

研究简报

抗氧剂在集成橡胶中的应用机理和性能评价研究

李伟天*, 董 静, 黄溪岱, 张华强

(中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730000)

摘要:利用红外光谱(FT-IR)、差热分析(DSC)、门尼粘度及拉伸力学性能测试研究了不同抗氧剂对炭黑填充体系集成橡胶(SIBR)分子结构、防老化效果以及力学性能的影响。结果表明, SIBR 老化过程前期以降解反应为主, 老化后期以交联反应为主。SIBR 生胶氧化诱导温度测试结果与红外光谱测试结果相一致, 添加抗氧剂 A 的胶样氧化诱导期最长, 表明抗氧剂 A 具有最优的防老化效果。炭黑填充 SIBR 硫化胶拉伸力学性能表明当抗氧剂的添加份数增加时, 抗氧剂的防老化效果也随之提高。

关键词:SIBR; 抗氧剂; 热氧老化; DSC; FT-IR

引言

集成橡胶(SIBR)其突出的特点是把苯乙烯(St)-丁二烯(Bd)-异戊二烯(Ip)三种单体集成在同一分子链上, 从而将丁苯橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶优异的抗湿滑性、耐低温性和低滚动阻力集于一体^[1~3]。集成橡胶作为一种新型的胶种广泛应用于轮胎胎面, 但是橡胶在应用过程中会接触到热氧发生老化。其外观会变黄变色, 加工力学性能变差, 以致失去使用价值, 因此抗氧剂和防老化成为了橡胶储存和加工过程中的重要内容之一^[4,5]。目前根据抗氧剂在材料中发挥的作用将其分为主抗氧剂和辅助抗氧剂。主抗氧剂特点是含有活泼氢, 能够捕捉自由基, 如胺类、酚类等。辅助抗氧剂特点是能够清除橡胶中累积的氢过氧化物, 如亚磷酸酯类、含硫类等。此外, 抗氧剂应用在橡胶的过程中还会加入不同种类的抗氧剂进行复配, 有共同抗氧和协同抗氧效果。

目前针对橡胶加入抗氧剂后的老化性能及防护效果, 存在多种分析检测方法, 从而评价抗氧剂对橡胶的防护功效。本文采用门尼粘度测试和红外光谱分析(FT-IR)研究 SIBR 中试产品老化过程中的分子结构变化; 利用差示扫描量热仪(DSC)在氧气气氛中测试橡胶氧化诱导期。在对集成橡胶进行分子结构研究的同时, 借助热氧老化烘箱和拉伸力学性能测试研究宏观力学性能, 来综合评价 SIBR 体系中不同抗氧剂的防老化效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

集成橡胶(SIBR), 胶液不含抗氧剂, 自制; 抗氧剂 A, 市售; 抗氧剂 B, 市售; 抗氧剂 C, 组合抗氧剂, 75%(wt)抗氧剂 A+25%(wt)抗氧剂 B。炭黑 N330 为卡博特公司产品; 硫黄、硬脂酸、促进剂 NS、ZnO、TMTD 均为市售工业级。

1.2 干胶制备方法

胶液在高速搅拌下加入抗氧剂制成均匀稳定的溶液, 通过湿法凝聚后处理工艺脱除溶剂, 在 60℃真

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.12.005

收稿: 2020-10-15; 修回: 2021-07-21;

* 通讯联系人: 李伟天(1994-), 男, 助理工程师, 主要从事阴离子制备高性能合成橡胶及热塑性弹性体新产品的研发工作。
E-mail: liweitian@petrochina.com.cn.

空烘箱中干燥 24h,制得 SIBR 干胶。SIBR 中抗氧剂种类及数量如表 1 所示。

表 1 SIBR 中添加抗氧剂的种类和数量
Table 1 Types and quantity of antioxidants in SIBR

抗氧剂名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#
抗氧剂 A	0	0.8 ¹	0	0	0.4	1.2
抗氧剂 B	0	0	0.8	0	0	0
抗氧剂 C	0	0	0	0.8	0	0

¹ 0.8:基于干胶的质量份数(%(wt))。

1.3 混炼胶实验配方

SIBR 是由丁二烯、苯乙烯、异戊二烯三种单体共聚合而成,是一个新型胶种,暂时没有针对 SIBR 专用的基本配方,因而本实验采用 SSBR 的 ASTM 标准配方如表 2 所示。

表 2 SIBR 混炼胶配方(phr)¹
Table 2 SIBR compound formula (phr)¹

名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#
SIBR	100	100	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3	3	3
SA	1	1	1	1	1	1
NS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
TMTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S	2	2	2	2	2	2
N330	50	50	50	50	50	50

¹phr: 每 100 份(以质量计)橡胶添加的份数。

1.4 测试仪器及方法

1.4.1 生胶烘箱热氧老化 采用烘箱进行热氧老化加速试验,仪器型号为江都市道纯试验机械厂的 401-A,试验温度设定为 100℃,取样间隔时间为 12h,老化时间共 36h。

1.4.2 生胶红外光谱测试(FT-IR) SIBR 热氧老化过程中分子结构的变化采用红外光谱仪按照标准 SH/T 1727-2004 进行测试,仪器型号为 Nicolet 公司的 Nexus 670。采用溴化钾压片进行透射法测试,透射光谱范围为 4000cm⁻¹~400cm⁻¹。

1.4.3 生胶差示扫描量热分析仪(DSC) SIBR 的氧化诱导温度采用差示扫描量热仪按照标准 GB/T 19466.6-2009 进行测定,仪器型号为美国 TA 公司的 DSC Q2000。测试条件为:样品重量为 5mg~10mg,温度范围为 30℃~300℃,在氧气气氛中采用 5℃/min 的升温速率测定样品的氧化曲线。

1.4.4 门尼粘度测试 SIBR 生胶门尼测试按照标准 GB/T 1232.1-2016 对胶样进行测试,仪器型号为 Premier MV Alpha,测试条件为 100℃,预热 1min,加热 4min(ML₁₊₄^{100℃})。

1.4.5 物理机械性能分析 按照 GB/T 528-2009 在美国 Instron 公司生产的 3365B 系列橡胶电子拉力机上进行,拉伸速率为 50mm/min。

2 结果与讨论

2.1 生胶门尼粘度测试

热氧老化时间对 SIBS 门尼粘度的影响如图 1 所示。由图 1 可知,1 号生胶(空白样)门尼粘度值随着老化时间的延长呈现先下降后上升的趋势,说明 SIBS 的热氧老化前期以降解反应为主,后期以交联反应为主,与丁苯橡胶热氧老化过程类似^[6,7]。加入抗氧剂 A 之后,2 号生胶门尼粘度保持平稳,在实验时间内没有交联反应发生,而 1 号生胶在老化 24h 后就开始发生交联反应了,初步说明加入抗氧剂会延缓

整个热氧老化过程。

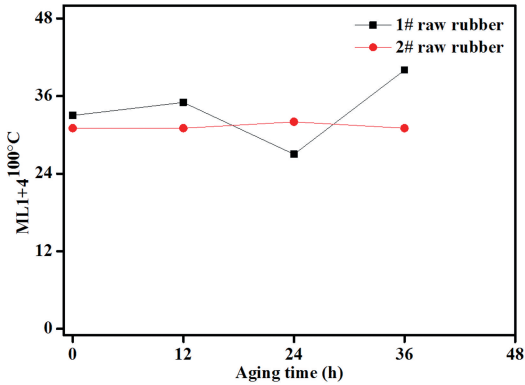


图 1 老化时间对生胶门尼粘度的影响

Figure 1 Effect of aging time on Mooney viscosity of raw rubber

2.2 生胶红外光谱测试

1 号生胶(空白样)和 2 号生胶(加抗氧剂 A)的红外光谱分别如图 2 和图 3 所示。红外谱图中 $1725\text{cm}^{-1} \sim 1740\text{cm}^{-1}$ 处为羰基($\text{C}=\text{O}$)的结构吸收峰, 2850cm^{-1} 处为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的结构吸收峰; 3300cm^{-1} 处为羟基($-\text{OH}$)的结构吸收峰^[8,9]。从红外谱图中难以明显观察此三组峰随热氧老化时间的变化趋势,因此根据各吸收峰面积随热氧老化时间的变化规律作表,如表 3 所示。

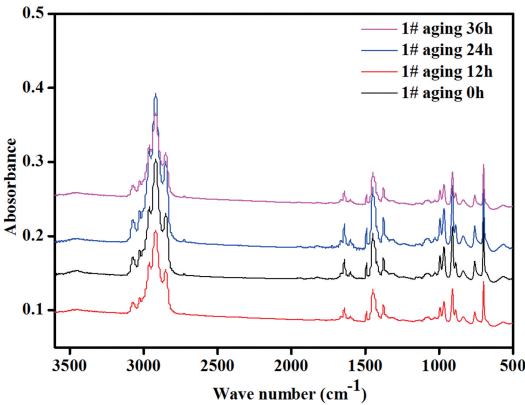


图 2 1 号样品老化前后的红外谱图

Figure 2 FT-IR spectrum of sample 1# before and after aging

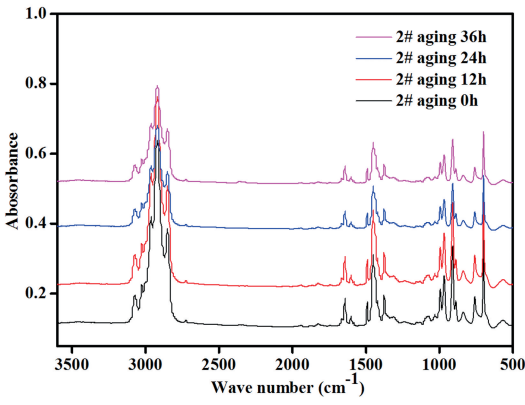


图 3 2 号样品老化前后的红外谱图

Figure 3 FT-IR spectrum of sample 2# before and after aging

表 3 不同老化时间下样品红外吸收峰的峰面积

Table 3 Variation of infrared spectrum absorption peak area with aging time

名称	1725~1740(cm^{-1})	2850(cm^{-1})	3300(cm^{-1})
1# 老化 0h	0.0000	0.0650	0.0009
1# 老化 12h	0.0005	0.0535	0.0011
1# 老化 24h	0.0008	0.0820	0.0009
1# 老化 36h	0.0007	0.0474	0.0011
2# 老化 0h	0.0020	0.2140	0.0007
2# 老化 12h	0.0040	0.2210	0.0008
2# 老化 24h	0.0040	0.1200	0.0010
2# 老化 36h	0.0050	0.1010	0.0011

从表 3 可以看出,1 号和 2 号样品在 $1725\text{cm}^{-1}\sim1740\text{cm}^{-1}$ 处的羰基和 3300cm^{-1} 处的羟基结构总体上均呈现逐渐增加的趋势,说明橡胶在老化过程中会形成脂肪族酮或醛类。2 号胶样在实验条件范围内的变化幅度要小于 1 号胶样,说明热氧对其微观结构破坏较小,抗氧剂加入以后抗氧效果好,与门尼粘度测试结果相一致。此外,两个样品在 2850cm^{-1} 处的亚甲基结构随热氧老化时间的延长呈衰减的趋势,说明与双键相连处的亚甲基解离能最低,热氧老化反应会在亚甲基处产生自由基,与氧发生反应生成过氧化物。

2.3 生胶 DSC 测试

图 4 为 SIBR 生胶试样在恒定升温速率下的 DSC 曲线,测试得到的氧化诱导温度列入表 4 中。

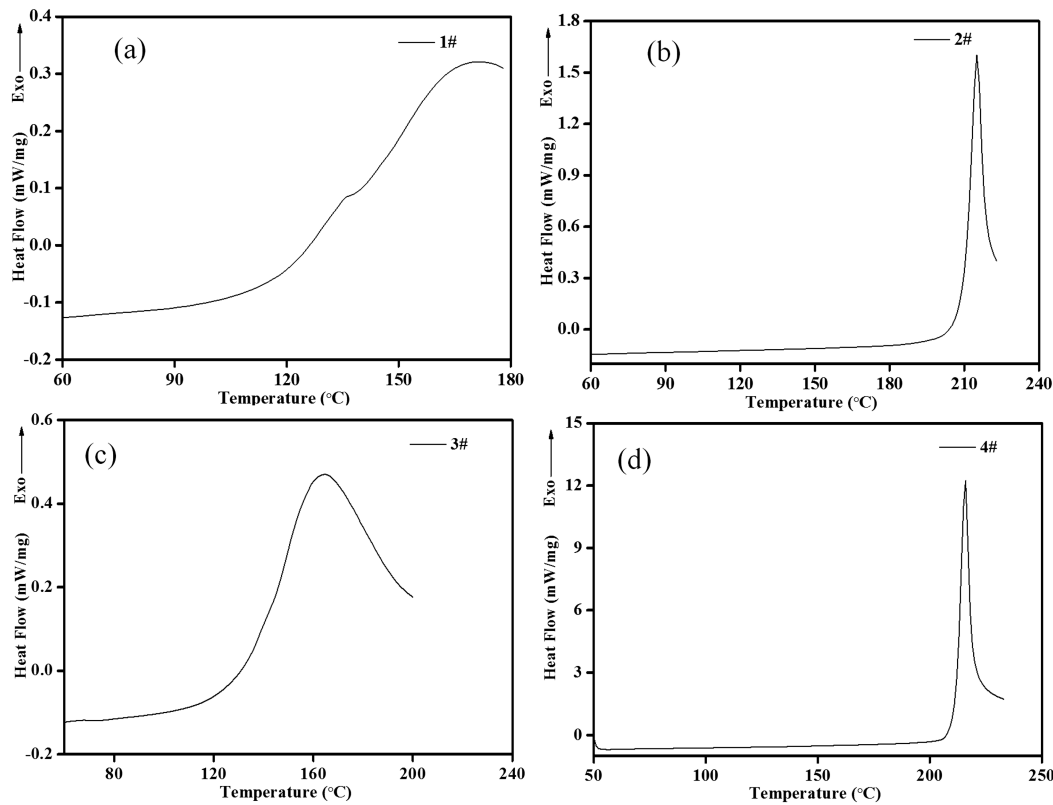


图 4 1 号(a)、2 号(b)、3 号(c)、4 号(d)样品的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of sample 1# (a), sample 2# (b), sample 3# (c) and sample 4# (d)

从图 4 可看出,在恒定的升温速率下试样会出现一个氧化放热峰,该峰即为胶样发生氧化反应的过程,氧化诱导温度即为该峰的起始拐点,也是氧化诱导期结束的标识。由表 4 可以看出,加入抗氧剂的胶样氧化诱导温度均有增加,即具有更长的氧化诱导期。其中,2 号胶样和 4 号胶样氧化诱导期最长,说明抗氧剂 A 和复配抗氧剂 C 的防老化效果最好,抗氧剂 B 的防老化效果相对略差一点。

表 4 SIBR 生胶的氧化诱导温度
Table 4 Oxidation induction temperature of SIBR raw rubber

样品名称	氧化诱导温度(℃)
1# 生胶	124.22
2# 生胶	209.70
3# 生胶	133.83
4# 生胶	211.51

2.4 炭黑填充 SIBR 硫化胶热氧老化过程力学性能

橡胶在热氧老化过程中伴随着分子结构的变化,橡胶的力学性能也会发生变化,因此对炭黑填充体系下 SIBR 在 100℃下进行热氧老化,测试了不同抗氧剂体系及不同填充份数下橡胶的拉伸力学性能测试,并计算了力学性能的保持率,测试结果如表 5 所示。

表 5 SIBR 硫化胶的力学性能¹
Table 5 The mechanical properties of filled SIBR vulcanizates¹

样品名称	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)
1# 硫化胶	13.2	225
2# 硫化胶	13.2	219
3# 硫化胶	12.5	211
4# 硫化胶	10.2	197
5# 硫化胶	14.0	228
6# 硫化胶	14.8	250

¹老化条件:100℃×24h。

从拉伸强度和断裂伸长率来看,防老剂在同等添加份数(0.8%(wt))条件下,除 4 号 SIBR 硫化胶有降低的趋势外,其它硫化胶并没有体现出不同防老剂对其拉伸力学性能的影响作用。1 号、2 号及 5 号 SIBR 老化后的拉伸强度和拉断伸长率变化不大,说明在 0.4%(wt)~0.8%(wt)的添加份数下拉伸力学性能亦无明显差异。但是当增大添加份数至 1.2%(wt)时 6 号胶样的拉伸强度和拉断伸长率有明显的提高,具有最大值,说明此时具有较为明显的防老化效果。值得注意的是,添加份数不能过量,否则会发生迁移和喷霜,从而不能发挥防氧化效果。

3 SIBR 热氧老化机理推论

目前橡胶热氧老化机理多认为是以种先降解后交联的包含多元反应的自由基链反应机理^[10~12],由本文小节 2.2 红外光谱分析可知,集成橡胶在老化过程中会形成大量的脂肪族酮或醛类,而且热氧老化主要集中在丁二烯链段上,这是由于较低的玻璃化转变温度会使氧原子更容易扩散到橡胶本体中去^[13~15]。

由此推理可知集成橡胶热氧老化也大致经历了 3 个阶段,分别是链引发、链增长和链终止,如图 5 所示。第一阶段为链引发:集成橡胶大分子链段(主要发生在双键 RH)或者活化能较低的化学键(RR)受

到热氧的作用会发生断裂,形成具有反应活性的链段自由基($R\cdot$)。第二阶段为链增长:活性自由基($R\cdot$)与氧气结合形成过氧化自由基($ROO\cdot$),而后在断裂链段中捕获氢原子(H)形成氢过氧化物($ROOH$); $ROOH$ 会进一步断裂形成其它活性自由基,而形成的活性自由基会捕获链段中的 H 加速活性自由基($R\cdot$)的形成。第三步为链终止:活性自由基发生碰撞,交联生成活性较低的链段,增大了链段的分子量,加宽了材料的分子量分布。

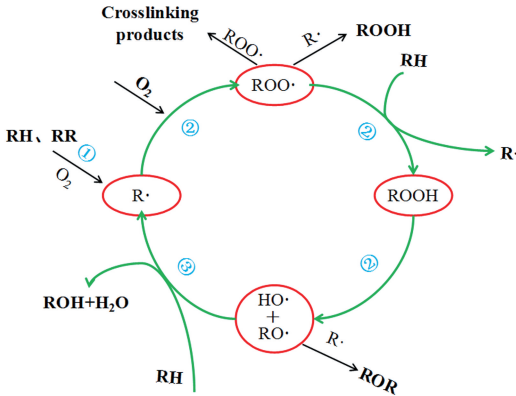


图 5 橡胶热氧老化机理
Figure 5 The mechanism for hot aging of rubber

抗氧剂 A 属于受阻酚类抗氧剂,自身带有较为活泼的氢原子(AH),可以很有效地捕捉热氧老化链增长过程中的过氧化自由基($ROO\cdot$),生成氢过氧化物($ROOH$)和更为稳定的自由基($A\cdot$),该自由基又可以跟 $ROO\cdot$ 结合为稳定的过氧化物 $ROOA$,以提前终止自由基链段,减少交联生成的低活性链段,在一定程度上降低了分子量及其分布。抗氧剂 B 属于亚磷酸酯类抗氧剂,可以消除能够引起热氧老化反应的化合物($ROOH$),从而可以延缓老化反应的进行。抗氧剂 C 是受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧剂的复配,可以同时起到抗氧剂 A 与 B 的防老化效果,理论上可以更有效地延缓聚合物的老化。三类抗氧剂的防老化效果示意简要图如图 6 所示。

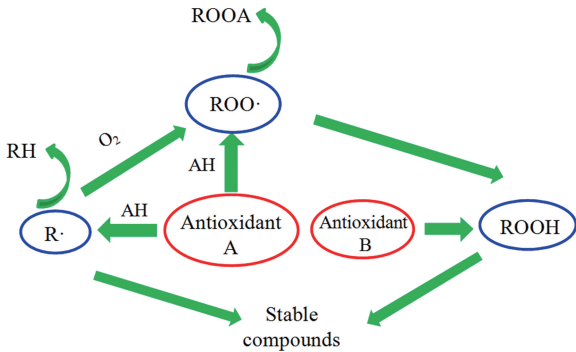


图 6 抗氧剂 A 和 B 的协同作用机理
Figure 6 Synergistic mechanism between A and B antioxidants

值得注意的是,橡胶材料的热氧老化反应是非均一的,橡胶材料表面氧气浓度高,氧化程度大,但橡胶材料不是致密的,氧气能够逐渐渗透进入材料内部,老化内部链段,由于内部氧气浓度较低,老化程度低于材料表面,造成材料内外部力学性能存在差异^[16]。

4 结 论

(1)加入抗氧剂后,会延缓 SIBR 的整个热氧老化过程,SIBR 生胶热氧老化历程呈现先降解后交联的趋势;

(2)SIBR 热氧老化反应中会生成各种脂肪族的醛、酮和醚等结构,热氧对 2 号胶样(加抗氧剂 A)的微观结构破坏较小,A 类抗氧剂的防老化效果较好;

(3)2 号胶样氧化诱导期最长,抗氧剂 A 防老化效果最好,DSC 结果与红外光谱测试结果相一致;

(4)在低添加份数(0.4%(wt)~0.8%(wt))条件下 SIBR 硫化胶拉伸力学性能无明显差异,增加添加份数至 1.2%(wt)时防老化效果有明显提高。

参考文献:

- [1] 张华,张兴英,程珏,金关泰. 弹性体,1997,7(1):34~37.
- [2] 张华,张兴英,程珏,金关泰. 弹性体,1997,7(4):45~48.
- [3] Nordsiek K H. Kaut Gummi Kunst,1985,38(3):178~185.
- [4] 杨清芝. 实用橡胶工艺学. 北京:化学工业出版社,2005.
- [5] 于少翼,张萍,赵树高. 弹性体,2012,22(1):62~66.
- [6] Xiang K W, Wang X A, Huang G S, Zheng J, Huang J Y, Li G X. Polym Degrad Stab, 2012, 97: 1704~1715.
- [7] Munteanu S B, Brebu M, Vasile C. Polym Degrad Stab, 2005, 89: 501~512.
- [8] Morand J L. Rubber Chem Technol, 1974, 47(5): 1094~1115.
- [9] 董庆年. 红外光谱法. 北京:石油化学工业出版社,1977:104~128.
- [10] 张瑶瑶,吴卫东,陆涛,刘辉,汤楠,张雪松,张朋朋. 特种橡胶制品,2017,2(38):31~35.
- [11] 张雪松. 高性能抗氧剂的抗氧化机理及在橡胶中的性能评价研究. 北京:北京化工大学硕士学位论文,2016.
- [12] Colin X, Audouin L, Verdu J. Polym Degrad Stab, 2007, 92: 886~897.
- [13] Bolland J L. Trans Faraday Soc, 1946, 42: 236~243.
- [14] Bolland J L. P Roy Soc A-Math Phy, 1946, 186: 218~236.
- [15] Allen N S, Edge M, Wilkinson A, Liauw C M, Mourelatou D, Barrio J. Polym Degrad Stab, 2000, 71(1): 113~122.
- [16] 王小蕾. 集成橡胶 SIBR 热氧、臭氧老化过程的研究. 青岛:青岛科技大学硕士学位论文,2014.

Research on Application Mechanism and Performance Evaluation of Antioxidant in SIBR

LI Wei-tian*, DONG Jing, HUANG Xi-dai, ZHANG Hua-qiang
(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The effects of different antioxidants on the molecular structure, anti-aging effect and mechanical properties of carbon black filled SIBR were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), Mooney viscosity and tensile test. The results showed that the aging process of SIBR was degradation reaction in the early stage and crosslinking reaction in the later. The results of oxidation induction temperature of SIBR raw rubber were consistent with that of infrared spectrum and the raw rubber with antioxidant A had the longest oxidation induction period, which indicated that antioxidant A had the best anti-aging effect. The tensile mechanical properties of SIBR vulcanizate filled with carbon black showed that the anti-aging effect of antioxidant was improved with the increase of carbon black content.

Key words: SIBR; Antioxidant; Thermo-oxidative aging; DSC; FT-IR