

钕配合物对天然橡胶热氧老化性能的影响

谢 焯¹, 贾志欣¹, 罗远芳¹, 贾德民¹, 陈 俊², 郑 德²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;

2. 广东炜林纳功能材料有限公司, 广东 佛山 528522)

摘要:采用常规方法将自制的钕配合物与天然橡胶混合, 测试胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能, 研究硫化胶的耐热氧老化性能。结果表明, 钕配合物的加入有助于改善天然橡胶的硫化特性, 硫化胶的物理性能有明显提高, 硫化胶具有较好的耐热氧老化性能, 钕配合物的防老化效果优于工业常用防老剂 4010NA。

关键词:钕配合物; 天然橡胶; 耐热氧老化性能; 氧化诱导时间

天然橡胶(NR)具有较高的强度、弹性、抗撕裂性能等以及优异的加工性能, 但其含有大量不饱和双键, 极易发生化学反应, 老化性能不太理想。研究其耐老化性能对加工和使用有着极其重要的意义。NR的热氧老化过程是自动催化氧化过程, 属于自由基链式反应, 它不仅使橡胶分子链断裂, 也能引发链交联。添加防老剂防止或延缓橡胶老化是橡胶防老化最常用的方法之一。

近年来有研究发现稀土离子具有优良的抗氧化能力。稀土元素的大量空轨道具有很强的与游离基结合的能力, 可使链式反应终止, 从而有效地抑制自动氧化过程的继续进行。

本工作选用实验室自制的钕配合物, 与 NR 按常规方法进行混合、硫化制得硫化胶, 测试硫化胶的物理性能, 并且研究了钕配合物对 NR 热氧老化性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

泰国 3[#]烟胶片, 广州橡胶制品研究所提供; 钕配合物, 由钕(Ⅲ)离子和有机配体组成, 实验室自制; 氧化锌、硬脂酸、促进剂 CZ、促进剂 DM、防老剂 4010NA、硫黄等均为市售工业品。

1.2 基本配方

NR 100, 硬脂酸 2, 氧化锌 3, 促进剂 CZ 1.5, 促进剂 DM 0.5, 硫黄 1.5, 防老剂(变品种, 钕配合物或防老剂 4010NA) 2。

1.3 试样制备

先将 NR 在双辊开炼机上薄通 6 次(辊距 0.5 mm), 再按常规方法加入配合剂, 最后加入硫黄。胶料下片, 停放过夜后在 25 t 液压平板硫化机上硫化压片, 硫化条件为 143 ℃ × 正硫化时间(t_{90})。

1.4 性能测试

(1)硫化特性: 采用台湾优肯科技股份有限公司 UR2030 型硫化仪按 GB/T 9869—1997 测定。(2)物理性能: 拉伸性能按 GB/T 528—2009 测定(哑铃形试样), 撕裂强度按 GB/T 529—2008 测定(直角形试样), 采用台湾优肯科技股份有限公司 UT 2080 型电子拉力机, 拉伸速率 500 mm · min⁻¹; 邵尔 A 型硬度采用上海化工机械四厂 XY-1 型橡胶硬度计按 GB/T 531—2009 测定。(3)热氧老化性能: 采用台湾高铁公司 GT-7017 型热氧老化箱按 GB/T 3512—2001 测定, 温度 100 ℃。(4)氧化诱导时间: 采用美国 TA Instruments 公司 DSC 2910 型 DSC 分析仪测定, 测试条件为 170 ℃, 氧气流速 80 mL · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

加入不同防老剂的 NR 混炼胶的硫化特性如表 1 所示,硫化曲线见图 1。从图 1 和表 1 可以看出,不同防老剂对 NR 混炼胶的 M_L 影响较小,但铜配合物可以显著提高胶料的 M_H ,说明铜配合物的加入有助于增强橡胶网络结构,提高网络的交联密度。同时,铜配合物使胶料的 t_{90} 缩短,硫化速率指数(CRI)值提高,说明铜配合物具有促进硫化的作用,而且与防老剂 4010NA 相比,铜配合物促进硫化的作用更明显。

项 目	防老剂种类		
	空白	铜配合物	防老剂 4010NA
$M_L/(N \cdot m)$	1.9	2.1	2.2
$M_H/(N \cdot m)$	12.0	14.3	12.8
t_{22}/min	5.5	3.5	4.3
t_{90}/min	6.9	4.6	5.4
CRI/min^{-1}	70.9	86.2	95.2

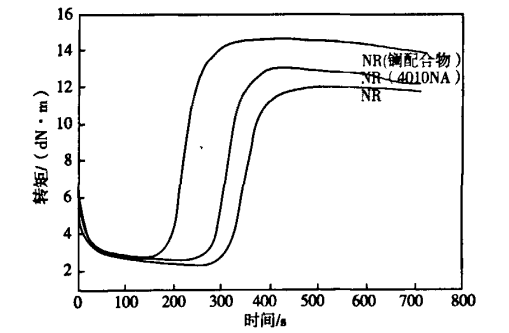


图 1 加入不同防老剂胶料的硫化曲线

2.2 物理性能

表 2 为加入不同防老剂的 NR 硫化胶的物理性能。由表 2 可以看出,与不加防老剂及添加防老剂 4010NA 的硫化胶比较,添加了铜配合物的硫化胶的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度都有所提高,这进一步说明铜配合物的加入有助于橡胶网络结构的完善,有关研究认为这是因为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,硫化胶在受力时,稀土金属与有机分子之间形成了化学键,稀土元

项 目	防老剂种类		
	空白	铜配合物	防老剂 4010NA
邵尔 A 型硬度/度	42	43	43
100%定伸应力/MPa	0.84	0.86	0.87
300%定伸应力/MPa	2.05	2.25	2.18
拉伸强度/MPa	24.37	26.78	26.01
拉断伸长率/%	606	628	613
永久变形/%	5	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	34	31

素的空轨道与有机分子之间产生了“瞬时巨大配合物”,对物理性能起到改善效应。

2.3 热氧老化性能

添加不同防老剂的硫化胶在热空气老化箱中于 100℃ 温度下老化 4 d,拉伸强度和拉断伸长率的变化情况如图 2 和图 3 所示。

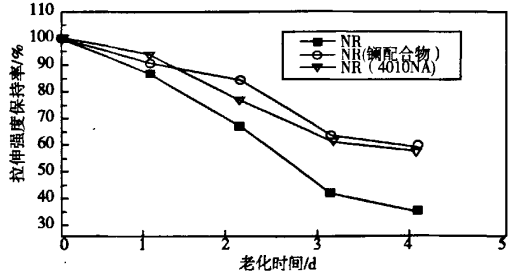


图 2 硫化胶热氧老化后的拉伸强度保持率

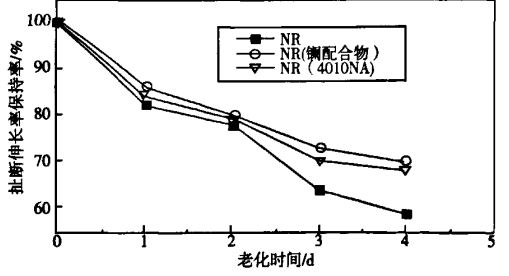


图 3 硫化胶热氧老化后的拉断伸长率保持率

由图 2 和图 3 可以看出,随着老化时间的延长,硫化胶的性能有所下降。与未添加防老剂的硫化胶相比,添加了防老剂的 NR 硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率都较高,其中,铜配合物对 NR 硫化胶的防护作用更好。老化 2 d 后,添加铜配合物的硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率分别为 84% 和 80%,而添加防

老剂 4010NA 的硫化胶的拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率分别为 77% 和 79%，说明镧配合物对 NR 热氧老化的防护效果要优于常用防老剂 4010NA，这是由于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进行。

2.4 氧化诱导时间

用恒温方法测定的氧化诱导期可用于评价材料的氧化稳定性。首先通入氮气，等速升温至所需恒定温度，达到平衡后改通入氧气，测定其氧化诱导时间，得到防老剂种类与诱导期的关系，从而比较材料的热稳定性。在恒定温度下，氧化诱导时间越长，材料的耐热氧稳定性就越好。添加不同防老剂的 NR 硫化胶的氧化诱导时间如表 3 所示。

由表 3 可以看出，添加镧配合物的 NR 硫化胶的氧化诱导时间最长，表明添加镧配合物可以较好地抑制橡胶老化，其对 NR 的热氧老化防护能力优于常用防老剂 4010NA，与前面的实验结果相吻合。

表 3 添加不同防老剂硫化胶的氧化诱导时间 min

防老剂品种	氧化诱导时间
空白	38.52
镧配合物	48.40
防老剂 4010NA	44.13

3 结 论

1. 镧配合物的加入有助于改善 NR 胶料的硫化特性，可以显著提高胶料的 M_H ，并有一定的促进硫化作用，同时可以提高硫化胶的物理性能。

2. 硫化胶的热氧老化试验结果显示，镧配合物对 NR 有显著的防老化作用，其防老化效果优于常用防老剂 4010NA。

3. 与添加 4010NA 比较，添加镧配合物的 NR 硫化胶的氧化诱导时间最长，进一步说明其对 NR 有较好的热氧老化防护作用。

参考文献：略

下半年我国对美轮胎出口可能发生变化

据最新数据显示，2010 年上半年，中国出口到美国的轿车轮胎为 1514.2 万条，同比下降 24%；出口交货值为 4.77 亿美元，同比下降 24.6%。其中，2010 年 5 月出口轿车轮胎 275.4 万条，出口交货值为 9076.9 万美元；6 月出口轿车轮胎 313.6 万条，出口交货值为 1.03 亿美元。

市场分析人士指出，受美国轮胎特保案的影响，2010 年上半年我国出口美国的轮胎呈现量价齐跌的局面，但 6 月对美国的轮胎出口量开始增加。从当前情况来看，预计 2010 年下半年我国轮胎出口美国的情况有可能发生转变。

一方面，日前美国国际贸易法庭就中美轮胎案做出裁决，认定美商务部对中国轮胎同时征收反倾销税和反补贴税的作法不当，要求商务部放弃征收反补贴税。虽然美商务部有可能对此提起上诉，但是此案中方代理律师丹尼尔·波特指出，美商务部同时把中国当作市场经济国家和非市场经济国家来看待的破绽使美国商务部明显处于下

风。因此，美国对我国轮胎征收的反补贴税将很有可能被取消。如果美国取消对我国轮胎征收的反补贴税，对于我国轮胎出口是一大利好。

另一方面，从今年 5 月和 6 月我国对美国轿车轮胎出口的数据来看，5 月我国对美国出口轿车轮胎 275.4 万条，环比增长 9.9%；6 月出口 313.6 万条，环比增长 13.9%。而同期美国的轮胎市场处于去库存状态。由此可见，我国轮胎在美国高库存状态下仍有市场。因此，尽管目前我国轮胎对美国的出口量下降，但在美国依然存在一定的需求空间。

另外，受世界金融危机的影响，我国轮胎生产企业都在积极地调整出口产品结构，出口高附加值的轮胎也有利于改善我国轮胎出口情况。而且由于 2009 年 9 月的轮胎特保案，自 2009 年下半年以来，我国对美国的轮胎出口量一直较少。由于基数相对较低，也可能使 2010 年下半年我国对美国的轮胎出口情况发生变化。

阿 枫