稀土型受阻酚类防老剂在天然橡胶中的应用

张永鹏[1,2],陈 俊[2*],郭绍辉[1],詹亚力[1],钱玉英[2]

[1.中国石油大学(北京)化学工程学院,北京 102249;2.广东炜林纳功能材料有限公司,广东 佛山 528521]

摘要:以受阻酚为有机配体制备稀土(镧、铈、镨、钕、钐和铕)型受阻酚类防老剂,采用红外光谱、热重分析法对合成的稀土配合物进行初步表征,研究稀土型受阻酚类防老剂对天然橡胶(NR)硫化特性、物理性能和耐老化性能的影响。结果表明:添加各稀土型受阻酚类防老剂的NR胶料具有相似的硫化特性,NR硫化胶的物理性能和耐老化性能获得改善,其中稀土镧型受阻酚类防老剂效果最佳。

关键词:稀土;受阻酚;防老剂;天然橡胶

中图分类号:TQ330.38+2;TQ332.1+2 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-890X(2013)12-0738-05

天然橡胶(NR)的老化过程是自动催化氧化过程,属于自由基链式反应,其中添加防老剂是防止或延缓橡胶老化最常用的方法之一[1]。

受阻酚类防老剂具有低毒、污染性小等优点,被广泛用于浅色橡胶制品中。近些年研究发现稀土具有优良的抗氧化能力[2-4],稀土离子具有$4f^{0-14}5d^{1-10}6s^2$电子层结构,大量空轨道与游离基具有很强的结合能力,能够使链式反应终止,从而有效地抑制自动氧化作用。

由于稀土离子能与某些含氧、硫、氮原子的有机化合物形成配合物,因此本工作以受阻酚为有机配体与稀土(镧,铈,镨,钕,钐和铕)化合物配位,制备稀土型受阻酚类防老剂并将其加入NR胶料中,研究其对NR硫化特性、物理性能和耐老化性能的影响,筛选出最佳的稀土型受阻酚类防老剂,为研究稀土在防老剂领域的应用做初步探索。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3#烟胶片,广州力本橡胶原料有限公司提供;稀土型受阻酚类防老剂,实验室自制。

1.2 试验配方

NR(变品种) 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.5,促进剂DM 0.5,防老剂(变种类) 1.5。

1.3 设备和仪器

S(X)K-160A型开炼机,上海轻工机械股份有限公司产品;XL13-DXS型平板硫化机,上海亚月橡塑机械有限公司产品;LX-A型橡胶邵尔A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;DZF-6251型真空干燥箱,上海一恒科技有限公司产品;UT-2080型电子拉力试验机,UA-2071A型热氧老化试验箱和UR-2010SD型智能型硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;TENSOR 27型红外光谱(IR)仪,德国布鲁克公司产品;TG209F3型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上将NR薄通6次(辊距0.5 mm),按常规混炼方法加入小料,最后加入防老剂和硫黄。混炼胶停放过夜后在硫化仪上测试硫化特性,硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为150 ℃×t_{90}。

1.5 测试分析

1.5.1 IR分析

配合物与溴化钾充分研磨后压片,采用IR仪进行分析,波数范围为4 000~500 cm^{-1}。

1.5.2 热稳定性能

热稳定性能采用TG分析仪进行分析,试验条件:空气气氛,温度范围 30~900 ℃,升温速率 10 ℃·min^{-1}。

1.5.3 硫化特性

硫化特性采用硫化仪按照GB/T 9869—

作者简介:张永鹏(1986—),男,山东济南人,硕士,主要从事稀土及橡胶防老剂应用方面的研究,现在广东炜林纳功能材料有限公司工作。

*通信联系人

1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》进行测试,温度为 150 ℃。

1.5.4 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,哑铃形试样,拉伸速率 500 mm·min^{-1}。

1.5.5 耐老化性能

耐老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,将哑铃形试样按一定间隔悬挂于热氧老化烘箱中,在 100 ℃下分别老化 1,2 和 3 d 后取出试样,进行相关性能测试。

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

稀土配合物和有机配体的主要 IR 吸收峰波数见表 1。稀土镧配合物和有机配体的 IR 图谱如图 1 所示。

从图 1 可以看出,有机配体和镧配合物在 1 433,1 365,1 310,1 230,1 000,880,800,690,620 和 520 cm^{-1}附近均出现了相似吸收峰,这些峰源于配体的骨架振动;3 631 和 3 644 cm^{-1}周围出现中等强度的吸收峰,分别属于有机配体和镧配合物的酚羟基伸缩振动,这说明在反应过程中,酚羟基未参与反应;2 957,2 914 和 2 874 cm^{-1}处吸收峰归属为—CH_3 和—CH_2 的伸缩振动;1 434 cm^{-1}处吸收峰为 C—H 键的弯曲振动。有机配体在 1 705 cm^{-1}处的吸收峰归属于羰基,镧配合物中该峰移至 1 535 cm^{-1}处,这说明羰基中的氧与稀土离子进行了配位;镧配合物在 1 128 cm^{-1}附近出现了配位羟基的弯曲振动吸收峰[5],在 3 480 cm^{-1}处有一较宽的羟基伸缩振动吸收峰,这说明配合物中含有配位水。可见,合成的镧配合物是不同于有机配体的新物质。

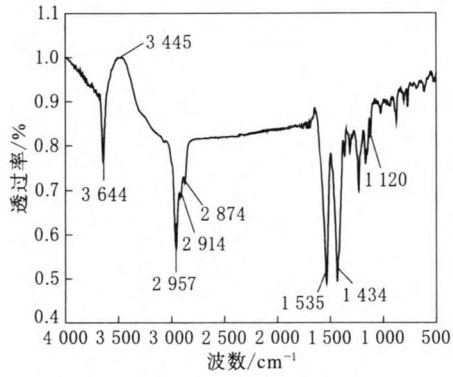
2.2 热稳定性能

镧配合物和有机配体的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。

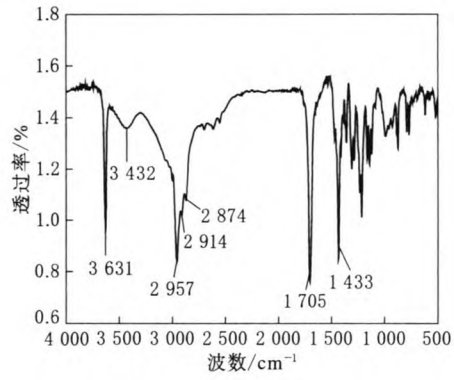
从图 2 可以看出,有机配体在 250.3 ℃出现唯一质量减小台阶,说明有机配体在此温度迅速分解,最终完全氧化,残余质量为零。镧配合物热分解过程分为 4 步,在 240 ℃以前无明显且较大的质量减小台阶,质量损失率仅为 2.6%,这说明镧配合物中有溶剂小分子或者结晶水的存在;第 2 步热质量损失温度范围为 200～250 ℃,此为配位羟基受热分解引起,即失去配位水的过程[6];第 3 和 4 步热质量损失温度范围为 250～480 ℃,是镧配合物失去有机配体和硝酸根离子的过程,最后分解产物为氧化镧,质量保持率为 15.3%。有机配体在形成稀土镧配合物后热稳定性提高。

表 1　稀土配合物和有机配体的主要 IR 吸收峰波数　　cm^{-1}

项　目	有机配体	配合物					
		镧	铈	镨	钕	钐	铕
$\nu_{(Ar-OH)}$	3 631	3 644	3 644	3 644	3 644	3 645	3 645
$\nu_{(-CO-)}$	1 705	1 535	1 536	1 537	1 536	1 546	1 547
$\nu_{as(HOH)}$	—	3 480	3 497	3 485	3 468	3 475	3 480
$\delta_{(REOH)}$	—	1 120	1 120	1 120	1 121	1 121	1 120



(a)镧配合物

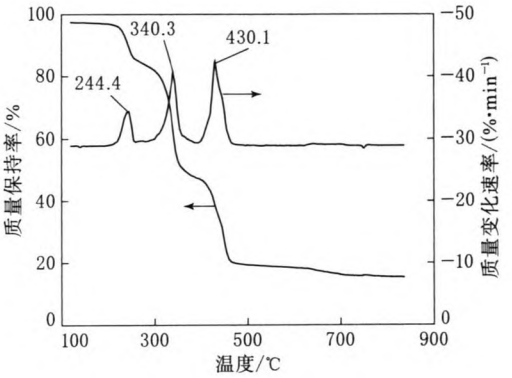


(b)有机配体

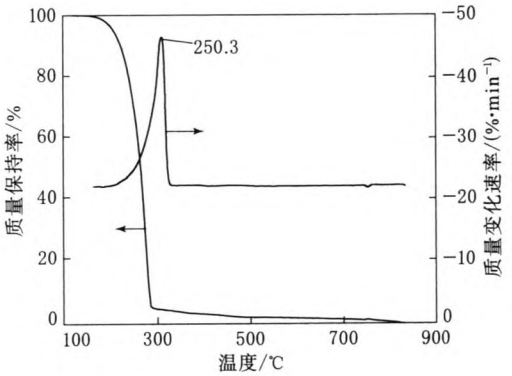
图 1　稀土镧配合物和有机配体的 IR 图谱

2.3 硫化特性

不同防老剂对 NR 胶料硫化特性的影响如表 2 所示。



(a)镧配合物



(b)有机配体

图2 镧配合物和有机配体的TG和DTG曲线

从表2可以看出，加入稀土型受阻酚类防老剂后，NR胶料的 M_L 和 M_H 呈增大趋势，可见加入稀土型受阻酚类防老剂可以强化NR网络结构，提高橡胶的交联密度。对比有机配体和稀土配合物可以发现：加入稀土对橡胶起增强交联作用，但加入有机配体对胶料的硫化特性影响不大。从表2还可以看出，加入稀土型受阻酚类防老剂的胶料的 t_{s2} 延长，从而提高了胶料的操作安全性，但胶料的 t_{90} 延长，降低了硫化速度。

2.4 物理性能

不同防老剂对NR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出，与未加防老剂或加入有机配体的NR硫化胶相比，添加稀土配合物的NR硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度均有所增大，但拉断伸长率减小，这主要是因为稀土配合物的加入有助于橡胶网络结构的完善，增大了NR硫化胶的交联密度。关于稀土配合物可以改善硫化胶物理性能的原因，有关研究[7-8]认为稀土金属与有机分子之间形成了化学键，稀土元素中含有大量空的 f 轨道，这种结构很容易与有机配体形成配合物，当硫化胶受力时，稀土元素的空 f 轨道与有机分子之间产生了“瞬时巨大配合物”，引起其物理性能的补强效应。

表2 不同防老剂对NR胶料硫化特性的影响

项目	空白	有机配体	配合物					
			镧	铈	镨	钕	钐	铕
M_L/(N·m)	0.26	0.22	0.31	0.33	0.33	0.35	0.32	0.31
M_H/(N·m)	5.07	4.92	5.33	5.34	5.33	5.28	5.33	5.32
t_{s2}/min	3.43	4.32	3.83	3.82	3.82	3.78	4.02	3.98
t_{90}/min	5.47	7.38	7.32	6.93	7.33	7.02	7.47	7.32
硫化速率指数[1)]/min⁻¹	49.02	32.68	28.65	32.15	28.49	30.86	28.99	29.94

注：1)硫化速率指数＝100/($t_{90}-t_{s2}$)。

表3 不同防老剂对NR硫化胶物理性能的影响

项目	空白	有机配体	配合物					
			镧	铈	镨	钕	钐	铕
邵尔A型硬度/度	39.5	40.5	41.3	41.8	40.7	41.2	41.3	40.8
100%定伸应力/MPa	0.81	0.82	0.85	0.88	0.86	0.82	0.84	0.85
300%定伸应力/MPa	2.04	2.09	2.18	2.23	2.26	2.14	2.25	2.14
拉伸强度/MPa	25.10	23.92	25.51	25.24	25.53	25.82	25.13	25.86
拉断伸长率/%	695	698	693	672	673	683	670	687

2.5 耐老化性能

不同防老剂对NR硫化胶耐老化性能的影响如表4所示。

从表4可以看出：随着老化时间的延长，NR

表 4　不同防老剂对 NR 硫化胶耐老化性能的影响

项　目	空白	有机配体	配合物					
			镧	铈	镨	钕	钐	铕
100%定伸应力/MPa								
老化 1 d	0.92	0.96	0.97	1.00	0.97	0.97	1.00	1.00
老化 2 d	0.96	0.98	1.04	1.06	1.05	1.06	1.05	1.09
老化 3 d	0.94	1.02	1.06	1.08	1.04	1.09	1.04	1.07
300%定伸应力/MPa								
老化 1 d	2.74	2.73	2.89	2.99	2.85	2.81	3.02	2.98
老化 2 d	3.73	3.84	4.33	4.24	4.30	4.39	4.32	4.73
老化 3 d	3.46	3.88	4.29	4.34	3.84	4.56	4.11	4.30
拉伸强度/MPa								
老化 1 d	23.42	22.31	24.54	25.23	23.72	25.20	22.92	23.34
老化 2 d	21.26	20.33	23.62	21.92	20.93	21.96	22.08	20.35
老化 3 d	14.79	17.39	18.73	17.45	18.39	17.70	18.75	18.44
拉断伸长率/%								
老化 1 d	590	590	597	590	588	601	570	574
老化 2 d	492	480	490	475	486	464	471	474
老化 3 d	475	471	475	449	466	440	469	443

硫化胶的定伸应力呈现先增大后减小趋势，这说明 NR 硫化胶的交联密度具有同样的变化规律。添加稀土配合物的补强效果优于添加有机配体，进一步说明稀土的加入有利于 NR 硫化胶交联密度的增大和耐老化性能的提高。对比各稀土配合物对 NR 硫化胶定伸应力的影响可以看出，稀土钕、铕、镧、钐和铈配合物的效果最为明显。

随着老化时间的延长，NR 硫化胶的拉伸强度均减小，其中未添加防老剂 NR 硫化胶的拉伸强度衰减速度最快，而添加有机配体和稀土配合物后，NR 硫化胶拉伸强度衰减速度较缓，但添加稀土配合物的效果更加明显，其中镧配合物的效果最好。这是由于稀土元素大量的空轨道具有很强与游离基结合的能力，使得自由基链式反应终止，从而有效地抑制了自动氧化作用的继续进行。

随着老化时间的延长，NR 硫化胶的拉断伸长率均减小，其中添加有机配体和稀土配合物后，NR 硫化胶的拉断伸长率较未添加防老剂 NR 硫化胶有所减小。这是由于 NR 硫化胶交联密度的增大导致拉断伸长率有所减小。加入稀土配合物的 NR 硫化胶的拉断伸长率较加入有机配体的 NR 硫化胶有所减小。

对添加稀土型受阻酚类防老剂的 NR 硫化胶耐老化性能进行分析，该类防老剂耐热氧老化机理为：一方面受阻酚的酚羟基可以结合1～2 个自由基[10]，起到耐老化的作用；另一方面稀土元素大量空轨道具有很强的与游离基结合的能力，使得链式反应终止，从而有效地抑制了自动氧化作用的继续进行，稀土元素的络合作用在热氧老化前形成了一些络合结构，阻碍了自动氧化过程的进行，NR 硫化胶热氧化后产生的烯酸、烯酮等也与稀土形成络合物，进一步阻碍自动氧化的继续进行[4]。

3　结论

(1)稀土型受阻酚类防老剂的 IR 和 TG 分析结果显示，有机配体在形成稀土配合物后热稳定性显著提高；添加各稀土型受阻酚类防老剂的 NR 胶料具有相似的硫化特性；与有机配体相比，添加稀土型受阻酚类防老剂的 NR 胶料具有较大的 M_L 和 M_H、相近的 t_{90}。

(2)稀土型受阻酚类防老剂的加入有助于橡胶网络结构的完善，从而使 NR 硫化胶的交联密度增大、物理性能提高；与未添加防老剂和添加有机配体的 NR 硫化胶相比，添加稀土型受阻酚类防老剂的 NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度均增大，但拉断伸长率有所减小。

(3)对比稀土型受阻酚类防老剂对 NR 胶料性能的影响可以看出，稀土镧型受阻酚类防老剂的应用效果最佳。

参考文献：

[1] Sulekha P B, Joseph R, Manjooran K B. New Oligomer-bound Antioxidant in Natural Rubber/Polybutabiene Rubber and

Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,93(1):437-443.

[2] Li T R,Yang Z Y,Wang B D,et al. Synthesis,Characterization,Antioxidant Activity and DNA-binding Studies of Two Rare Earth(Ⅲ) Complexes with Naringenin-2-hydroxy Benzoyl Hydrazone Ligand[J]. European Journal of Medicinal Chemistry,2008,43(8):1688-1695.

[3] Liu Y C,Yang Z Y. Crystal Structure,Antioxidation and DNA Binding Properties of Eu(Ⅲ) Complexes with Schiff-base Ligands Derived from 8-Hydroxyquinoline-2-Carboxyaldehyde and Three Aroylhydrazines[J]. Journal of Inorganic Biochemistry,2009,103(7):1014-1022.

[4] 谢婵,贾志欣,罗远方,等. 2-巯基苯并咪唑钐配合物在天然橡胶中防老化作用的研究[J]. 高分子学报,2011(3):320-326.

[5] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如,汪仁庆,译. 北京:化学工业出版社,1986:254.

[6] 中南矿冶学院分析化学教研室. 化学分析手册[M]. 北京:科学出版社,1982:266.

[7] Qiu G M,Zhou L X,Zhang M,et al. Preparation and Mechanical Performance of Rare Earth Containing Composite Elastomer[J]. Journal of Rare Earths,2001,19(4):260-265.

[8] 张明,李幼荣,邱关明,等. 稀土复合弹性材料的抗热氧化作用[J]. 中国稀土学报,2000,18(4):318-321.

[9] 纪魏,王鉴,张学佳,等. 受阻酚类抗氧剂的复配及发展方向[J]. 化学工业与工程技术,2007,28(2):34-38.

收稿日期:2013-06-05

Application of Rare Earth Type Hindered Phenolic Antioxidant in NR Compound

ZHANG Yong-peng[1,2],*CHEN Jun*[2],*GUO Shao-hui*[1],*ZHAN Ya-li*[1],*QIAN Yu-ying*[2]

(1. China University of Petroleum,Beijing 102249,China;2. Guangdong Winner Functional Materials Co. ,Ltd,Foshan 528521,China)

Abstract:The hindered phenolic antioxidants with rare earth (lanthanum,cerium,praseodymium,neodymium,samarium and europium) were characterized by IR spectrometry and thermogravimetry analysis method,and the influence of the antioxidant type on the curing behavior,physical properties and aging resistance of the NR compound was investigated. The results showed that,NR compounds with the rare earth type hindered phenolic antioxidants had similar curing behavior,the physical properties and aging resistance of the vulcanizates were improved,and the lanthanum hindered phenolic antioxidant showed the best result.

Key words:rare earth;hindered phenol;antioxidant;NR

一种甲基乙烯基硅橡胶连续生产线

中图分类号:TQ330.4+2; **文献标志码**:D

由佛山市金银河机械设备有限公司申请的专利(公开号 CN 102816329A,公开日期 2012-12-12)“一种甲基乙烯基硅橡胶连续生产线”,涉及的甲基乙烯基硅橡胶连续生产线包括主料预处理机构、辅料预处理机构、混合机、预热器、多段管式聚合器和主螺杆挤出机。其中主料预处理机构包括脱水釜、高位储槽、计量罐和计量泵,脱水釜通过输送泵与高位储槽连接,高位储槽的物料依次经过计量罐和计量泵后加入到混合机中;辅料预处理机构包括搅拌罐、计量罐和计量泵,辅料在搅拌罐中搅拌后,依次经过计量罐和计量泵后加入到混合机中;混合机通过高压输送泵与预热器连接,预热器与多段管式聚合器连接,物料经过预热器的预热和多段管式聚合器的聚合后,再通过侧喂料螺杆机加入到主螺杆挤出机中;主螺杆挤出机设置有若干个抽真空孔,抽真空孔与抽真空设备连接。与现有技术相比,该生产线可以提高生胶的生产效率以及产品质量,同时降低了生产成本。

(本刊编辑部 赵 敏)