

液体抗氧剂优配B7081L在钕系顺丁橡胶中的应用

陈华锋¹, 韩玉凤², 许浩¹, 尹芳芳²

(1. 浙江传化合成材料有限公司, 浙江 嘉兴 314201; 2. 天津利安隆新材料股份有限公司, 天津 300384)

摘要: 研究液体抗氧剂(简称抗氧剂)优配B7081L在钕系顺丁橡胶(NdBR)中的应用, 并与抗氧剂B7802, 1520和B7720进行对比。结果表明, 与采用其他3种抗氧剂的NdBR胶料相比, 采用抗氧剂优配B7081L的NdBR胶料表现出良好的门尼粘度稳定性和抗黄变性能, 热氧老化后的凝胶含量没有明显变化, 氧化诱导时间较长。

关键词: 液体抗氧剂; 钕系顺丁橡胶; 热氧老化性能; 门尼粘度; 氧化诱导时间

中图分类号: TQ314.24; TQ333.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)10-0753-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.10.0753



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

浙江传化合成材料有限公司钕系顺丁橡胶(NdBR)产品BR-9104采用自主研发的第2代钕系催化体系及相应聚合工艺制备。相比第1代钕系催化体系, 第2代钕系催化体系活性更高, 制得的产品相对分子质量分布更窄, 具有更好的物理性能^[1]。BR-9104自2017年3月柔性生产以来, 每年产量稳定。

与镍系顺丁橡胶(NiBR)相比, BR-9104的高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶分子链上含有大量的双键, 具有高度不饱和性, 极易在双键位置发生氧化反应, 致使分子链结构被破坏, 从而导致外观变黄, 门尼粘度和凝胶含量增大。钕系催化剂是非常强的有机碱, NdBR中抗氧化剂的酚羟基和酯基等化学基团在碱性环境下是否还能保持很高的防护效果和是否会与残留的活性种发生化学反应而最终导致抗氧化剂含量降低(影响产品颜色), 这一系列问题都需要进一步的试验验证。

本工作考察了液体抗氧剂(简称抗氧剂)优配B7081L在NdBR中的应用效果, 并与其他几种抗氧剂进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR胶乳, 牌号BR-9104, 干胶质量分数为

作者简介: 陈华锋(1982—), 男, 江苏常州人, 浙江传化合成材料有限公司工程师, 学士, 主要从事合成橡胶的生产和技术开发工作。

E-mail: chf_1590@163.com

0.18, 浙江传化合成材料有限公司产品; 抗氧剂优配B7081L, 天津利安隆新材料股份有限公司产品; 抗氧剂B7802, 1520和B7720, 市售品。

1.2 主要设备和仪器

R-30型高速搅拌机, 德国弗鲁克公司产品; GT-7017-L型热老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; LRMR-S-150/O型两辊开炼机, 北京莱伯泰科仪器股份有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 湖州顺力橡胶机械有限公司产品; MV-2000型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 3343型万能拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品。

1.3 试样制备

在NdBR胶乳中加入占干胶质量分数0.003的抗氧剂, 用高速搅拌机搅拌至抗氧剂在胶液中均匀分散, 热水析凝聚脱除溶剂, 凝聚物破碎成颗粒后在60℃真空干燥箱中干燥, 再在辊温为35℃的开炼机上制成均匀的NdBR胶块。采用抗氧剂优配B7081L, B7802, 1520和B7720制得的NdBR分别记为NdBR-1, NdBR-2, NdBR-3和NdBR-4。

NdBR胶料按照GB/T 8660—2018《溶液聚合型丁二烯橡胶(BR)评价方法》中的“C2开炼机法”进行混炼, 胶料配方为NdBR 100, 8[#]参比炭黑 60, 硬脂酸 2, 氧化锌 3, 填充油 15, 硫黄

1.5, 促进剂TBBS 0.9。

NdBR胶料采用平板硫化机硫化, 硫化条件为(145±0.5)℃×35 min。

1.4 测试分析

1.4.1 物理性能

采用门尼粘度仪和万能拉力试验机,按照GB/T 8659—2018《丁二烯橡胶(BR)9000》进行NdBR的物理性能测试。

1.4.2 耐热氧老化性能

采用热氧老化箱按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行NdBR的热氧老化试验,老化时间0~144 h,老化温度 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。肉眼观察胶块外观颜色变化;用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》测试试样门尼粘度随老化时间的变化情况。

1.4.3 氧化诱导时间

称取15 mg NdBR胶料,室温下向试样及参比样坩埚中以 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速持续通入氮气5 min后以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 140°C ,恒温3 min后立即将氮气切换为氧气,继续恒温至放热显著变化点出现后至少2 min。氧气切换点记为试验零点。

1.4.4 凝胶含量

以甲苯为溶剂,采用筛网法,通过NdBR胶料在甲苯中浸泡24 h后残留在筛网上的胶量来计算试样凝胶含量。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化机理

NdBR在生产、加工、贮存、运输和应用过程中会与空气接触,在一定温度下会与空气中的氧发生反应而降解,这种降解称为橡胶的热氧老化。J. L. Bolland等^[2]对橡胶的热氧降解作了全面和深入的研究。橡胶的热氧老化吸氧曲线如图1所示。

从图1可以看出,反应初期AB段近似水平直线,BC段曲线斜率显著上升,CD段又趋于平稳。纯橡胶的热氧老化吸氧曲线从A点开始,若橡胶中加有助剂,吸氧曲线才有OA段。AB段是橡胶氧化的诱导期,BC段显示热氧老化是一个自动氧化过程,氧化速率急剧加快,直至达到最大值,CD段显示氧化趋于停止。

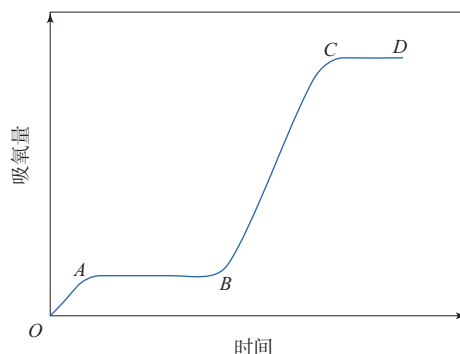


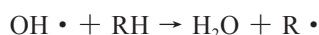
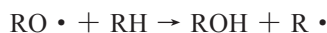
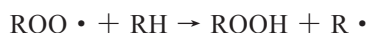
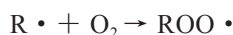
图1 橡胶热氧老化吸氧曲线

自动氧化反应是橡胶热氧老化的主要特征,是按典型的链式自由基机理进行、具有自动催化特征的热氧化反应。橡胶的自动氧化过程如下(R为烃基):

(1) 链引发



(2) 链增长



(3) 链终止



橡胶的热氧老化循环如图2所示,其表示了自动氧化过程。

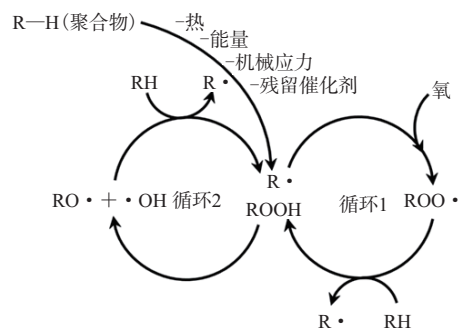


图2 橡胶的热氧老化循环示意

从图2可以看出,循环1是ROOH的累积过程,此过程自由基的浓度上升很慢,耗氧量也不高,对应图1中的AB段。循环2是加速老化过程,ROOH

分解后自由基的浓度上升,耗氧量也随之升高,对应图1中的BC段。在循环2的反应过程中,R·的浓度越来越高,反应速度也相应越来越快,形成了自动氧化反应。

2.2 NdBR胶料性能

2.2.1 物理性能

对添加抗氧剂优配B7081L,B7802,1520和B7720的4种NdBR胶料的物理性能进行测试,结果

如表1所示。
从表1可以看出,4种NdBR胶料的物理性能均符合优级品质量标准。

2.2.2 耐热氧老化性能

添加抗氧剂优配B7081L,B7802,1520和B7720的4种NdBR胶料的耐热氧老化性能如表2所示,其中门尼粘度变化趋势如图3所示,老化前后照片如图4所示。

表1 4种NdBR胶料的物理性能

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-3	NdBR-4	优级品指标
门尼粘度[ML(1+4)100℃]					
生胶	44.2	44.8	44.6	44.5	41~49
混炼胶	62.1	63.3	62.6	63.5	≤65
300%定伸应力/MPa	11.1	10.7	10.8	10.8	8.8~11.5
拉伸强度/MPa	17.9	17.1	17.4	17.8	≥15.0
拉断伸长率/%	427	421	423	425	≥385

表2 4种NdBR胶料的耐热氧老化性能

老化时间/h	NdBR-1		NdBR-2		NdBR-3		NdBR-4	
	门尼粘度	外观	门尼粘度	外观	门尼粘度	外观	门尼粘度	外观
0	44.2	正常	44.8	正常	44.6	正常	44.5	正常
24	44.2	正常	44.6	正常	44.1	正常	44.3	正常
48	44.1	正常	43.7	正常	43.5	正常	43.8	正常
72	43.3	正常	42.8	正常	43.0	正常	44.2	正常
96	43.4	正常	43.5	正常	43.5	正常	44.9	正常
120	43.7	正常	44.1	正常	44.5	正常	45.3	黄点
144	43.8	正常	44.2	正常	45.7	黄点	46.1	黄点

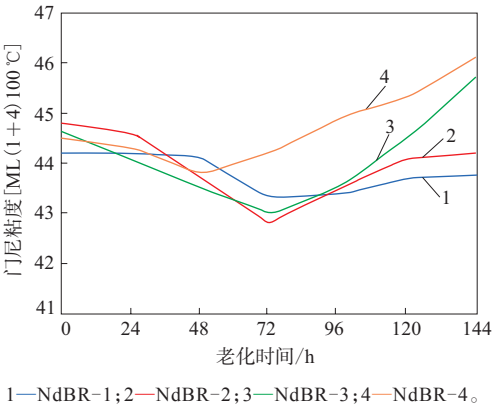
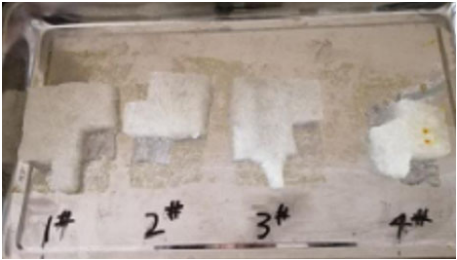


图3 4种NdBR胶料的门尼粘度变化趋势

从表2、图3和4可以看出,NdBR-1和NdBR-2胶料在热氧老化144 h的过程中门尼粘度基本稳定,外观无明显变化,没有明显的黄变发生;NdBR-3和NdBR-4胶料在热氧老化72 h后门尼粘度均呈现明显的上升趋势,胶料外观也出现不同程度的黄色斑点。



(a) 老化前



(b) 老化120 h后

图4 4种NdBR胶料老化前后的照片

2.2.3 氧化诱导时间

由切线分析法得到添加抗氧剂优配B7081L, B7802, 1520和B7720的4种NdBR胶料的氧化诱导时间,结果如图5所示。

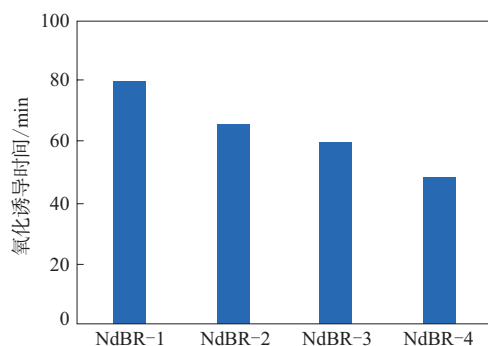


图5 4种NdBR胶料的氧化诱导时间

从图5可以看出,NdBR-1胶料的氧化诱导时间明显长于其他3种NdBR胶料,表明NdBR-1的抗氧化性能优异。

2.2.4 凝胶含量

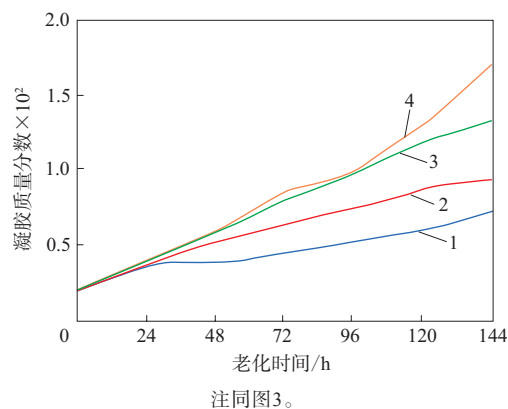
老化时间对添加抗氧剂优配B7081L, B7802, 1520和B7720的4种NdBR胶料凝胶质量分数的影响如图6所示。

从图6可以看出,与NdBR-2, NdBR-3和NdBR-4胶料相比,NdBR-1胶料在凝胶含量较小,且稳定性更有优势,凝胶含量增大不明显,整体凝胶含量较稳定。

3 结论

在相同试验条件下,抗氧剂优配B7081L用于BR-9104时比其他3种抗氧剂表现出更好的防护效果。

(1) 加入抗氧剂优配B7081L的NdBR-1胶料



注同图3。

图6 4种NdBR胶料的凝胶质量分数

在100 °C × 144 h热氧老化过程中门尼粘度较加入其他3种抗氧剂的NdBR胶料更为稳定,而且外观无明显变化。

(2) 加入抗氧剂优配B7081L的NdBR-1胶料的氧化诱导时间明显长于加入其他3种抗氧剂的NdBR胶料,表明加入抗氧剂优配B7081的NdBR抗氧化性能优异。

(3) 加入抗氧剂优配B7081L的NdBR-1胶料的凝胶含量较加入其他3种抗氧剂的NdBR胶料小,凝聚增长速度最慢。

综上所述,抗氧剂优配B7081L更适合用于NdBR的工业化生产。

参考文献:

- [1] 张铁柱,张志强,周志峰. 稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (6): 439-442.
- [2] Bolland J L, Gee Geoffrey. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. II. The Kinetics of Oxidation of Unconjugatedolefins[J]. Transactions of the Faraday Society, 1946, 42: 236-243.

收稿日期: 2020-09-23

Application of Liquid Antioxidant B7081L in NdBR

CHEN Huafeng¹, HAN Yufeng², XU Hao¹, YIN Fangfang²

(1. Zhejiang Transfar Synthetic Material Co., Ltd, Jiaxing 314201, China; 2. Rianlon Corporation, Tianjin 300384, China)

Abstract: The application of liquid antioxidant (antioxidant for short) B70811 in neodymium butadiene rubber (NdBR) was studied, and compared with antioxidant B7802, 1520 and B7720. The results showed that, compared with the compound of NdBR with three other antioxidants, the compound of NdBR with antioxidant B7081L exhibited good Mooney viscosity stability and yellowing resistance, the gel content after

thermal oxidative aging did not change significantly, and the oxidation induction time was longer.

Key words: liquid antioxidant; NdBR; thermal oxidative aging performance; Mooney viscosity; oxidation induction time

一种改善耐老化性能的胎体用橡胶组合物

由北京橡胶工业研究设计院有限公司申请的专利(公布号 CN 110746660A, 公布日期 2020-02-04)“一种改善耐老化性能的胎体用橡胶组合物”, 涉及的胎体用橡胶组合物配方为: 天然橡胶 80~90, 高乙烯基聚丁二烯橡胶 10~20, 高分散性白炭黑 8~15, 炭黑N326 35~50, 氧化锌 3~8, 硬脂酸 1~4, 环保芳烃油(TDAE)

3~10, 防老剂4020 1~2.5, 防老剂RD 1~2.5, 增粘体系 4~7, 不溶性硫黄IS7020 3~5, 促进剂DZ 1~3。该胎体用橡胶组合物具有较高的H抽出力、良好的耐老化性能和较低的生热性。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种三芯耐高温抗拉橡胶护套

由江苏泰祥电线电缆有限公司申请的专利(公布号 CN 110767363A, 公布日期 2020-02-07)“一种三芯耐高温抗拉橡胶护套”, 涉及的三芯耐高温抗拉橡胶护套的内芯层内部中央设有若干个线芯槽, 同时其内部设有若干个抗拉加强芯, 抗拉加强芯位于线芯槽的一侧; 内芯层外侧设有隔热层; 隔热层外部设有耐磨层。该三芯耐高温抗拉橡胶护套结构合理, 可以提高电缆的抗拉性能和耐高温性能, 在线芯槽内壁上增加弹性层即可对线芯进行紧固。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种回收橡胶颗粒的多层熔融炉

由安徽省含山县锦华氧化锌厂申请的专利(公布号 CN 110789028A, 公布日期 2020-02-14)“一种回收橡胶颗粒的多层熔融炉”, 涉及的多层熔融炉的熔炉本体底设有高温加热板, 熔炉本体自下而上设有细孔筛网、中孔筛网和大孔筛网, 筛网夹层设有中温加热棒; 高温加热板与细孔筛网之间设有溢流挤出管, 溢流挤出管正下方设有冷却槽; 熔炉本

体顶设加料斗和加压管, 加压管连接泵机和氮气罐。该发明将过滤预热与熔融相结合, 将橡胶颗粒按照粒径大小依次进行预热和加热熔融, 较大的粒径进行多次中温预热, 提高大颗粒胶粒的熔融效率, 避免大颗粒胶粒还未熔融就被挤出熔炉本体外。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种防静电橡胶

由常州万泉新材料科技有限公司申请的专利(公布号 CN 110791078A, 公布日期 2020-02-14)“一种防静电橡胶”, 涉及的防静电橡胶配方为: 天然橡胶 30~50, 氯醇橡胶 50~100, 聚氨酯橡胶 80~100, 高聚乙烯 10~20, 炉法炭黑 2~4, 纳米陶土 5~10, 抗静电剂 3~5, 氧化锌 3~5, 氧化镁 4~6, 氧化钙 3~5, 防老剂 1~2, 丙三醇 2~4, 二乙基二硫代氨基甲酸酯 1~4, 促进剂 1~2, 硫化剂 2~4。该橡胶具有良好的防静电性能, 能够保证在高转速下不产生静电。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种高电磁屏蔽橡胶组合物及其制备方法

由中国航空制造技术研究院申请的专利(公布号 CN 110804313A, 公布日期 2020-02-18)“一种高电磁屏蔽橡胶组合物及其制备方法”, 涉及的高电磁屏蔽橡胶组合物配方为: 硅橡胶 100, 白炭黑 1~30, 无机晶须 1~10, 导电填料 0.01~200, 增塑剂 1~40, 硫化助剂 0.1~5, 硫化剂 0.6~1.4。硫化助剂为三烯丙基异三聚氰酸酯、铂催化剂、4,4'-二硫化二吗啉、二硫化四甲基秋兰姆、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺中的1种或几种; 硫化剂为含氢硅油、2,4-二氯过氧苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷和过氧化二异丙苯中1种或几种。该高电磁屏蔽橡胶组合物硬度较低、力学性能良好。

(本刊编辑部 赵 敏)