

新型环保防老剂木质素ECOLIG-75在SBR/NR胎面胶中的应用

杨宏伟,房孝栋,许 祺

(宁波艾克姆新材料股份有限公司,浙江 宁波 315031)

摘要:研究木质素ECOLIG-75替代防老剂TMQ以及与防老剂6PPD和防护石蜡并用在丁苯橡胶/天然橡胶胎面胶中的应用。结果表明:与防老剂TMQ胶料相比,木质素ECOLIG-75胶料具有较大的交联密度,物理性能基本相当,耐臭氧老化性能较好;木质素ECOLIG-75与防老剂6PPD并用时的热氧老化防护效果优于单用防老剂6PPD。木质素ECOLIG-75无毒、无污染,是防老剂TMQ的可持续环保替代品。

关键词:丁苯橡胶;天然橡胶;木质素;防老剂;耐老化性能

中图分类号:O636.2;TQ330.38⁺2

文章编号:2095-5448(2023)04-0180-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.04.0180



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

木质素是由3种醇单体(对松柏醇、芥子醇、香豆醇,结构式见图1)形成的复杂酚类聚合物。木质素是具有三维网状无定形结构的生物高分子材料,含有丰富的芳环、脂肪族和芳香族羟基以及醚基等活性基团^[1-8]。

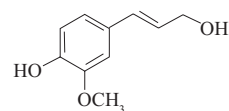
木质素是植物界中储量仅次于纤维素的第二大生物质资源。作为典型的生物质材料,木质素是芳香族化合物中少有的可再生资源之一,全球木质素年产量约为5 000万t。

在橡胶工业中,木质素用作防老剂时,木质素的大量活性酚羟基可捕获橡胶老化过程中产生的游离基而终止链式反应,使胶料具有良好的耐热、耐氧化和耐老化性能^[9-20]。作为一种天然聚合物,木质素ECOLIG-75在欧洲不需要REACH注册,在美国不受美国有毒物质控制法(TSCA)化学数据报告规则的限制,且无污染^[21]。基于此,木质素ECOLIG-75是防老剂TMQ的环保替代品。

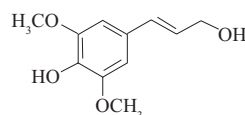
本工作研究木质素ECOLIG-75替代防老剂

作者简介:杨宏伟(1990—),男,甘肃天水人,宁波艾克姆新材料股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶工程方面的工作。

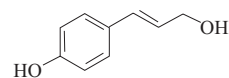
E-mail:qustxj102yhw@sina.com



(a) 松柏醇



(b) 芥子醇



(c) p-香豆醇

图1 3种醇单体

TMQ以及与防老剂6PPD和防护石蜡并用在丁苯橡胶(SBR)/天然橡胶(NR)胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司产品;NR, SCR WF, 西双版纳曼列橡胶有限公司产品;炭黑HS45, 欧励隆贸易(上海)有限公司产品;木质素ECOLIG-75、防老

剂TMQ、防老剂6PPD、防护石蜡、促进剂CBS-80和硫化剂S-80,宁波艾克姆新材料股份有限公司提供。

1.2 SBR/NR胶料配方

SBR/NR胶料配方如表1所示。

表1 SBR/NR胶料配方

组 分	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9
木质素ECOLIG-75	0	2	0	0	0	1	0	1	0
防老剂TMQ	0	0	2	0	0	0	1	0	1
防老剂6PPD	0	0	0	2	0	1	1	1	1
防护石蜡	0	0	0	0	2	0	0	1	1

注:配方其他组分和用量为SBR 65,NR 35,炭黑HS45 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,芳烃油 5,硫化剂S-80 2,促进剂CBS-80 1。产品;LX-A型橡塑邵尔硬度计,江苏明珠试验机有限公司产品;AI-7000M型拉力试验机、GT-7017-EM型热空气老化试验箱和OZ-0500AC型臭氧老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

将生胶和配合剂(除硫化剂和促进剂外)在密炼机中混炼,120℃下混炼15 min,制得一段混炼胶,冷却后在开炼机上继续混炼,先将一段混炼胶薄通3次,然后包辊,待胶片平滑后加入硫化剂和促进剂,打三角包、薄通5次,混炼均匀(5 min),下片,室温停放待用^[22]。

1.4.2 硫化胶

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为165℃×12 min。

1.5 性能测试

硫化特性采用发泡硫化仪按GB/T 16584—1996进行测试,测试压力为10 MPa,测试温度为165℃,测试时间为15 min。

拉伸性能采用拉力试验机按GB/T 528—2009进行测试。

热氧老化试验采用热空气老化试验箱按照GB/T 13939—2014进行,试验条件分别为100

1.3 主要设备和仪器

ML-1.5型密炼机和KL-6型开炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;UR-2030型发泡无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;XLB-D 400×400型平板硫化机,湖州东方机械有限公司

份
℃×72 h和125℃×24 h。

臭氧老化试验按GB/T 7762—2014中A方法进行,采用130 mm×10 mm×2 mm的试样尺寸。静态臭氧老化试验条件:静态拉伸率为20%,温度为40℃,时间为72 h,臭氧体积分数为50×10⁻⁸。动态臭氧老化试验条件:动态拉伸率为20%,拉伸频率为15次·min⁻¹,温度为40℃,时间为72 h,臭氧体积分数为50×10⁻⁸。臭氧老化裂纹等级按GB/T 11206—2009中规定划分。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

几种防老剂的理化性能如表2所示。

从表2可以看出,防老剂TMQ、防老剂6PPD和防护石蜡均为石化类产品衍生物,产品形态为晶体状,不易分散且不环保。木质素ECOLIG-75为新型环保的可再生生物聚合物,产品形态为预分散的母胶粒,在橡胶中有更好的分散性。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出:加入木质素ECOLIG-75、防老剂TMQ、防老剂6PPD和防护石蜡后,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 稍缩短。4种防老剂分别单独加入胶料时,

表2 几种防老剂的理化性能

防老剂	化学名称	外观	分子式	软化点/℃
木质素ECOLIG-75	可再生芳香生物聚合物	棕褐色颗粒		130~140
防老剂TMQ	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物	琥珀至浅棕色颗粒	(C ₁₂ H ₁₅ N) _n	80~100
防老剂6PPD	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	灰紫至紫褐色颗粒或片状	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	≥45 ¹⁾
防护石蜡	石蜡	白色晶体	C _n H _{2n+2} (n=24~36)	56~58 ²⁾

注:1)初熔点;2)熔点。

表3 胶料的硫化特性(165℃)

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9
t_{s1}/s	190	185	180	172	193	177	177	180	181
t_{s2}/s	215	209	201	196	217	202	200	204	205
t_{10}/s	193	185	180	172	193	177	176	179	180
t_{90}/s	530	498	466	449	469	457	440	463	434
$F_L/(dN \cdot m)$	6.08	5.95	5.60	5.68	5.61	5.92	5.64	5.86	5.39
$F_{max}/(dN \cdot m)$	17.21	16.01	15.41	15.84	15.65	15.96	15.47	15.65	14.82
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	11.13	10.06	9.81	10.16	10.04	10.04	9.83	9.79	9.43

加入2份防老剂6PPD的配方4胶料 t_{10} 和 t_{90} 最短,这是因为防老剂6PPD含有两个氨基,其在硫化过程中释放出的氨基具有活化作用;配方6和7胶料、配方8和9胶料的 t_{10} 差异不大,配方6和8胶料的 t_{90} 分别较配方7和9胶料稍延长,但满足硫化特性要

求,可通过调整硫化体系达到一致;含有木质素ECOLIG-75的胶料 $F_{max}-F_L$ 稍大,具有较高的交联密度。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9
邵尔A型硬度/度	65	65	65	65	64	64	64	63	63
100%定伸应力/MPa	3.2	3.3	3.1	3.1	3.0	3.1	3.1	2.9	2.9
300%定伸应力/MPa	13.7	13.8	13.5	13.4	13.9	13.2	13.1	12.7	13.4
拉伸强度/MPa	20.6	19.0	20.0	19.5	18.6	19.7	19.1	18.8	19.3
拉断伸长率/%	461	425	473	460	398	468	457	473	446

从表4可以看出,与配方1硫化胶相比,加入防老剂后硫化胶硬度和拉伸强度变化不大,单独加入2份防护石蜡的配方5硫化胶拉伸强度降幅最大,拉断伸长率最小,这是因为防护蜡发生了迁移。配方6和7硫化胶、配方8和9硫化胶的硬度、拉伸强度和拉断伸长率基本相当。防老剂品种对胎面胶的物理性能影响较小。

2.4 耐热空气老化性能

硫化胶的耐热空气老化性能见表5。

从表5可以看出,经100℃×72h热空气老化后,硫化胶的硬度增大、拉伸强度和拉断伸长率减小,加入防老剂TMQ的硫化胶耐老化性能较好,拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率较小。

经125℃×24h热空气老化后,硫化胶的硬度增大、拉伸强度和拉断伸长率减小,配方1硫化胶的硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化较大,加入防老剂的硫化胶的耐老化性能明显变好,加入2份防老剂TMD的硫化胶耐老化性能较好;配方6和7、配方8和9硫化胶的耐热空气老化性能差异不大。

综上所述,加入防老剂,硫化胶的耐热空气老化性能提高;单用木质素ECOLIG-75的热氧老化防护效果不及单用防老剂TMQ,但优于单用防老剂6PPD和防护石蜡。木质素ECOLIG-75/防老剂6PPD并用时的热氧老化防护效果优于单用防老剂6PPD,但较防老剂TMQ/防老剂6PPD并用时的效

表5 硫化胶的耐热空气老化性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9
100℃×72h老化后									
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+6	+7	+8	+7	+8	+7
拉伸强度变化率/%	-16.0	-13.7	-9.5	-20.5	-22.6	-14.2	-7.9	-16.5	-14.5
拉断伸长率变化率/%	-47.7	-40.2	-38.5	-47.8	-46.2	-44.9	-38.9	-49.9	-37.2
125℃×24h老化后									
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+6	+7	+8	+7	+8	+7
拉伸强度变化率/%	-41.7	-31.1	-17.5	-32.8	-30.6	-28.4	-25.1	-26.1	-35.2
拉断伸长率变化率/%	-61.0	-51.8	-49.3	-58.9	-55.0	-55.8	-54.7	-57.9	-58.1

果稍差,总体差异均不大。

2.5 耐臭氧老化性能

硫化胶的耐臭氧老化性能如表6所示。

表6 硫化胶的臭氧老化裂口等级

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9
静态臭氧老化	2c	2c	4c	3c	3c	3c	3c	3c	3c
动态臭氧老化	3c	2c	4c	3c	3c	3c	4c	3c	3c

TMQ、防老剂6PPD和防护石蜡与SBR/NR的相容性不好,导致硫化胶在臭氧老化拉伸过程中表面凹凸不平而发生断裂;在防老剂并用体系中,配方6和7硫化胶、配方8和9硫化胶的耐静态和动态臭氧老化性能差异不大。

综上所述,木质素ECOLIG-75的臭氧防护效果优于防老剂6PPD、防老剂TMQ和防护石蜡,单用防老剂TMQ的臭氧老化防护效果较差。

3 结论

(1) 木质素ECOLIG-75为新型环保的可再生生物聚合物,产品形态为预分散母胶粒,在橡胶中有更好的分散性,且木质素ECOLIG-75具有价格低、无毒无污染的特点。

(2) 加入木质素ECOLIG-75、防老剂TMQ、防老剂6PPD和防护石蜡后,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 稍缩短;几种防老剂并用体系胶料的 t_{10} 差异不大;含有木质素ECOLIG-75的胶料 t_{90} 稍长,但满足硫化特性要求, $F_{\max}-F_L$ 稍大,说明交联密度较大。

(3) 加入木质素ECOLIG-75、防老剂TMQ、防老剂6PPD和防护石蜡后,硫化胶的硬度和拉伸强度差异不大,单独加入2份防护石蜡的硫化胶拉伸强度降幅较大,拉伸伸长率较小,几种防老剂并用体系硫化胶的硬度、拉伸强度和拉伸伸长率基本相当。防老剂对硫化胶物理性能影响较小。

(4) 单独加入防老剂TMQ的硫化胶耐热空气老化性能较好;防老剂并用体系中,100℃×72 h下,含防老剂TMQ的硫化胶较含木质素ECOLIG-75的硫化胶耐热空气老化性能稍好;125℃×24 h下,两者的耐热空气老化性能差异不大;单用木质素ECOLIG-75的热氧老化防护效果不及单用防老剂TMQ,但优于单用防老剂6PPD和防护石蜡;木质素ECOLIG-75/防老剂6PPD并用时的

由表6可知,单用防老剂时,配方2硫化胶的耐静态和动态臭氧老化性能较好,配方4和5硫化胶次之,配方3硫化胶较差,这可能是因为防老剂

热氧老化防护效果优于单用防老剂6PPD,但较防老剂TMQ/防老剂6PPD并用效果稍差,总体差异均不大。

(5) 单独加入木质素ECOLIG-75的硫化胶耐静态和动态臭氧老化性能较好,单独加入防老剂TMQ的硫化胶较差;各防老剂并用体系硫化胶的耐静态和动态臭氧老化性能差异不大;木质素ECOLIG-75的臭氧老化防护效果优于防老剂6PPD、防老剂TMQ和防护石蜡,防老剂TMQ的臭氧老化防护效果较差。

(6) 木质素ECOLIG-75可替代防老剂TMQ应用于SBR/NR胎面胶中。

参考文献:

- [1] 魏文慧,李清伟,盛雪茹,等. 木质素型橡胶助剂的研究进展[J]. 中国造纸,2021,40(8):83-89.
- [2] 王迪珍,林红旗,罗东山,等. 木质素在丁腈橡胶阻燃中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,1999(2):126-128.
- [3] 付禧,许民. 碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(7):737-740.
- [4] 周明松,莫贤科,楼宏铭,等. 不同预处理酶解木质素对丁腈橡胶的补强性能研究[J]. 高校化学工程学报,2014(4):830-836.
- [5] 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.
- [6] 周敏,盛丽萍,苏胜培. 木质素/橡胶复合材料研究进展[J]. 邵阳学院学报(自然科学版),2020,17(1):84-90.
- [7] 孙帆. 橡胶助剂复配及应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2021.
- [8] 喻鹏,蒋灿,姚晓杰,等. 木质素在橡胶中的应用研究进展[J]. 高分子通报,2015(3):26-35.
- [9] 高磊. 木质素补强乳聚丁苯橡胶的应用基础研究[D]. 兰州:兰州交通大学,2015.
- [10] 南京工业大学. 木质素在制备子午线轮胎中的应用[P]. 中国:CN 202010650027.0,2020-10-09.
- [11] 崔勇,王文亮,常建民. 热解温度对木质素与废旧橡胶催化共热解特性的影响规律[J]. 东北林业大学学报,2019,47(8):88-92.
- [12] 季行行,吕阳,史新妍. 木质素改性丙烯酸酯橡胶/聚乳酸共混体

- 系的性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 82-87.
- [13] 许民, 付喜. 改性木粉/碱木质素在橡胶中的应用研究[J]. 林业工程学报, 2017, 2(4): 84-89.
- [14] 刘忠林, 刘婉玉, 洗学权, 等. HDPE/硅烷偶联剂改性木质素复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(6): 1-5.
- [15] 王筱捷, 刘树生, 程贤甦. 溶剂型木质素改性三元乙丙橡胶的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(11): 1316-1319.
- [16] 刘树生, 程贤甦. 木质素-聚苯乙烯乳液共沉物在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8(4): 14-16.
- [17] 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.
- [18] 吕工兵. 木质素改性丁基橡胶结构与性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(21): 16-20.
- [19] 何海陆, 廖泽栋, 徐建双, 等. 木质素/蒙脱土复合物在丁苯橡胶中的应用研究[J]. 精细化工中间体, 2012, 42(2): 55-59.
- [20] 莫贤科, 周明松, 楼宏铭, 等. 酶解木质素/炭黑复合补强体系对丁腈橡胶的补强性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 51-56.
- [21] 李滨, 刘超, 陈峻峰. 改性木质素绿色化学湿法混炼对橡胶与橡胶助剂性能的提升[J]. 橡胶工业, 2021, 68(12): 883-889.
- [22] 谢忠麟, 杨敏芳. 橡胶制品实用配方大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005(1): 2-4.

收稿日期: 2022-12-05

Application of a New Environmental-friendly Antioxidant Lignin ECOLIG-75 in SBR/NR Tread Compound

YANG Hongwei, FANG Xiaodong, XU Qi

(Ningbo Actmix Rubber Chemicals Co., Ltd, Ningbo 315031, China)

Abstract: The application of lignin ECOLIG-75 to replace antioxidant TMQ in styrene butadiene rubber (SBR)/natural rubber (NR) tread compound and its effect in combination with antioxidant 6PPD and protective paraffin were studied. The results showed that, compared with the compound with antioxidant TMQ, the compound with lignin ECOLIG-75 had higher cross-linking density, similar physical properties and better ozone aging resistance. The protective effect of lignin ECOLIG-75 and antioxidant 6PPD blending under thermo-oxidative aging was better than that of antioxidant 6PPD alone. Lignin ECOLIG-75 was non-toxic and non-polluting, which was a sustainable and environmental-friendly substitute for antioxidant TMQ.

Key words: SBR; NR; lignin; antioxidant; aging resistance

多款轮胎荣获工信部2022年度

绿色设计产品认定

日前,工业和信息化部公布了2022年度绿色制造名单,包括绿色工厂、绿色设计产品、绿色工业园区、绿色供应链管理企业名单。

入选“2022年度绿色设计产品名单”的汽车轮胎包括:江苏通用科技股份有限公司的215/50ZR17 GA5轿车子午线轮胎;青岛双星轮胎工业有限公司的225/55R17“全防爆”轿车子午线安全轮胎、255/45R19 EV新能源轿车专用轮胎、12R22.5 DLA115低滚动阻力绿色载重汽车子午线轮胎、12R22.5 D116低碳环保载重汽车子午线轮胎;青岛森麒麟轮胎股份有限公司的绿色高性能

运动轮胎RapidDragon、绿色低碳新能源汽车轮胎QirinEV、超长里程绿色轮胎D1D1、超静音绿色环保轮胎Qirin990;赛轮集团股份有限公司的12R22.5长途型载重汽车子午线轮胎、50.8 cm (20英寸)高性能轿车子午线轮胎系列、55系列舒适型轿车子午线轮胎。

轮胎的评价标准为HG/T 5864—2021《绿色设计产品评价技术规范 汽车轮胎》。

为贯彻落实《“十四五”工业绿色发展规划》《工业领域碳达峰实施方案》,持续完善绿色制造体系,助力工业领域碳达峰碳中和,工业和信息化部开展绿色制造名单推荐工作,以发挥绿色制造先进典型的示范带动作用。

(本刊编辑部)