyun, TANG Zhimin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China)

Abstract: The molecular models of NR and component A, B and C of the antioxidant N3100 were established by molecular simulation technology, the solubility and mobility of those three components in NR compound were studied, and the leachability of antioxidant N3100 in the compound was analyzed. Various amount of each component was added into NR compound and the blooming of the compound was recorded. The results showed that, compared with antioxidant 3100, each component of antioxidant N3100 could be synthesized separately and its proportion could be adjusted, and the effective content was high. The maximum amounts of component A, B and C in NR compound were 0.25, 0.5 and 2 phr, respectively, without blooming at room temperature.

Key words: antioxidant; NR; leachability; molecular simulation; appearance; blooming

• 国内外动态 •

一种橡胶硫化成型模具 由苏州市海铂橡塑五金制品有限公司申请的专利(公开号 CN 107244017A, 公开日期 2017-10-13)“一种橡胶硫化成型模具”,涉及的硫化模具由上下模组成。其特征为:下模内部设有成型腔,成型腔一侧设有1块调节板,调节板内设有凹槽,凹槽两边的壁面上设有多个开口槽,上下模两侧均设有手柄,上模上设有与凹槽相配合的压块,压块上设有与开口槽相对应的半圆形造型腔,压块顶面上设有螺纹孔,螺纹孔上装有通过内六角螺栓固定连接的增减板,增减板上设有与螺纹孔相对应的通孔。该硫化模具在上模和下模合模后对产品进行加热硫化,通过控制合模压力,确保产品无毛边,提高了

产品的表面质量。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶乳化剂 由南通意特化工有限公司申请的专利(公开号 CN 107573521A, 公开日期 2018-01-12)“一种橡胶乳化剂”,涉及的橡胶乳化剂配方为:单乙醇胺 5~15,乙氧基化的油酸单乙醇酰胺 35~45,十二烷基苯磺酸钠 25~35,三乙醇胺 1~5,二甲苯 120~180,萘 50~80,联苯 90~110,磷酸 10~14,硝酸钙 10~20,茶皂素 1~3,氢氟酸 1~5,氟硅酸钠 2~6。该乳化剂具有增效乳化的效果,在强酸或者强碱介质中具有较高的稳定性,适用于橡胶制品。

(本刊编辑部 赵 敏)