



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104877178 A

(43) 申请公布日 2015.09.02

(21) 申请号 201510128852.3

(22) 申请日 2015.03.24

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15  
号

(72) 发明人 王文才 张立群 付烨

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理  
有限公司 11203

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

C08K 9/12(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

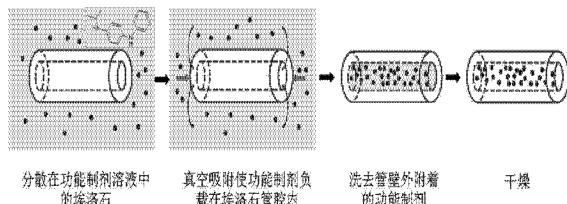
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶  
的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法，即：利用埃洛石的天然纳米管状结构作为载体采用真空物理吸附的方法在埃洛石管腔内部装载防老剂制备功能填料，并将该功能填料与橡胶复合，制备机械性能优异的耐老化橡胶复合材料，利用防老剂从埃洛石纳米管中的缓释实现复合材料功能化的长效性及可控性，本发明所提供的方法操作简便、耗时短，所制备的复合材料机械性能及耐老化性能优异。



1. 一种利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法，其特征在于，包括以下步骤：
  - 1) 将埃洛石纳米管基体在丙酮溶液中超声波分散后，将其置于浓度为 2 ~ 50g/L 的防老剂溶液中，在真空室保持真空 5 ~ 60min，再在常压下保持 5 ~ 30min，重复该循环三次以上后，用去离子水洗涤样品，在 50℃ 烘箱烘干后，得到负载防老剂的埃洛石纳米管；
  - 2) 将步骤 1) 制备的负载防老剂的埃洛石纳米管以 20 ~ 100phr 的比例与橡胶复合制备混炼胶，而后硫化成型，制得负载防老剂的埃洛石纳米管填充的橡胶复合材料。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1) 中的埃洛石纳米管的基体为天然埃洛石纳米管。
3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2) 中橡胶替换为塑料、树脂、涂料或粘合剂。
4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，丙酮溶液替换为水、乙醇、乙酸乙酯或甲苯，防老剂替换药物、蛋白质、金属或金属氧化物粒子。

## 一种利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于制备功能复合材料领域,具体涉及一种利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法,尤其通过真空物理吸附制备负载防老剂的埃洛石纳米管的方法。

### 背景技术

[0002] 弹性体材料在加工,贮存和使用过程中,由于受内外因素的综合作用老化而引起其物理化学性质和机械性能的逐步变坏,最后丧失使用价值。主要表现为龟裂、发粘、硬化、软化、粉化、变色、长霉等。弹性体材料老化方式中最主要的是热氧老化,针对热氧老化通常采用在复合材料中添加抗氧化剂与氧气 / 臭氧发生反应从而减缓弹性体材料的老化。然而小分子的防老剂能够在弹性体大分子交联网络间移动并富集在弹性体制品表面产生“喷霜”现象,因此弹性体配方中防老剂的份数有严格的限定,不同种防老剂的最高添加份数不同。本专利将具体涉及一种可在将防老剂等功能制剂负载在天然埃洛石纳米管管腔内以及对其进行有效改性用以制备具备耐老化等性能的功能弹性体的方法,主要以防老剂 4010NA 为实例。

[0003] 埃洛石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 是一种天然纳米管状材料,其结构可视为由高岭土卷曲而成的 15-20 层的多壁管,内径为 10-15nm,外径为 50-70nm,长度为 1-1.5 μm。埃洛石纳米管外表面为  $\text{SiO}_2$ ,管腔内部为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,密度为 2.53g/cm<sup>3</sup>,比表面积为 60-70m<sup>2</sup>/g。不同于蒙脱土、高岭土、膨润土等片状粘土材料,埃洛石的一大优点为无需剥离便能很好地分散于水和极性聚合物中,同时它在低极性聚合物乃至熔融聚丙烯中的分散性也很好。但是为了使埃洛石在橡胶中仍能良好分散需要对其进行表面改性,例如表面硅烷偶联剂改性。由于其较高的长径比,埃洛石纳米管用作填料制备复合材料时添加份数远远低于粒状填料。在埃洛石纳米管管腔内负载功能制剂,如防腐剂、阻燃剂、抗生素等赋予埃洛石功能性,使其能够用于制备功能性复合材料。埃洛石纳米管的负载容积为 10-15wt%,溶液中负载制剂的释放时间为几小时到几天不等,聚合物基体中为几个月到数年不等。

[0004] 近两百年来,人们致力于研究填料增强弹性体复合材料,一方面可以提高橡胶的模量和强度,另一方面能够降低成本。由于天然粘土纳米粒子的高增强效率和低填充率,使天然粘土纳米粒子作为填料的研究引起了极大关注,其中棒状和管状粘土纳米粒子如坡缕石、凹凸棒石、埃洛石用于增强橡胶无需剥离可直接复合。因此,在埃洛石纳米管中负载功能制剂利用其缓释作用使其作为功能性填料用以增强橡胶等复合材料是极具创新性的。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决现有制备橡胶复合材料技术中存在的不足,而提供利用埃洛石缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法。本发明所提供的方法操作简便、耗时短,所制备的耐老化橡胶机械性能以及耐老化性能好。

[0006] 本发明采用埃洛石纳米管作为基体,利用真空吸附将功能制剂负载在埃洛石纳米管腔内之后,将负载功能制剂的埃洛石纳米管与聚合物基体复合,制备机械性能良好的功

能性聚合物 / 埃洛石复合材料, 具体步骤如下:

[0007] 1) 将埃洛石纳米管基体在丙酮溶液中超声波分散后, 将其置于浓度为 2 ~ 50g/L 的防老剂溶液中, 在真空室保持真空 5 ~ 60min, 再在常压下保持 5 ~ 30min, 重复该循环三次以上后, 用去离子水洗涤样品, 在 50℃ 烘箱烘干后, 得到负载防老剂的埃洛石纳米管;

[0008] 2) 将步骤 1) 制备的负载防老剂的埃洛石纳米管以 20 ~ 100phr 的比例与橡胶复合制备混炼胶, 而后硫化成型, 制得负载防老剂的埃洛石纳米管填充的橡胶复合材料。

[0009] 进一步, 步骤 1) 中的埃洛石纳米管的基体为天然埃洛石纳米管。

[0010] 步骤 2) 中橡胶基体可替换为其他聚合物, 包括塑料、树脂、涂料以及粘合剂等。

[0011] 其中, 步骤 1) 中所述的方法对于所有的功能制剂都适用, 包括但不限于药物、蛋白质、金属及其氧化物粒子等。分散埃洛石的溶剂与配制功能制剂溶液的溶剂一致即可, 不限于丙酮, 可替换为水、乙醇、乙酸乙酯或甲苯, 防老剂替换药物、蛋白质、金属或金属氧化物粒子。

[0012] 本发明的原理在于: 利用真空吸附作用使防老剂溶液充满埃洛石纳米管内部, 通过洗涤干燥过程, 溶液中的防老剂负载在埃洛石纳米管腔内, 得到功能化的埃洛石纳米管。将负载防老剂的埃洛石纳米管与橡胶基体复合, 防老剂从埃洛石纳米管两端缓慢释放至橡胶基体中, 实现提高防老剂用量又不引起喷霜的目的, 同时埃洛石纳米管又对橡胶基体起到增强的作用。

[0013] 与现有制备耐老化橡胶技术相比较, 本发明方法具有以下有益效果:

[0014] 1) 本发明可制备负载各种功能制剂的埃洛石纳米管用做功能填料, 且操作简便, 耗时短, 成本低。

[0015] 2) 本发明所制备的负载功能制剂的埃洛石纳米管用于聚合物增强无需像片状粘土一样进行剥离, 而且较粒状纳米填料所需的添加份数要小得多可以保持产品的胶感。

[0016] 3) 本发明所制备的负载功能制剂的埃洛石纳米管的可控缓释作用能够在不引起喷霜的前提下增大橡胶配方中的功能制剂用量进而提高橡胶的功能性。

[0017] 4) 本发明对功能制剂的成分没有限制, 功能制剂的负载不会影响埃洛石的物理机械性能。

## 附图说明

[0018] 图 1 制备负载功能制剂埃洛石纳米管流程图。

[0019] 图 2 实施例 1 负载防老剂 4010NA 的埃洛石纳米管的热重分析 (TGA) 曲线。

[0020] 图 3 实施例 1 负载防老剂 4010NA 的埃洛石的防老剂释放曲线。

[0021] 图 4 实施例 1 埃洛石 / 丁苯胶复合材料的微观形貌, 其中 (a) 埃洛石 / 丁苯胶复合材料的截面扫描电子显微镜 (SEM) 照片, (b) 埃洛石 / 丁苯胶复合材料的超薄切片透射电子显微镜 (TEM) 照片。

[0022] 图 5 实施例 1 中埃洛石 / 丁苯胶复合材料 (SBR#1) 老化前后的机械性能, 对比例 3 ~ 5 中埃洛石 / 丁苯胶复合材料 (SBR#2 ~ 4) 老化前后的机械性能。

[0023] 图 6 实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 分别在室温条件下静置于白纸上 12 天和 30 天, 移除样品后白纸的照片 (图 6(a))。实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制

备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 在 90℃ 静置一定时间后的经由表面元素分析 (XPS) 测得表面氮元素含量结果 (图 6(b))。

### 具体实施方式

[0024] 实施例将埃洛石纳米管基体在丙酮溶液中超声波分散后, 将其置于浓度为 2 ~ 50g/L 的防老剂溶液中, 在真空室保持真空 5 ~ 60min, 再在常压下保持 5 ~ 30min, 重复该循环三次后, 用去离子水洗涤样品, 在 50℃ 烘箱烘干后, 得到负载防老剂的埃洛石纳米管; 但本发明不局限于防老剂。

[0025] 实施例 1

[0026] 1) 按图 1 所示流程, 将等体积的质量分数为 5% 的埃洛石丙酮分散液与质量分数为 10% 的防老剂 4010NA 丙酮溶液混合, 埃洛石与防老剂的投料比为 1:2, 以 60 转/min 的搅拌速率搅拌 5min, 将混合液在真空室保持真空 30min, 再在常压下保持 15min, 重复该过程三次, 离心分离得到负载防老剂 4010NA 的埃洛石, 用去离子水洗涤三次, 在 50℃ 烘箱干燥。

[0027] 2) 利用紫外可见光吸收光谱研究负载防老剂 4010NA 的埃洛石纳米管防老剂释放过程, 将 50mg 负载防老剂的埃洛石置于 1mL 去离子水或环己烷中搅拌一定时间, 每次经过离心分离溶液后补充新的溶剂, 利用紫外可见吸收光谱对上层清液进行分析。

[0028] 3) 取 20g 负载防老剂 4010NA 的埃洛石纳米管, 采用以下配方制备埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1。

[0029]

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
防老剂 4010NA	1.5
负载防老剂 4010NA 的埃洛石	40

[0030] 注: 硫化条件为 150℃ × 7min。

[0031] 4) 将所制得埃洛石 / 丁苯胶复合材料进行热氧老化, 采用的老化条件为 90℃ 和 120℃ 分别老化 1 天、3 天和 7 天。

[0032] 本实施例中埃洛石、防老剂 4010NA、负载防老剂 4010NA 的埃洛石的热重分析曲线见图 2, 负载防老剂 4010NA 的埃洛石在去离子水中和环己烷中的释放曲线见图 3。

[0033] 本实施例中所制得的埃洛石 / 丁苯胶复合材料断面扫描电子显微镜 (SEM) 照片和超薄切片透射电子显微镜 (TEM) 照片分别见图 4(a) 和图 4(b), 埃洛石 / 丁苯胶复合材料老化前后的机械性能见图 5 中 SBR#1。

[0034] 从图 2 中埃洛石、防老剂 4010NA、负载防老剂 4010NA 的埃洛石的失重量计算得到埃洛石管腔内防老剂的负载量为 8.1wt. %。从图 3, 负载防老剂 4010NA 的埃洛石在去离子水中和环己烷中的释放曲线可以证明防老剂 4010NA 从埃洛石管腔内可控缓慢释放出来, 如图所示, 在环己烷中的释放速度远远高于在去离子水中的释放速度, 这是由于防老剂

4010NA 在环己烷中的高溶解度。但是在环己烷中较快的释放速度仍是可以接受的,一方面因为抗老化体系需要防老剂具备一定的初始浓度,另一方面在橡胶复合材料中埃洛石纳米管表面被橡胶聚合物高分子包覆大大降低官腔内部防老剂的释放速度。从图 4 中可以看出,负载防老剂的埃洛石纳米管在橡胶基体中的分散性非常好,基本达到单分散的水平,有效增强橡胶基体,并且在橡胶加工过程中埃洛石纳米管形貌保持良好无破碎现象。

[0035] 本实施例中所制得的埃洛石 / 丁苯胶复合材料老化前后机械性能见图 5 中 SBR#1,可以看到经过 90℃老化 7 天后,埃洛石 / 丁苯胶的拉伸强度和断裂伸长率基本无变化,硬度(邵 A)略微升高,说明该橡胶的耐老化性能具有长效性,这是由于负载防老剂的埃洛石的缓释作用;而经过 120℃老化 1 天、3 天后,埃洛石 / 丁苯胶的拉伸强度、断裂伸长率和硬度(邵 A)也无明显变化,说明该橡胶的耐老化性能十分优异。

### [0036] 实施例 2

[0037] 过程同实施例 1,将步骤 1 中埃洛石与防老剂的投料比改为 4:1、2:1 以及 1:1,可得到负载防老剂 4010NA 的埃洛石纳米管。

[0038] 本实施例中不同投料比制备的负载防老剂 4010NA 的埃洛石的热重分析曲线见图 2,经计算,投料比 4:1、2:1 以及 1:1 的负载防老剂的埃洛石的负载率分别为 0.8wt. %,1.5wt. %,3.8wt. %。

### [0039] 对比例 3

[0040] 1) 取 20g 埃洛石,采用以下配方制备埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#2。

[0041]

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
埃洛石	40

[0042] 注:硫化条件为 150℃ × 17min。

[0043] 2) 将所制得埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#2 进行热氧老化,采用的老化条件为 90℃ 和 120℃ 分别老化 1 天、3 天和 7 天。

[0044] 本对比例中所制得的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#2 老化前后机械性能见图 5 中 SBR#2。

### [0045] 对比例 4

[0046] 1) 采用以下配方制备埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#3。

[0047]

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
防老剂 4010NA	1.5

[0048] 注 :硫化条件为  $150^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 。

[0049] 2) 将所制得埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#3 进行热氧老化,采用的老化条件为  $90^{\circ}\text{C}$  和  $120^{\circ}\text{C}$  分别老化 1 天、3 天和 7 天。

[0050] 本对比例中所制得的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#3 老化前后机械性能见图 5 中 SBR#3。

[0051] 对比例 5

[0052] 1) 取负载防老剂 4010NA 的埃洛石 20g,采用以下配方制备埃 洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#4。

[0053]

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
负载防老剂 4010NA 的埃洛石	40

[0054] 注 :硫化条件为  $150^{\circ}\text{C} \times 6\text{min}$ 。

[0055] 2) 将所制得埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#4 进行热氧老化,采用的老化条件为  $90^{\circ}\text{C}$  和  $120^{\circ}\text{C}$  分别老化 1 天、3 天和 7 天。

[0056] 本对比例中所制得的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#4 老化前后机械性能见图 5 中 SBR#4。

[0057] 对比实施例 1 和对比例 3 ~ 5,对比例 3 ~ 5 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 (SBR#2 ~ SBR#4) 经过热氧老化后机械性能都有比较明显的下降,而实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 的机械性能无明显变化,尤其是经过  $120^{\circ}\text{C}$  老化 7 天,对比例 3 和对比例 4 所制备的 SBR#2 与 SBR#3 变硬、破裂,而实施例 1 所制备的 SBR#1 仍然保持良好的弹性和机械性能,说明埃洛石对丁苯胶的增强作用,负载防老剂的埃洛石的缓释作用能够赋予耐老化作用长效性并且能够通过与游离防老剂的并用在不引起喷霜的前提下大幅度 (数倍乃至十数倍) 增大防老剂的用量。

[0058] 对比例 6

[0059] 1) 采用以下配方制备埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5。

[0060]

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
防老剂 4010NA	5

[0061] 注 :硫化条件为  $150^{\circ}\text{C} \times 11\text{min}$ 。

[0062] 2) 将所制得埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 分别于室温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 和  $90^{\circ}\text{C}$  静置一定时间,与实施例 1 制得的 SBR#1 对比喷霜现象。

[0063] 实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 分别在室温条件下静置于白纸上 12 天和 30 天, 移除样品后白纸的照片见图 6(a)。实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 在 90℃ 静置一定时间后的经由表面元素分析 (XPS) 测得表面氮元素含量结果见图 6(b)。

[0064] 实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 分别在室温条件下静置于白纸上 12 天和 30 天, 移除样品后白纸上残留的为防老剂, 颜色的深浅反应了防老剂的喷出量, 图 6(a) 中显示 12 天后放置 SBR#1 样品位置白纸基本无颜色变化而放置 SBR#5 样品位置白纸变为了棕黄色, 而 30 天后放置 SBR#1 样品位置白纸仍无明显颜色变化而放置 SBR#5 样品位置棕黄色加深, 说明由于埃洛石的“纳米容器”作用即使添加较高量的防老剂也不会引起喷霜。实施例 1 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#1 和对比例 6 所制备的埃洛石 / 丁苯胶复合材料 SBR#5 在 90℃ 静置一定时间后的经由表面元素分析 (XPS) 测得的表面氮元素含量反应了样品表面防老剂的量, 由图 6(b) 可见, 样品表面氮元素的含量即防老剂的量逐渐增高并且 SBR#5 样品表面的氮元素的含量远远高于 SBR#1 样品表面的, 定量地说明了将防老剂负载在埃洛石管腔中有效地控制了喷霜现象。

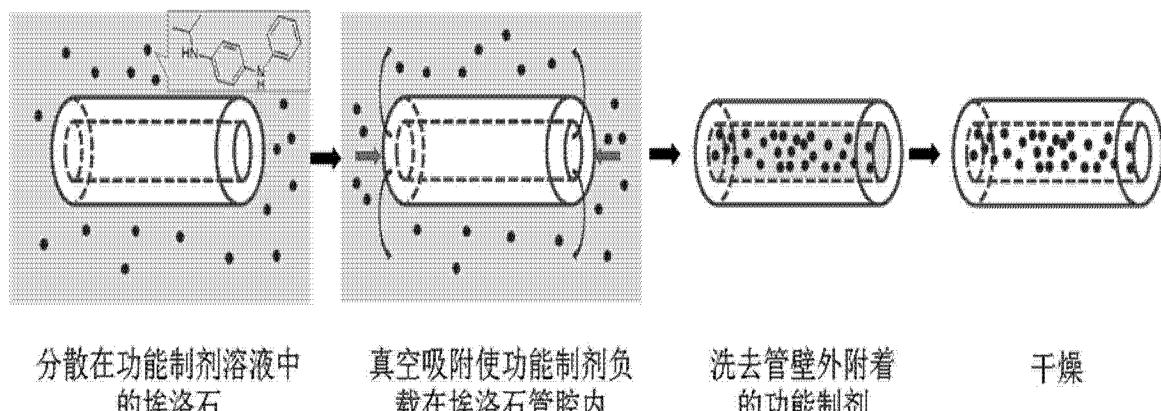


图 1

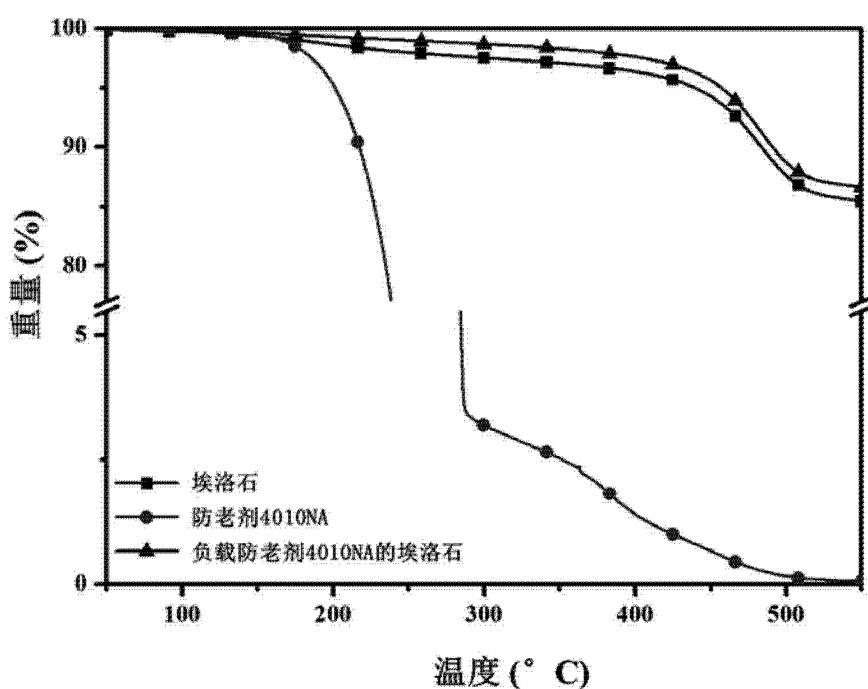


图 2

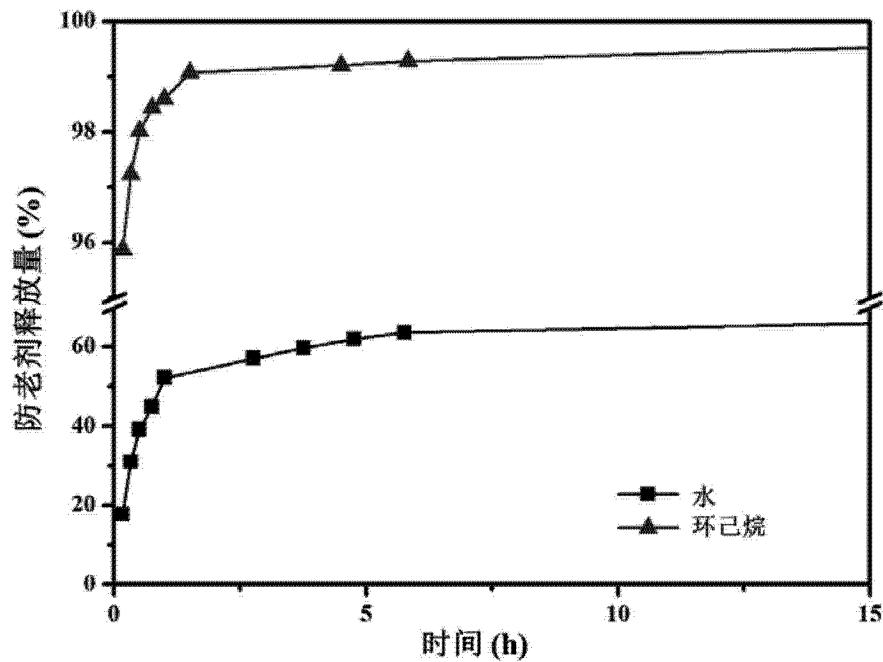


图 3

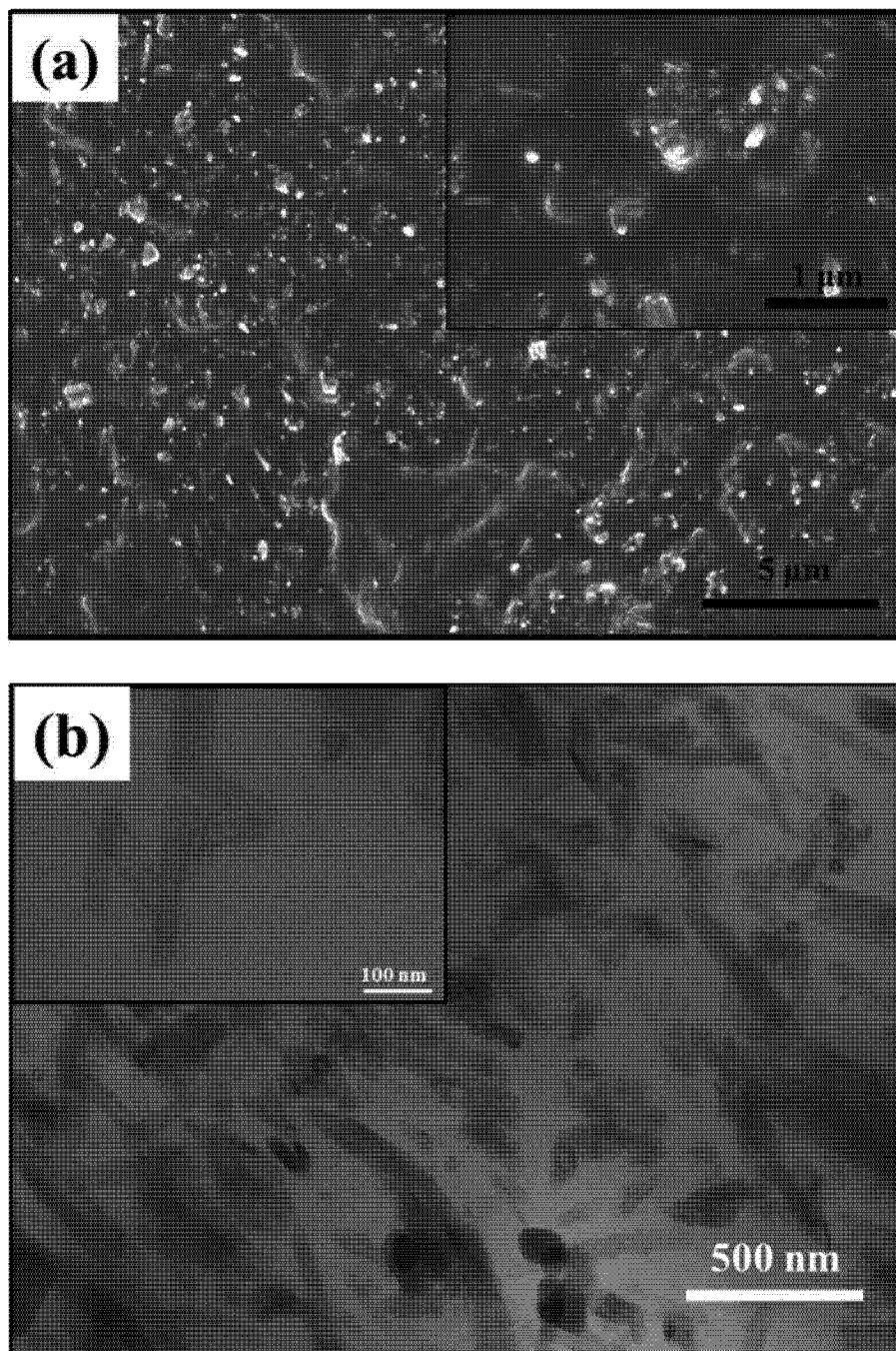


图 4

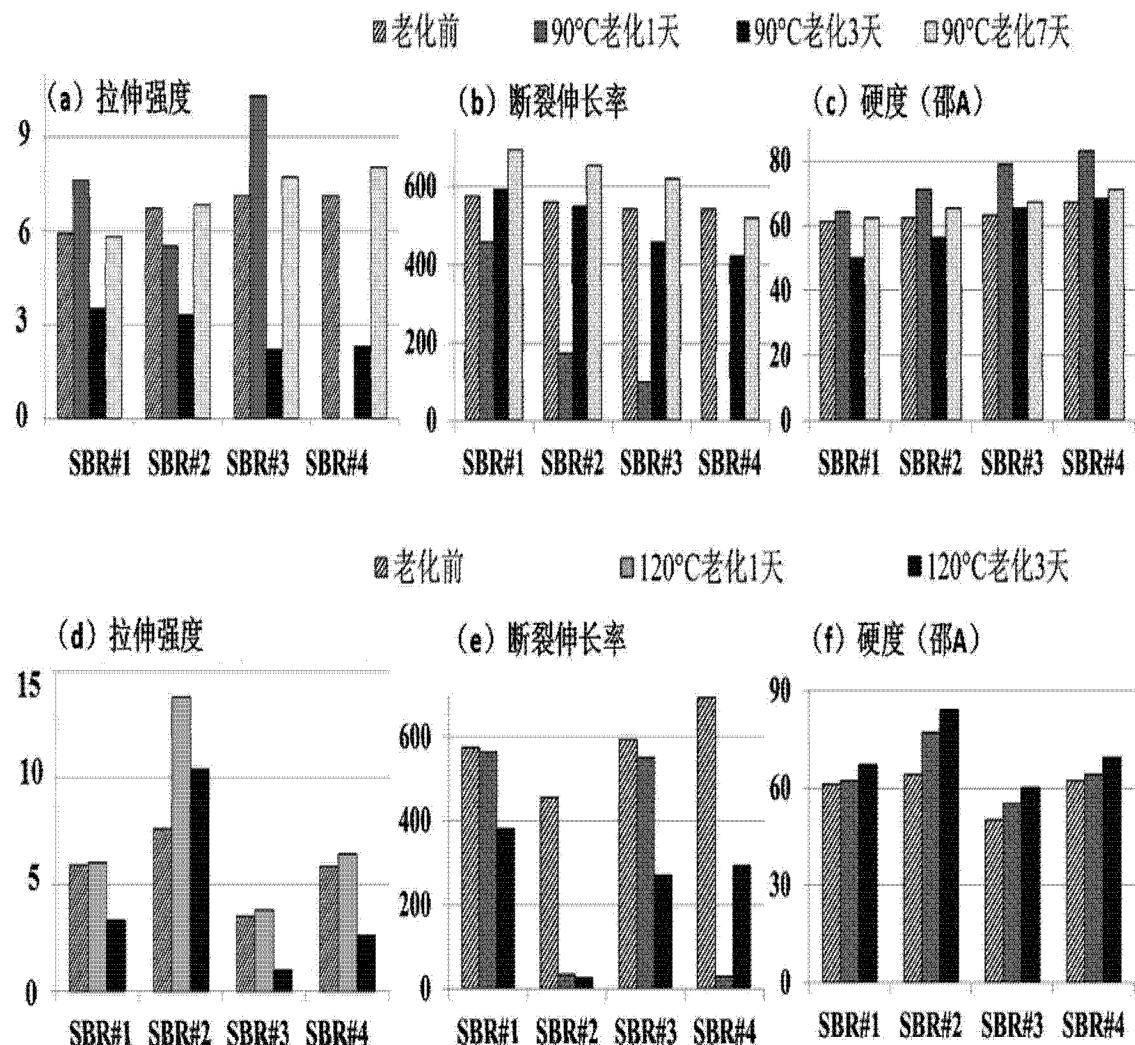


图 5

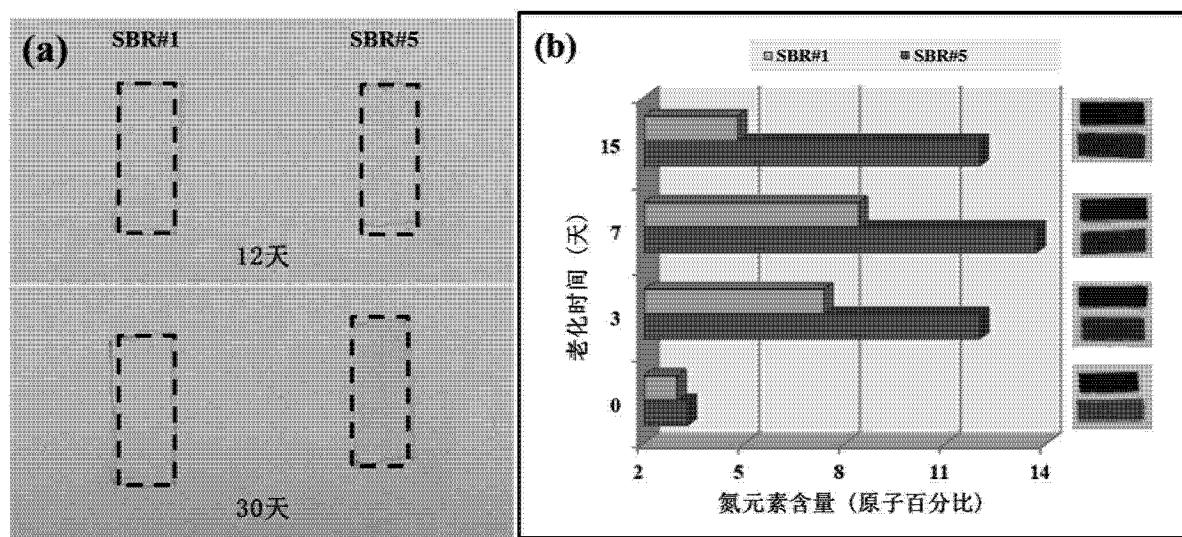


图 6