

原材料·配方

防老剂L60对天然橡胶胶料耐老化性能的影响

孙帆, 吴明生*

(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: 研究防老剂L60(主要成分源于木质素)在天然橡胶(NR)中的应用, 并与防老剂264、防老剂2246、防老剂445和防老剂4020进行对比。结果表明: 防老剂L60会降低胶料的硫化速度; 防老剂L60硫化胶的耐热空气老化性能较好, 耐臭氧老化性能与防老剂264硫化胶相当; 防老剂L60对NR硫化胶的热分解温度影响较小。

关键词: 防老剂; 天然橡胶; 耐热空气老化性能; 耐臭氧老化性能; 热分解温度

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)09-0687-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0687



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂是橡胶工业中重要的助剂品种, 可以改善胶料的性能, 延长橡胶制品的使用寿命^[1]。随着橡胶工业向着绿色化、环保化的方向发展, 环保型橡胶助剂具有更好的应用前景^[2-4]。木质素是一种天然的有机高分子化合物^[5], 其结构中含有大量的芳香基、甲氧基、醚键、酚羟基等官能团, 并具有良好的阻燃特性和热稳定性^[6-8]。木质素的这些特性为将其处理后作为防老剂应用提供了可能。防老剂L60由造纸厂的副产物桉木废渣经特殊处理后制备而成, 其主要成分源于木质素, 具有可再生、天然环保的特点。本工作研究防老剂L60在天然橡胶(NR)中的应用, 并与防老剂264、防老剂2246、防老剂445和防老剂4020进行对比。

1 实验

1.1 原材料

NR, SCR5, 海南橡胶金才橡胶加工公司产品; 防老剂L60, 宁波艾克姆新材料有限公司产品; 氧化锌、硬脂酸、防老剂264、防老剂2246、防老剂445、防老剂4020、硫黄和促进剂MBTS, 市售品。

1.2 试验配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂(变品种) 2, 硫黄 2.5, 促进剂MBTS 1。

1.3 主要设备和仪器

M-3L型剪切型密炼机和K2-6型开炼机, 佰弘机械有限公司产品; XLB-D400×400型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; VERTEX70型傅里叶红外光谱(FTIR)仪, 德国布鲁克公司产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; UR-2030型发泡硫化仪, 优肯科技股份有限公司产品; AI-7000M型万能电子拉力试验机、GT-7017-EM1型热空气老化试验箱和OZ-0500AC型臭氧老化箱, 高铁检测仪器有限公司产品; SMZ1500型体式显微镜, 尼康仪器(上海)有限公司产品; TG209F1型热重(TG)分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 混炼胶。胶料先在密炼机中混炼, 混炼工艺为: 生胶(1 min)→氧化锌(2 min)→硬脂酸(2 min)→硫黄和促进剂(3 min), 排胶后在开炼机

基金项目: 青岛科技大学横向科研项目

作者简介: 孙帆(1995—), 男, 山东临沂人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶助剂复配及应用研究。

***通信联系人** (wumsh@qust.edu.cn)

引用本文: 孙帆, 吴明生. 防老剂L60对天然橡胶胶料耐老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 687-692.

Citation: SUN Fan, WU Mingsheng. Influence of antioxidant L60 on aging resistance of NR compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 687-692.

上打三角包6次,辊距调为2 mm下片,胶料停放24 h。一段混炼胶在开炼机上返炼后加入防老剂,打三角包6次,排胶下片,胶料停放24 h。

(2)硫化胶。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1)FTIR分析:采用全反射法,扫描波数范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2)硫化特性:按GB/T 16584—1996测试,温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)物理性能:硬度按GB/T 531.1—2008测试,拉伸性能按GB/T 528—2009测试。

(4)热空气老化试验:按GB/T 3512—2001进行,老化条件分别为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$, $125\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 。

(5)臭氧老化试验:按GB/T 7762—2014进行,试样尺寸为 $140\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,静态拉伸率为20%,温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为72 h,臭氧质量分数为 50.0×10^{-8} 。

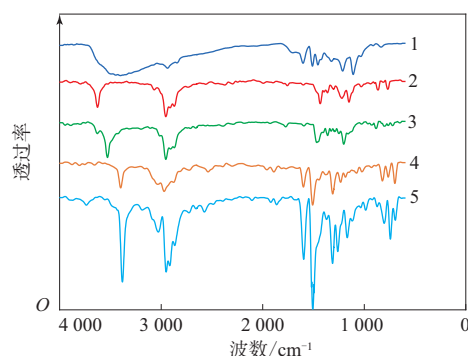
(6)TG分析:氮气氛围,温度为室温 $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

5种防老剂的FTIR谱如图1所示。

由图1可见:防老剂264、防老剂2246、防老剂445和防老剂4020的特征峰比较规整,防老剂L60的特征峰较为混乱,这是由于防老剂L60是从木质素中提取的,其主要成分为芳香族聚合物;防老剂L60在 800 cm^{-1} 左右出现特征峰,表明含有苯环结



1—防老剂L60;2—防老剂264;3—防老剂2246;
4—防老剂445;5—防老剂4020。

图1 5种防老剂的FTIR谱

Fig.1 FTIR spectra of five antioxidants

构;对比防老剂264和防老剂2246,防老剂L60在 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右出现比较宽的特征峰,表明防老剂L60中可能存在酚羟基结构,说明其可能具有酚类防老剂的防护特性。

2.2 硫化特性

不同防老剂胶料的硫化特性如表1所示。

由表1可以看出,防老剂L60胶料的 t_{90} 最长,CRI最小,这与文献[9]中木质素会降低胶料硫化速度的报道相一致。

防老剂L60胶料的SEM照片如图2所示。

从图2可以看出,防老剂L60的微观结构为疏松的微球状聚集体。这种疏松的结构极易吸附促进剂等小分子物质^[10],从而降低胶料的硫化速度。

不同防老剂胶料的硫化曲线如图3所示。

由图3可知,添加防老剂的胶料 $F_{\max}$ 小于未添加防老剂的胶料。由于胺类和酚类防老剂作为自由基终止型防老剂,在硫化过程中会与硫化反应

表1 不同防老剂胶料的硫化特性

Tab.1 Vulcanization characteristics of compounds with different antioxidants

项 目	空白	防老剂				
		L60	264	2246	445	4020
t_{s1}/min	6.10	6.35	7.18	5.85	6.82	5.07
t_{10}/min	5.32	5.52	6.23	5.05	5.85	4.40
t_{90}/min	9.83	10.72	10.65	9.28	10.12	7.57
$\text{CRI}^{(1)}/\text{min}^{-1}$	22.17	19.23	22.62	23.64	23.42	31.55
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.60	2.30	2.34	2.62	2.41	2.73
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.07	6.91	6.27	6.55	6.19	6.93
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.47	4.61	3.93	3.93	3.78	4.20

注:1)硫化速度指数 $[100/(t_{90}-t_{10})]$ 。

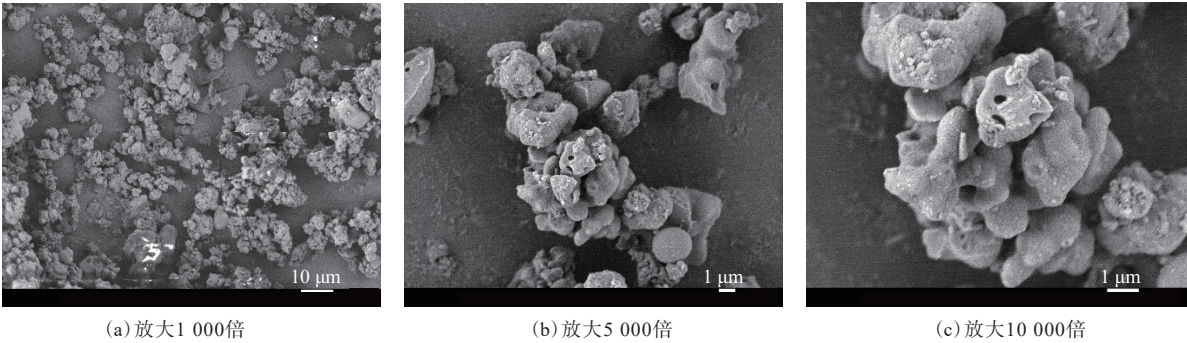


图2 防老剂L60胶料的SEM照片
Fig.2 SEM photos of compound with antioxidant L60

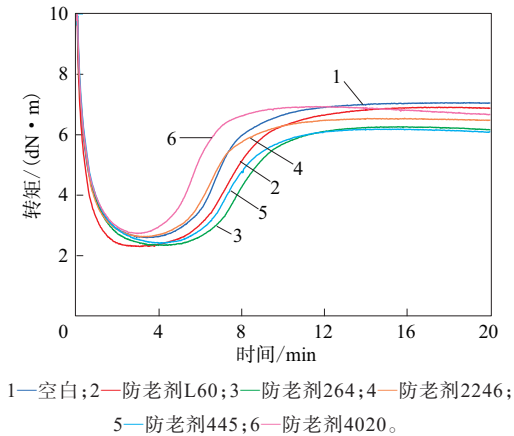


图3 不同防老剂胶料的硫化曲线
Fig.3 Vulcanization curves of compounds with different antioxidants

中产生的自由基发生反应并消耗部分自由基,从而导致胶料的硫化程度有所降低,最终使得胶料的 $F_{\max}$ 减小^[11]。

2.3 物理性能

不同防老剂硫化胶的物理性能如表2所示。
从表2可以看出,几种硫化胶的邵尔A型硬度基本相当,未添加防老剂的硫化胶拉伸强度和拉断伸长率明显大于添加防老剂的硫化胶。分析认为,在混炼过程中,防老剂是在开炼机上添加的,这样保证了各种胶料相同的炼胶工艺,但为使防老剂分散均匀,添加防老剂的胶料在开炼机上的过辊时间与未添加防老剂的胶料略有差异,这对硫化胶的力学性能有一定影响。

70 ℃×72 h热空气老化后,几种硫化胶的拉

表2 不同防老剂硫化胶的物理性能
Tab.2 Physical properties of vulcanizates with different antioxidants

项 目	空白	防老剂				
		L60	264	2246	445	4020
邵尔A型硬度/度	34	33	33	33	33	34
100%定伸应力/MPa	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
300%定伸应力/MPa	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.5
拉伸强度/MPa	19.8	16.1	18.1	17.3	17.2	18.6
拉断伸长率/%	830	801	814	752	785	753
70 ℃×72 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+2	+3	+3	+2	+3	+5
拉伸强度变化率/%	+2.6	+37.9	+20.9	+8.2	+29.0	+28.5
拉断伸长率变化率/%	-17.5	-10.8	-17.2	-12.0	-11.9	-12.9
100 ℃×72 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+6	+6	+8	+0	+9	+9
拉伸强度变化率/%	-90.8	-24.4	-80.4	-87.3	-9.5	-17.6
拉断伸长率变化率/%	-75.3	-35.4	-60.1	-57.1	-32.1	-29.4
125 ℃×24 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	-11	-10	-8	+0	+0	+7
拉伸强度变化率/%	-95.8	-94.8	-95.5	-93.3	-91.8	-90.6
拉断伸长率变化率/%	-76.9	-77.3	-77.5	-78.2	-75.8	-77.8

伸强度有所增大,其中防老剂L60硫化胶的拉伸强度增幅最大。在此条件下,NR胶料的主要老化形式为橡胶分子链进一步交联^[12],这使得几种硫化胶的邵尔A型硬度增大,拉伸强度有所增大,拉断伸长率有所减小。防老剂L60的防护效果与防老剂445和防老剂4020相当。

100 °C×72 h热空气老化后,几种硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率明显减小。相较于未添加防老剂的硫化胶,添加防老剂的硫化胶的耐热氧老化性能较好,其中防老剂L60、防老剂445和防老剂4020的防护效果相对更好。

125 °C×24 h热空气老化后,几种硫化胶的拉伸强度下降率均在90%以上,拉断伸长率下降率在75%左右。NR胶料的短期使用温度上限范围为100~110 °C,125 °C超过了其上限使用温度,胶料在此温度下变软发粘,橡胶分子主链中化学键断裂^[13],因而硫化胶的拉伸性能大幅下降。防老剂4020和防老剂445仍具有一定的防护效果。

2.4 耐臭氧老化性能

不同防老剂硫化胶臭氧老化后的表面形态如图4所示。

从图4可以看出:臭氧老化后,未添加防老剂的硫化胶不仅表面出现密集的细小裂纹,而且深层存在大量裂纹;防老剂L60硫化胶表面和深层的裂纹均较少;防老剂264硫化胶的形态与防老剂L60硫化胶相近;防老剂2246硫化胶表面仅有少量细小裂纹,但深层存在大量裂纹;防老剂445硫化胶表面裂纹较少,且深层仅有几条裂纹;由于对苯二胺类物质在NR胶料中容易迁出^[14],防老剂4020硫化胶表面呈褐色,用酒精擦拭掉迁出物后可以看到表面仅存在较大尺寸的浅层裂纹,无较小尺寸的裂纹。综上所述,防老剂4020和防老剂445对臭氧老化的防护效果较好,防老剂L60和防老剂264次之,防老剂2246最差。

2.5 TG分析

不同防老剂硫化胶的热分解温度如表3所示, T_d 为起始热分解温度, T_5 , T_{10} , T_{30} 和 T_{50} 分别为质量损失5%,10%,30%和50%时的热分解温度^[15]。

由表3可以看出,防老剂4020可以明显提升硫化胶的起始热分解温度,其他4种防老剂对硫化胶的起始热分解温度影响较小。防老剂L60对硫化胶热分解温度的影响与防老剂264和防老剂2246

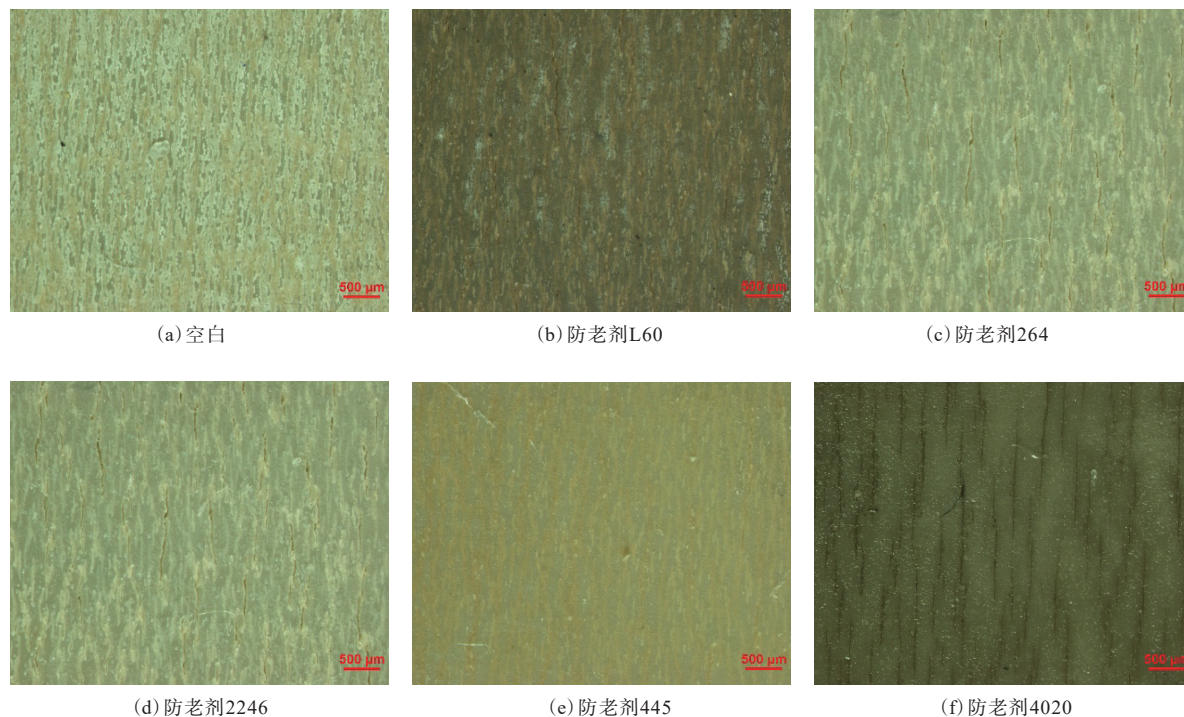


图4 不同防老剂硫化胶臭氧老化后的表面形态

Fig. 4 Surface morphologies of vulcanizates with different antioxidants after ozone aging

表3 不同防老剂硫化胶的热分解温度
Tab. 3 Thermal decomposition temperatures of vulcanizates with different antioxidants °C

项 目	空白	防老剂				
		L60	264	2246	445	4020
T_d	352.8	352.0	353.1	351.3	349.4	381.2
T_5	326.0	312.2	310.8	317.0	320.7	313.3
T_{10}	348.3	345.2	344.7	344.7	343.8	343.5
T_{30}	373.8	373.8	373.5	373.3	370.3	373.0
T_{50}	389.2	389.7	389.0	389.3	385.3	388.7

相当,而三者对硫化胶热分解温度的影响均较小。

3 结 论

防老剂L60会降低NR胶料的硫化速度;防老剂L60硫化胶的耐热空气老化性能较好,耐臭氧老化性能与防老剂264硫化胶相当;防老剂L60对NR硫化胶的热分解温度影响较小。

参考文献:

[1] 程正载,周雪,龚凯,等. 几类常用防老剂的合成路线及工业应用[J]. 塑料助剂,2014(6):7-11.
CHENG Z Z, ZHOU X, GONG K, et al. Synthesis route and industrial application of some common antioxidants[J]. Plastic Additives,2014(6):7-11.

[2] 曹圣平,梁诚. 着力构建三大体系助力行业健康发展——我国橡胶助剂行业发展对策[J]. 橡胶科技,2019,17(12):665-669.
CAO S P, LIANG C. Focus on building three systems to promote the healthy development——Development strategy of China's rubber additive industry[J]. Rubber Science and Technology,2019,17(12):665-669.

[3] 赵菲,黄琪伟,高洪娜,等. 绿色轮胎原材料研究进展[J]. 科学通报,2016,61(31):3348-3358.
ZHAO F, HUANG Q W, GAO H N, et al. Development of raw materials for green tire[J]. Chinese Science Bulletin,2016,61(31):3348-3358.

[4] 中国橡胶工业协会轮胎分会秘书处. 我国轮胎工业的现状和绿色化发展[J]. 橡胶科技,2016,14(10):5-10.
Tire Branch Secretariat of China Rubber Industry Association. Current status and green development of China tire industry[J]. Rubber Science and Technology,2016,14(10):5-10.

[5] 赫舜姗,孙雨彤,张艳秋,等. 木质素填充改性SBS弹性体的性能[J]. 化工进展,2017,36(2):647-651.
HE S S, SUN Y T, ZHANG Y Q, et al. Properties of styrene-butadiene-styrene block copolymer elastomer filled and modified by lignin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(2):647-651.

[6] 李惠文,苗长林,吕鹏梅,等. 桉木木质素提取及环氧树脂的合成表征[J]. 纤维素科学与技术,2019,27(4):46-51.
LI H W, MIAO C L, LYU P M, et al. Extract of eucalyptus lignin

and synthesis and characterization of lignin-epoxy resin[J]. Journal of Cellulose Science and Technology,2019,27(4):46-51.

[7] 殷怡琳,邸明伟. 木质素/聚烯烃复合材料界面增容的研究进展[J]. 化工进展,2020,39(8):3135-3145.
YIN Y L, DI M W. Research progress on the interfacial compatibilizing of lignin/polyolefin composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2020,39(8):3135-3145.

[8] 朱时祥,徐新建,李明,等. 木质素/无机填料复合补强橡胶的研究进展[J]. 生物加工过程,2020,18(5):612-618.
ZHU S X, XU X J, LI M, et al. Advance in reinforcing rubber with lignin/inorganic fillers[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering,2020,18(5):612-618.

[9] 刘树生,程贤胜. 酶解木质素在SBR胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(12):734-736.
LIU S S, CHENG X S. Application of enzymatic hydrolysis lignin in SBR compound[J]. China Rubber Industry,2010,57(12):734-736.

[10] 张翠美,崔雪静,孙艳妮,等. 碱木质素填充天然橡胶的特性研究[J]. 生物质化学工程,2017,51(3):33-40.
ZHANG C M, CUI X J, SUN Y N, et al. Characteristic of alkali lignin filling natural rubber[J]. Biomass Chemical Engineering,2017,51(3):33-40.

[11] 张作鑫,邓涛. 防老剂种类对EPDM/FKM共混胶耐老化性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(s2):69-71,75.
ZHANG Z X, DENG T. Types of anti-aging agent on the aging resistance of EPDM/FKM blend[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition),2017,38(s2):69-71,75.

[12] 肖琰,魏伯荣. 天然橡胶硫化胶的热氧老化性能研究[J]. 合成材料老化与应用,2006,35(2):21-23,54.
XIAO Y, WEI B R. Analyzing thermo-oxidation aging of NR vulcanizate by using thermal analysis and PGC-MS[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2006,35(2):21-23,54.

[13] 张福全,陈美,王永周,等. 天然橡胶的老化特征及防护技术[J]. 特种橡胶制品,2011,32(3):57-60.
ZHANG F Q, CHEN M, WANG Y Z, et al. Aging characteristics of NR and inhibiting technology[J]. Special Purpose Rubber Products,2011,32(3):57-60.

[14] 李辉,高杨,张进,等. 新型防老剂N3100在天然橡胶中的析出性及其机理研究[J]. 橡胶工业,2019,66(4):249-255.
LI H, GAO Y, ZHANG J, et al. Leachability of new antioxidant N3100 in NR and its mechanism study[J]. China Rubber Industry,

2019,66(4):249-255.

[15] 杨茜,方庆红,王娜,等.氧化铈对双组分室温硫化硅橡胶耐热性能的影响[J].合成橡胶工业,2012,35(4):304-307.

YANG Q, FANG Q H, WANG N, et al. Effect of cerium oxide on

thermostability of two-component room temperature vulcanized silicone rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35 (4) : 304-307.

收稿日期:2022-04-28

Influence of Antioxidant L60 on Aging Resistance of NR Compound

SUN Fan, WU Mingsheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of antioxidant L60 (its main component was derived from lignin) in natural rubber (NR) was studied and compared with antioxidant 264, antioxidant 2246, antioxidant 445 and antioxidant 4020. The results showed that, antioxidant L60 could reduce the curing speed of the compound. The hot air aging resistance of the vulcanizate with antioxidant L60 was better, and the ozone aging resistance was comparable to that of the vulcanizate with antioxidant 264. Moreover, antioxidant L60 had little effect on the thermal decomposition temperature of NR vulcanizate.

Key words: antioxidant; NR; hot air aging resistance; ozone aging resistance; thermal decomposition temperature

专利3则

由中国科学院兰州化学物理研究所和烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院申请的专利(公布号 CN 113817324A, 公布日期 2021-12-21)“一种光固化3D打印硅橡胶墨水及其制备方法”,涉及的光固化3D打印硅橡胶墨水配方为:加成型热固化硅橡胶 40~60,聚硅氧烷(端部含有乙烯基) 30~50,硅氧烷交联剂(含有2~3个巯基) 1.25~10,光引发剂 0.5~2,抑制剂 0.1~2。该光固化3D打印硅橡胶墨水综合了光固化打印的成型高精度、成型的热固化硅橡胶物理性能好的优点,是一种兼容性的硅橡胶体系,加成型热固化硅橡胶强度大;科学的配方使其具有较快的光固化速度,常温下可在5 s内固化,且固化后无明显异味与收缩。

由华东理工大学和湖南万橡新材料科技有限公司申请的专利(公布号 CN 113788971A, 公布日期 2021-12-14)“一种脱蛋白天然橡胶/壳聚糖复合膜及其制备方法”,提供了一种脱蛋白天然橡胶/壳聚糖复合膜的制备方法:将壳聚糖溶液与预硫化的脱蛋白天然胶乳共混,利用氢键作用和

疏水作用使壳聚糖分子发生自组装,在脱蛋白天然胶乳中形成连续的网络结构,替代天然胶乳中由蛋白质和磷脂构成的天然网络;然后通过浸渍交联的方法,使壳聚糖分子相互交联形成比氢键更强大的共价键或离子键,从而提高脱蛋白天然橡胶的物理性能。该脱蛋白天然橡胶/壳聚糖复合膜具有很大的拉伸强度和拉伸伸长率、优异的韧性,同时具有很高的能量耗散率。

由浙江富大橡胶有限公司申请的专利(公布号 CN 215388435U, 公布日期 2022-01-04)“一种用于橡胶加工用的烟气处理装置”,涉及的烟气处理装置的处理罐体底部一侧设有进气口,处理罐体顶部相对于进气口的另外一侧设有出气口,处理罐体内腔的中部设有过滤网,过滤网将处理罐体的内腔分隔为上部的除臭腔和下部的除尘腔,除臭腔中设有活性炭过滤棒,除尘腔中设有冷却盘管,冷却盘管的底部设有喷水机构。该烟气处理装置能够有效去除烟气中的粉尘和刺激性臭味,避免橡胶加工过程中产生的烟气危害员工健康。

(本刊编辑部 赵敏)