

⑥

26-31

粘土胶老化防护体系的研究

TQ332.382

杨 丹 (湛江海洋大学基础部 湛江 524088)

敖宁建 (中国热带农业科学院产品加工设计研究所 湛江 524001)

杨世柱 (华南师范大学化学系 广州 510631)

摘 要 主要讨论了有关粘土胶防老剂的选用、配用和筛选。通过采用天然橡胶塑性保持率的测定方法、橡胶热空气老化试验方法、热分析技术、扫描电镜分析等,对有关防老剂及其配方的性能进行了比较,优选出防老剂 C-4[#]——酚类与硫化物复配物等一系列对粘土胶有优异的耐热氧老化效果的防老剂及其配方。

关键词 粘土胶 热氧老化 抗氧化剂 老化防护体系

橡胶

粘土可代替炭黑用作补强材料制备粘土胶,其对天然橡胶的补强作用明显优于通用炭黑,与高耐磨炭黑相近^[1~3]。但由于粘土中含有大量的金属氧化物等成分,化学性质复杂,使粘土胶材料的老化性能受到影响。粘土胶贮存一段时间后,会出现老化发粘以及性能下降等现象,从而限制了粘土胶的推广应用。其原因可能是由于粘土中存在的变价金属元素在老化过程中起到电子转移和促进自由基产生等作用,导致橡胶老化加快和程度加深。本课题的前段研究工作证实,粘土中的铜、锰、钴、铁 4 种金属组分对粘土胶老化性能产生影响,其中以钴最为显著,其次是铜,最后是铁和锰。在一定范围内,铁含量变化对粘土胶老化未产生明显作用。在原粘土中,由于金属组分存在形式的差异,使粘土胶的老化性能与有害金属含量无对应关系。

本文针对粘土胶老化的实质,收集了多种对热氧老化及变价金属催化氧化有显著作

用的防老剂和抗氧化剂^[4~11],对它们进行组合配用及筛选,为实际应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

橡胶:天然橡胶浓缩胶乳,干胶含量为 56.7%。产地:中国热带农业科学院试验农场。

粘土:粘土细粒悬浮液,固含量为 21.7%。产地:广东省南华农场。

化学试剂:新型防老剂 D-99,为自配防老剂。其它均为市售国产工业级产品。

1.2 粘土胶的样品制备及测试

1.2.1 母炼胶样品制备及测试

按现行的粘土胶生产工艺,称取所需量

• 国家自然科学基金项目 5963001

海南省自然科学基金项目 59601

收稿日期:1999-06-10

的胶液和粘土液,混合加酸共凝,压片脱水干燥,制得粘土胶片。按 GB3510-83(88)以及 GB3517-83(88)规定的测试方法测定样品的可塑度和塑性保持率。将样品在 140℃ 的烘箱中加热 30 min,其间每隔 5 min 测一次样品的可塑度。

测试仪器为:华莱士快速塑性计,北京橡胶工业研究设计院。

1.2.2 硫化胶样的制备和测试

将上述步骤制得的粘土胶按 GB5723-85 中的规定混炼和硫化。硫化条件为:143℃ × 硫化时间,制得硫化胶样。按国家标准的规定,以物理机械性能作老化性能的评价指标。

测试仪器为:电子拉力机 TDL-1 型,生产厂家:上海利浦试验机厂。

1.2.3 热分析实验

材料的 TDA 曲线:测定材料在等速升温(10℃/min)的情况下的氧化放热反应峰温; t_i (℃)—氧化开始温度; t_p (℃)—氧化放热峰顶温度。材料的热重曲线: t_{gr} (℃)—材料开始失重温度; t_{gf} (℃)—材料失重完毕温度。测试仪器为:热分析仪 SSC/5200TG/DTA320,升温速率 10℃/min,气氛为空气、氮气,参比物 Al_2O_3 。

1.2.4 电镜分析

将老化前后的橡胶试样进行扫描电镜观察,比较粘土胶材料老化前后超微结构的变化,电镜观察在 PHILIPS XL30 型扫描电镜上完成,加速电压为 10kv。

2 结果与讨论

2.1 新型防老剂 D-99 的防热氧老化效果

2.1.1 新型防老剂 D-99 对粘土母炼胶的防护效果

防老剂 D-99 成本价约为原来所用防老剂(胺类防老剂,代号 D-90,效果好,但工艺复杂)的 1/3 左右,为粉状试剂,直接加到粘土液中,加强搅拌即可分散得很好。粘土胶样 D-1[#];加 0.5 份防老剂 D-99, D-2[#];加 1.0 份, D-3[#];加 1.5 份, D-4[#];加 2.0 份(用量均为对 NR 质量比)。样品在空气中放置 2 个月后(相对于密封包装的粘土颗粒胶工业产品有充足的氧参与氧化反应),测可塑度及塑性保持率。与同样放置 2 个月的空白样 O[#],以及未放置的空白样 O[#]和加 1 份防老剂 D-90 未放置的试样 D-5[#]对比,其结果如表 1 所示。

表 1 防老剂 D-99 的抗热氧老化效果(140℃ × t/min)

编号	t/min	可塑度							塑性保持率/%					
		0	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
O [#]		97.0	19.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.5	19.6	5.2	3.1	3.1	3.1	3.6
D-1 [#]		98.0	87.0	68.0	43.0	36.0	36.0	21.0	89.3	69.4	43.9	36.7	36.7	21.4
D-2 [#]		97.0	83.0	63.5	38.0	38.0	32.0	20.0	85.6	64.6	39.2	39.2	33.0	20.6
D-3 [#]		98.0	93.5	82.0	64.0	48.0	42.0	47.0	95.4	83.7	65.3	49.0	42.9	48.0
D-4 [#]		93.5	83.0	68.0	52.5	48.0	42.0	31.5	88.8	72.7	56.2	51.3	44.9	33.7
O [#]		86.0	83.0	62.5	35.5	20.0	11.5	6.0	96.5	72.7	41.3	23.3	13.4	7.0
D-5 [#]		98.0	97.5	87.0	74.0	65.0	50.0	52.5	99.5	88.8	75.5	66.3	51.0	53.6

上述结果表明,即使只加 0.5 份防老剂 D-99,其防老效果已相当好。因此,可根据

实际情况,依粘土胶贮存期的长短,在粘土颗粒胶中加入1~2份的防老剂D-99,用于防止粘土胶在贮存过程中的老化。

2.1.2 从热分析结果看防护效果

图1中3个试样均为粘土母炼胶,分别为:实线——O[#],空白样空气中放置2个月;短线---O[#]空白对比样;点划线·-·-D-1[#]加了0.5份新型防老剂D-99,在空气中放置2个月。D-5[#]为对比样,加1份防老剂D-90,同样放置2个月。从表2中的数据来看, t_i 的顺序为:D-1[#]>O[#]>O[#]。D-1[#]与D-5[#]数值相当。O[#]由于在空气中放置了2个月,已老化较厉害,外表开始发粘,即已氧化程度很深,所以氧化开始温度很低,而且氧化放热峰不明显,与裂解峰连成了一个宽峰。出人意料的是其开始失重温度 t_{gi} 却相对较高,这可能是由于氧化得比较完全,热失重的时候则只有热降解了的缘故。添加防老剂D-99的试样开始氧化温度 t_i 、氧化峰顶温度 t_p 以及开始失重温度 t_{gi} 均比空白样高出很多,表明D-1[#]试样的抗热氧老化能力确实不错。也就是说,防老剂D-99完全可以代替D-90用于粘土母炼胶的防热氧老化。

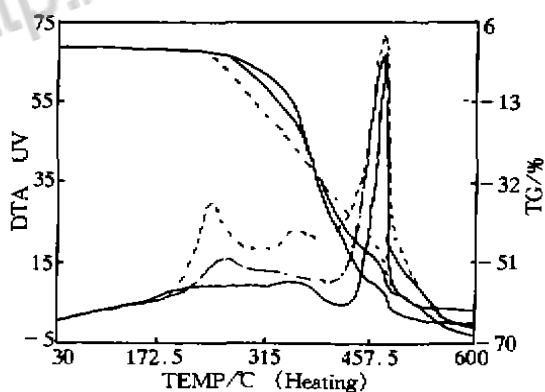


图1 3个粘土胶样的 TGA、TG 曲线:实线—O[#];虚线—O[#];短线—D-1[#]

表2 TDA 及 TG 数据

项目	t_i ℃	t_{p1} ℃	t_{p2} ℃	t_{gi} ℃	t_{gf} ℃
O [#]	160.5	—	356.5	258.0	479.1
O [#]	168.0	241.6	354.4	234.8	486.0
D-1 [#]	186.5	260.4	331.0	358.0	483.0
D-5 [#]	183.2	237.9	250.9	259.8	492.6

2.2 防老剂的配用效果

2.2.1 热空气老化测试结果

目前,粘土胶生产上所用的防老剂D-90为胺类防老剂,防老效果虽好,但成本较高。本实验收集了多种对热氧老化以及变价金属催化氧化有显著作用的防老剂,对这些防老剂进行了两两组合配用于粘土胶,用量均为0.5份/0.5份(对NR质量比)。试验结果见表3。

C-1[#]:防老剂酮胺类与硫化物复配物;
C-2[#]:防老剂胺类复配物;C-3[#]:防老剂硫化物与胺类复配物;C-4[#]:防老剂酚类与硫化物复配物;C-5[#]:防老剂酮胺类与酚类复配物;C-6[#]:防老剂酮胺类与有机金属配合物复配物;C-7[#]:酚类与亚磷酸酯复配物。将上述防老化体系粘土胶按普通硫化体系硫化。测试各组试样老化前后物理机构性能,老化条件:100℃×24h、48h,并与C-8[#]比较。C-8[#]:加1.0份防老剂D-90。

从表3中数据可以看出,C-1[#]~C-7[#]的效果均很好。其综合物理机械性能老化100℃×24h前后的优次顺序排列为:C-4[#]>C-3[#]>C-5[#]>C-6[#]>C-2[#]>C-1[#]>C-7[#]。以C-7[#]而言,C-7[#]为酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂并用,这两类防老剂若单独使用,相对于胺类防老剂作用是较弱的,二者并用的效果,却超过了C-8[#],试样老化后的综合性能优于C-8[#]。从

表中数据还可以看出, C-2[#]~C-6[#] 防老化体系甚至老化 100℃×48h 后, 其老化后的综合性能仍然优于 C-8[#] 老化 100℃×24h 后的性能。其中最好的为 C-4[#]; 酚类与硫化物并用。据文献资料介绍^[12,13], 这种配合具有很好的协同效应, 在粘土胶中也验证了这一结果。这是两种类型的防老剂(预防性防老剂与断链型防老剂)并用, 效果大大优于等量单独使用胺类防老剂。与此相去不远的是, C-3[#]、C-5[#]、C-6[#]、C-2[#]。C-3[#]

为硫化物与胺类并用, 也是两种类型防老剂并用, 所以效果很好。C-5[#] 为胺类与酚类并用, 虽同为断链型防老剂配合, 但效果也很好。C-6[#] 为胺类与有机金属配合物的复配物, 效果亦很好。C-2[#] 是胺类并用, C-1[#] 为酮胺类与硫化物并用, 效果都很不错。这些防老化体系为粘土胶的生产提供了多种选择。

2.2.2 形态结构比较

表 3 二元防老剂配合性能比较

编号	C-1 [#]	C-2 [#]	C-3 [#]	C-4 [#]	C-5 [#]	C-6 [#]	C-7 [#]	C-8 [#]
邵尔 A 硬度/度	52	52	52	52	53	53	53	60
300%定伸应力/MPa	5.57	6.05	5.72	6.64	6.32	6.80	6.73	8.54
拉伸强度/MPa	24.91	26.39	26.11	26.03	26.76	26.09	26.71	22.67
扯断伸长率/%	652	661	687	630	658	632	630	589
撕裂强度/kN·m ⁻¹	48.26	47.10	79.84	46.77	53.83	52.28	50.97	55.63
100℃×24h 老化后								
硬度变化/度	0	0	+2	+2	+1	+2	-1	+3
300%定伸应力变化率/%	+70.2	+64.4	+68.2	+31.9	+50.6	+53.4	+48.3	+26.0
拉伸强度变化率/%	-13.0	-11.4	-7.0	-6.1	-12.6	-8.0	-21.6	-16.5
扯断伸长率变化率/%	-21.8	-22.1	-21.8	-4.8	-15.7	-16.9	-21.1	-21.2
撕裂强度变化率/%	-	-	-	-	-	-	-	-24.0
100℃×48h 老化后								
硬度变化/度	-2	+2	+2	0	+2	+2	-4	-
300%定伸应力变化率/%	+39.7	+42.6	+50.9	+38.6	+46.1	+50.4	+11.4	-
拉伸强度变化率/%	-33.0	-27.6	-22.1	-20.3	-23.5	-24.4	-50.5	-
扯断伸长率变化率/%	-19.6	-23.3	-21.4	-15.2	-22.2	-23.7	-30.3	-
撕裂强度变化率/%	-21.1	-11.2	-17.1	+0.9	-17.1	-2.4	-37.6	-

图 2、图 3 为粘土胶硫化胶的老化前后空白样对比—O—O[#]。对比两张照片可以看到, 在图 2 老化前的试样断面上, 由于少量的粘土粒子较大, 使材料中有一些较小的空洞, 这些空洞的存在, 对粘土胶的宏观物理机械性能不产生大的影响。但在图 3 试样老化后的断面上则可看到, 试样中产生了很多巨大的空洞, 使材料看起来犹如海绵一样, 所以老化后的试样物理机械性能下降了很多。

图 4、图 5 为加了防老剂的粘土胶硫化胶试样 C-4[#] 老化前后对比照片。比较两张照片可以看到, 试样老化前后的材料结构没有发生太大的变化。也就是说, 由于防老剂的作用, 抑制了橡胶烃的热氧老化反应, 使材料老化后保持了与老化前差不多的结构, 在宏观上则体现为仍具有高的物理机械强度。



图2 O-O#—粘土胶硫化胶空白对比样老化前扫描电镜照片



图3 O-O#—老化 100℃×24h 后扫描电镜照片

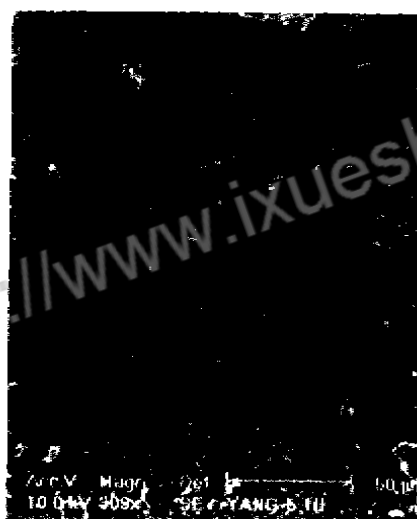


图4 C-4#—硫化胶样老化前扫描电镜照片



图5 C-4#—老化 100℃×24h 后扫描电镜照片

3 结论

(1) 新型防老剂 D-99 可代替原防老剂

D-90 用于粘土胶未硫化胶的防热氧老化, 既能简化生产工艺, 又能降低成本。其用量可根据实际生产情况在制胶时加入 1~2 份。

(2) 以下各组防老剂配方对粘土胶有极

好的热氧老化防护作用:

C-4[#]: 防老剂硫化物与酚类复配物; C-3[#]: 防老剂硫化物与胺类复配物; C-5[#]: 防老剂酮胺类与酚类复配物; C-6[#]: 防老剂酮胺类与有机金属配合物的复配物; C-2[#]: 防老剂胺类复配物; C-1[#]: 防老剂酮胺类与硫化物复配物; C-7[#]: 酚类与亚磷酸酯复配物。

引用文献

- 1 孟庆岩, 黎志平, 邓维用等. 粘土胶的开发与应用. 合成橡胶工业, 1993, 16(3): 137~142
- 2 敖宁建, 王少雄, 黎志平. 粘土粒径及形态结构对粘土胶性能的影响. 应用化学, 1995, 12(2): 80~83
- 3 王少雄, 敖宁建, 黎志平. 粘土粒径对粘土胶物理性能影响的研究. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(3): 94
- 4 冯霆均, 廖纪云. KY-377 等几种抗氧剂对天然胶乳胶膜耐老化性能的影响. 合成材料老化与应用, 1996, (1): 25
- 5 朱胜利. 新型防老剂 DFC-34 及其应用. 特种橡胶制品, 1992, (2): 12~16
- 6 李玉松, 陈允保, 邹玉新. 防老剂 DFC-34 的防老效能. 合成材料老化与应用, 1989, (1): 1
- 7 韩大贵, 魏佑宝. 防老剂 688, RD 复合物在丁苯橡胶生产中的应用. 合成橡胶工业, 1993, 16(6): 338~339
- 8 李杨, 王德充, 刘凤香等. 复合型防老剂在低顺式聚丁二烯橡胶中的应用. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 32~33
- 9 刘燕生. 国内外橡胶助剂发展概述. 橡胶工业, 1998, 45(1): 45
- 10 李玉松. 国产防老剂 RD 的性能. 合成材料老化与应用, 1993, (3): 17
- 11 冯霆均, 廖红云. 天然胶乳制品的耐老化性能和防老剂的选择. 合成材料老化与应用, 1997, (4): 19
- 12 Φ. Φ. 柯舍列夫等. 橡胶工艺学. 西安: 陕西科学技术出版社, 1986
- 13 郑州电缆厂编. 橡胶配合与加工. 北京: 机械工业出版社, 1983

Study of the Protection System of Aging for Clay - Rubber Masterbatch

Yang Dan

(Zhanjiang Ocean University Zhanjiang 524088)

Ao Ningjian

(Chinese Tropical Agriculture Academ of Science Zhanjiang 524001)

Yang Shizhu

(South - China Teachers College Guangzhou 510631)

Abstract The selection and fit of age resister was mainly discussed. The properties of age resisters and formulations were compared by the determination of NR plastic retention, the measure of thermal air aging of rubber, thermal analysis technology and analysis of scanning electron microscope. A series of antioxidants such as C-4[#] and formulations which had excellent effects to thermal - oxidative aging of clay masterbatch were selected.

Keywords clay - rubber mastermatch thermal - oxidative aging antioxidant protection system of aging

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 隐身飞行器雷达吸波涂料基料老化机理分析及防护](#)
- [2. CR防护体系及防老化性能的探讨](#)
- [3. 高速公路绿色防护体系浅析](#)
- [4. 1,2-聚丁二烯硫化胶的热氧老化性能及其防护体系的研究](#)
- [5. 粘土胶老化防护体系的研究](#)
- [6. 铁路调度集中系统安全策略的研究](#)
- [7. 1,2-聚丁二烯硫化胶的热氧老化性能及其防护体系的研究](#)
- [8. 防老化体系处理的粘土胶光氧老化的结构与性能研究](#)
- [9. 粘土胶老化后性能与结构的研究](#)
- [10. 现阶段高等级公路边坡生态防护体系浅析](#)