

甲基丙烯酸铈的制备及其补强天然橡胶性能研究

李梅, 王博, 郝伟, 柳召刚, 胡艳宏, 王觅堂

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:制备甲基丙烯酸铈 $[\text{Ce}(\text{MAA})_3]$, 并对其补强天然橡胶(NR)性能进行研究。结果表明: $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的粒径为20 μm 左右;硫化后,胶料中 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的粒径明显减小,分散效果较好,与橡胶的相界面作用增强;在一定范围内,随着 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量增大, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度增大, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量为40份时,其补强效果较好。

关键词:甲基丙烯酸铈;天然橡胶;补强;物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)08-0475-04

作为橡胶工业重要的活性助剂,不饱和羧酸盐,特别是甲基丙烯酸锌和镁盐类^[1-3]得到广泛应用。在采用过氧化物硫化体系的胶料中,不饱和羧酸盐与橡胶大分子结合形成一种离子交联键,该交联键兼具共价键与多硫键的特点,赋予硫化胶优异的抗撕裂性能和耐热性能^[4]。因此,不饱和羧酸盐具有交联和补强的作用。

目前,采用甲基丙烯酸稀土配合物补强橡胶,特别是补强非极性橡胶的研究比较少见。将稀土材料与不饱和羧酸结合可提高稀土与橡胶的相容性。朱泓锁^[5]的研究表明,相对于一价盐,高价态的二价盐可使硫化胶的交联密度增大,拉伸性能提高。因此,对更高价态的甲基丙烯酸稀土配合物的研究具有重要意义。

本工作制备一种甲基丙烯酸稀土配合物,即甲基丙烯酸铈 $[\text{Ce}(\text{MAA})_3]$,并对其补强天然橡胶(NR)的性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SCRWF; 硫化剂DCP, 质量分数为0.9, 江苏东洋化工厂产品。硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$, 自制。甲基丙烯酸(MAA), 分析纯; 碳酸氢铵

$(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, 分析纯; 无水乙醇, 市售品。

1.2 配方

NR 100, 硫化剂DCP 2, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 变量。

1.3 主要仪器与设备

Spectrum RXI型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪, Perkin Elmer公司产品; Vario EL III型元素分析仪, 德国元素分析系统公司产品; QUANTA 400环境扫描电子显微镜(SEM), 荷兰飞利浦公司产品; DL-C2500N型电子万能试验机, 江都市新真威试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) $\text{Ce}(\text{MAA})_3$

将一定浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与 NH_4HCO_3 溶液按摩尔比1/2进行反应, 得到沉淀物 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, 将其洗涤、过滤、干燥。将干燥后的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 加入适量水中, 搅拌分散, 然后缓慢加入一定量MAA, 反应一段时间后, 趁热过滤, 将滤液减压蒸馏, 除去水分, 再加入无水乙醇溶解, 继续减压蒸馏, 干燥, 得到白色粉末状生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 。

(2) 混炼胶和硫化胶

将NR在密炼机中塑炼3 min, 取出后再在开炼机上塑炼至包辊, 少量分多次加入 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$, 混炼均匀后加入硫化剂DCP, 继续混炼均匀, 薄通, 下片, 停放24 h。混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150 $^{\circ}\text{C}$ /11 MPa $\times$ 30 min。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR分析

采用FTIR仪对生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 进行分析,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51564040); 内蒙古自然科学基金资助项目(2015MS0218); 内蒙古科技大学产学研合作培育基金资助项目(PY-201411)

作者简介:李梅(1965—), 女, 内蒙古鄂尔多斯人, 内蒙古科技大学教授, 博士, 主要从事稀土冶金应用方面的研究工作。

用溴化钾压片法制样。

1.5.2 元素分析

采用元素分析仪对生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 进行元素分析,标准样为乙酰苯胺。

1.5.3 SEM分析

采用QUANTA 400环境SEM观察试样的尺寸和形貌及其在胶料中的分散情况。

1.5.4 物理性能

拉伸性能和撕裂性能分别按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》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

MAA和生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的红外光谱如图1所示。由图1可以看出:对比两条谱线,1 700 cm^{-1} 处的C=O键吸收峰消失,2 970 cm^{-1} 处羧酸根上的—OH吸收峰明显减弱,417 cm^{-1} 处新出现Ce—O键吸收峰,这说明MAA中的羧酸根与 Ce^{3+} 结合;2 980和2 930 cm^{-1} 处为—CH₃吸收峰,1 640 cm^{-1} 处为C=C键吸收峰,1 420和1 580 cm^{-1} 处分别为O=C=O键对称伸缩振动吸收峰和O=C=O键不对称伸缩振动吸收峰,这说明生成物为 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 。

2.2 元素分析

生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 中各元素的质量分数如表1所示。从表1可以看出,各元素质量分数实际值与理论值基本相符,进一步证明生成物为 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 。

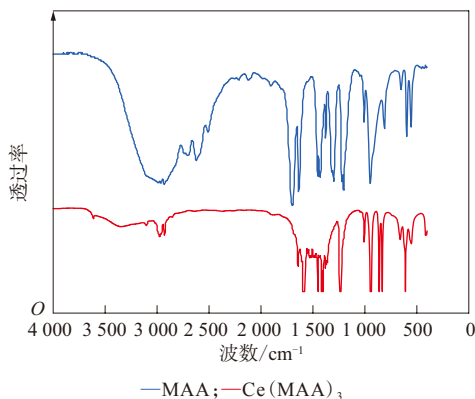


图1 MAA和生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的红外光谱

表1 生成物 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 中各元素质量分数

元 素	理论值	实际值
C	0.364 5	0.343 7
H	0.037 9	0.043 8
Ce	0.354 4	0.352 5

2.3 SEM分析

$\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的SEM照片如图2所示。从图2可以看出, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 晶粒成片团聚,形成约20 μm 的聚集体。由于 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 溶于水,通过蒸发结晶得到的 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 晶粒呈不规则状。

$\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR混炼胶的SEM照片如图3所示。从图3可以看出, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的粒径有所减小,表面变圆滑,这说明在混炼过程中,机械剪切对 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 颗粒具有粉碎作用,但其颗粒仍较大。 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 只是附着在橡胶相表面,与NR的结合力较差。

$\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR硫化胶的SEM照片如图4所示。从图4可以看出, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 粒径明显减小,

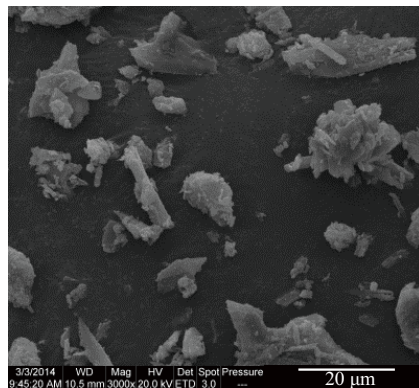
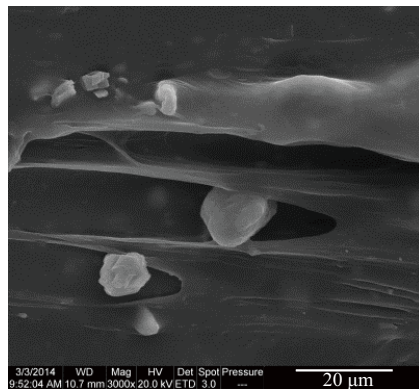
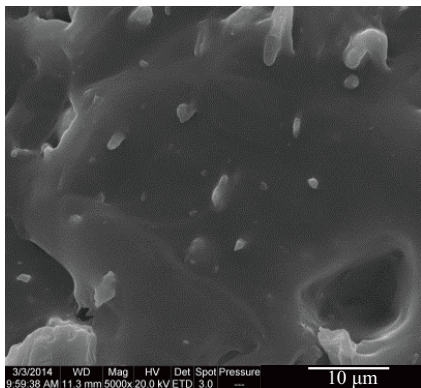


图2 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 的SEM照片



$\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量为40份。

图3 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR混炼胶的SEM照片



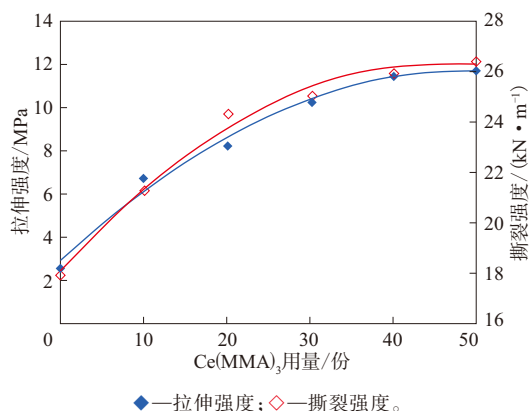
注同图3。

图4 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR硫化胶的SEM照片

大小为 $1\ \mu\text{m}$ 左右,分散性能提高, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 颗粒与橡胶相界面变得模糊,这说明 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 不只是附着在橡胶相表面,而是以相互作用力较大的化学键形式与其结合。这是由于在硫化过程中,一部分 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 发生自聚,生成粒径更小的聚甲基丙烯酸铈,另一部分 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 与橡胶大分子反应形成既具有共价键又具有多硫键特点的金属离子交联键^[6]。

2.4 硫化胶物理性能

$\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度如图5所示。从图5可以看出:随着 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均增大;当 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量达到40份后,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度趋于稳定。分析原因,这是由于 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 在硫化过程中发生自聚,生成粒径较小、补强效果较好的聚甲基丙烯酸铈;在自由基作用下, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键打开,接枝到橡胶大分子上,增加交联点数量,形成离子交联键,阻碍橡胶大分子链间的相对滑动。在一定范围内, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量越大,其补强效果越好。

图5 $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 补强NR的拉伸强度和撕裂强度

3 结论

(1) $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 制备工艺简单,操作方便,其粒径大小为 $20\ \mu\text{m}$ 左右。

(2) 在硫化过程中, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 较好分散于橡胶相中,其粒径显著减小。

(3) 在一定范围内, $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ 用量越大,其补强NR硫化胶的效果越好。

参考文献:

- [1] Nagata N, Sato T, Fujii T, et al. Structure and Mechanical Properties of Hydrogenated NBR/Zinc Dimethacrylate Vulcanizates. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53 (1): 103-120.
- [2] Touchet P. Rubber Compound for Tracked Vehicle Track Pads[P]. USA: USP 4 843 114, 1989-06-27.
- [3] 刘莉, 刘晓, 李宗祥, 等. 甲基丙烯酸铈对氯化聚乙烯橡胶补强和助交联作用的研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (1): 11-15.
- [4] 赵阳, 张立群, 卢咏来, 等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2000, 47 (8): 497-502.
- [5] 朱泓锁. 甲基丙烯酸金属盐改性天然橡胶的研究[D]. 海口: 海南大学, 2010.
- [6] 陈玉坤, 王小萍, 贾德民. 原位生成甲基丙烯酸铈增强天然橡胶的结构和性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28 (4): 288-292.

收稿日期: 2016-02-14

Preparation of Cerium Methacrylate and Properties of Cerium Methacrylate Reinforced NR

LI Mei, WANG Bo, HAO Wei, LIU Zhaogang, HU Yanhong, WANG Mitang

(Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In this study, cerium methacrylate $[\text{Ce}(\text{MAA})_3]$ was prepared, and the properties of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ reinforced NR were investigated. The results showed that, the particle size of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ was about $20\ \mu\text{m}$

and it decreased significantly after curing. The dispersion of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ and interface interaction with the rubber phase were also improved after curing. With the addition level of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ increasing, within a certain range, the tensile strength and tear strength of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ reinforced NR increased. When the addition level of $\text{Ce}(\text{MAA})_3$ was 40 phr, the reinforcement effect was better.

Key words: cerium methacrylate; NR; reinforcement; physical property

东洋SmartWay阵容新增一款驱动轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年3月2日报道:

东洋轮胎美国公司的新东洋M677 SmartWay认证驱动轮胎(如图1所示)为区域和长途应用而设计。



图1 东洋M677 SmartWay认证驱动轮胎

东洋M677轮胎得益于其e-balance技术,在设计期间有助于识别和解决不规则磨损。

东洋称,M677轮胎为4条沟槽,可最大限度提高燃油效率,同时提供优异的耐磨损性能和牵引力,并认为M677轮胎的主要价值在于长途和区域作业均可使用。

东洋称,燃油效率来自于降低的轮胎滚动阻力,例如新白炭黑胎面胶配方可在不牺牲胎面寿命的情况下减少能量损失。大的胎面花纹块和封闭的、高刚性胎肩花纹条同样可以降低滚动阻力。

长胎面寿命得益于711~813 mm深的宽胎面和可促进均匀磨损的大胎面花纹块和封闭、高刚性胎肩花纹条。

M677轮胎采用东洋特有的e-balance技术,可延长胎面使用寿命,提高翻新性能。其牵引力源于使用计算机优化的胎面花纹块间深沟设计。这些大的胎面花纹块有助于抗切割和崩花掉块。

“我们很高兴M677加入我们不断扩张的SmartWay认证和节能轮胎阵容。”东洋轮胎美国公司高级产品经理Mike Graber说,“该款轮胎出

色的燃油经济性和长胎面寿命有助于降低车队运营成本,其设计目的是在轮胎寿命期限内始终保持初始牵引力,从而延长轮胎使用时间。”

M677轮胎共有4种规格可供选择,分别为295/75R22.5, 285/75R24.5, 11R22.5和11R24.5。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

Omni联合公司推出Patriot超值轮胎产品线

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年5月26日报道:

Omni联合公司推出Patriot超值轮胎产品线。新Patriot RB-1轮胎(见图1)为紧凑型 and 中型轿车设计,至2016年5月底有14个规格上市。



图1 Patriot RB-1轮胎

Omni称,Patriot RB-1轮胎是Radar品牌品质与经济预算的完美结合,提供全天候操纵稳定性和驾驶舒适性,是有价值意识、寻求可负担的高品质产品的紧凑型 and 中型轿车驾驶员的理想选择。

该公司称,新全天候产品线可提供长行驶里程、低噪声及在所有天气条件下良好的抓着性能,其时尚的非对称胎面花纹有助于实现全面性能和胎面均匀磨损,轻量化结构可降低滚动阻力,确保操纵灵敏,而宽周向花纹沟可提高抗水滑性能。

Patriot品牌产品在泰国生产。

(吴秀兰摘译 赵敏校)