

FAB-La 配合物的绿色合成及其对 SBR 的硫化促进作用研究

张青海^{1,2*}, 李云龙^{1,2}, 汪扬涛^{1,2}, 曾安蓉^{1,2}, 林松柏^{1,2}

(1. 实用化工材料福建省高校应用技术工程中心, 福建泉州 362000;

2. 黎明职业大学轻纺工程系, 福建泉州 362000)

摘要:以七水合氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和脂肪酸丁酯(FAB)为原料,以乙醇为溶剂,合成 FAB-La 配合物。探讨了反应温度、物质的量的比、pH 等反应条件对 FAB-La 配合物产率的影响,确定了最佳合成条件,并研究了所合成的 FAB-La 配合物对丁苯橡胶(SBR)的硫化促进作用,探讨了 FAB-La 配合物用量对橡胶材料加工及使用性能的影响。实验结果表明,FAB-La 配合物最佳的合成条件为:合成温度为 50°C , $\text{pH} = 7 \sim 8$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 FAB 物质的量的比为 1/1.1。红外光谱分析结果表明,FAB 与 LaCl_3 发生了一定的化学作用,添加 FAB-La 配合物可明显提高 SBR 混炼的硫化性能及硫化胶力学性能。

关键词: FAB-La 配合物;七水合氯化镧;脂肪酸丁酯;丁苯橡胶;硫化性能

中图分类号:TQ330

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0099-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.09.022

Green synthesis of FAB-La complex and its effect on SBR vulcanization

ZHANG Qing-hai^{1,2*}, LI Yun-long^{1,2}, WANG Yang-tao^{1,2}, ZENG An-rong^{1,2}, LIN Song-bai^{1,2}

(1.Center of Fujian Provincial High Education for Practical Chemical Material, Quanzhou 362000, China;

2.College of Light-textile Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: FAB-La complex is synthesized by using butyl ester of fatty acid (FAB) and seven hydrate lanthanum chloride ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) as raw materials and ethanol solution as solvent. The effects of reaction temperature, molar ratio of FAB to LaCl_3 and pH on the yield of FAB-La complex are studied and the optimum synthesis conditions are confirmed. The promotion of the prepared FAB-La complex on the vulcanization of styrene-butadiene rubber (SBR) is also detected. The influences of FAB-La adding amount on the processing and using performances of rubber materials are discussed. The experimental result shows that the optimal synthesis conditions for FAB-La complex are as follows: reaction temperature of 150°C , pH of 7-8 and $n(\text{LaCl}_3) : n(\text{FAB}) = 1 : 1.1$. The FTIR analysis shows that certain chemical reaction happens between FAB and LaCl_3 . It is also clear that the prepared FAB-La complex can significantly improve the vulcanization property and mechanical property of SBR.

Key words: FAB-La complex; seven hydrate lanthanum chloride; butyl ester of fatty acid; styrene-butadiene rubber; vulcanization property

近年来,橡塑助剂在生产及使用过程中的绿色化、无毒化一直是橡塑研究领域的热点之一^[1-4]。脂肪酸丁酯(FAB)作为非邻苯类的增塑剂,具有绿色、无毒的特性,在橡塑工业中可有效地规避绿色贸易壁垒;稀土元素具有空轨道结构,使得稀土元素化合物具有独特的性质,通过助剂的功能化改性,其在橡胶加工领域可作为硫化促进、硫化、增强改性等加工助剂^[5-11]。由于 FAB 特有的羧基及羟基与稀土进行复配具有一定的可行性,将 FAB 的增塑软化与稀土特有的性能进行结合,实现一种助剂的多功能化,作为一种绿色、高效、多功能的橡胶加工助剂,具有潜在的应用前景。

笔者通过乙醇溶液法合成了 FAB-La 配合物,并对其合成条件进行了研究,探索最佳的合成条件及工艺路径,并将其应用于橡胶加工,改善橡胶的硫

化性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

七水合氯化镧,分析纯,汕头市西陇化工股份有限公司生产;脂肪酸丁酯(FAB),厦门健佳工贸有限公司生产;丁苯橡胶(SBR),1502,福建省福橡化工有限责任公司生产;无水乙醇,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;氧化锌,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;硬脂酸(HSt),工业级,福州开发区成海化工有限公司生产;*N*-环己基-2-苯噻唑次磺酰胺(CBS),工业级,嘉力化工有限公司生产;硫磺(S),工业级,西陇化工股份有限公司生产。其他助剂均为工业纯或分析纯。

傅里叶红外光谱仪, Nicolet Magna-IR75 型,美

收稿日期:2017-03-13

基金项目:泉州市科技局重点项目(2014Z107);福建省自然科学基金科技项目(2014J01386);新材料分子设计与产品应用科研团队(LMTD2014101)

作者简介:张青海(1983-),男,硕士,讲师,主要从事高分子材料加工改性研究,591107222@qq.com。

国尼高力仪器公司生产;pH计,FE20型,梅特勒-托利多仪器生产;硫化仪,UR-2030SD型,优肯科技股份有限公司生产;开放式塑炼胶机,SXK160×320型,中国福建永春轻工机械厂生产;平板硫化机,郑州鑫和机器制造有限公司生产;冲片机,KY-4025型,江都市开源试验机械厂生产;微机控制电子万能试验机,CMT6203型,美特斯工业系统(中国)有限公司生产。

1.2 样品制备

1.2.1 FAB-La 配合物的制备

将 FAB 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于乙醇溶液中,配置一定浓度的 FAB-乙醇溶液和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -乙醇溶液。在一定温度下,将 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -乙醇水溶液加入 FAB-乙醇溶液中,采用氢氧化钠溶液调节 pH,搅拌一定时间,出现白色沉淀物,将白色沉淀物过滤、洗涤并经干燥得到 FAB-La 配合物。

1.2.2 SBR 硫化胶制备

(1) 基础配方: SBR, 100 份; HSt, 1 份; ZnO, 3 份; S, 1.5 份; CBS, 1.7 份。

(2) 加工工艺: 在 SXK160×320 型开炼机上,将一定量的 FAB-La 配合物和其他硫化相关助剂添加到 100 份的 SBR 橡胶中,测试混炼胶硫化特性,并将混炼胶置于平板硫化机中硫化。

1.3 材料表征

红外光谱表征: 美国 Nicolet Magna-IR75 红外光谱仪,采用 KBr 压片法测定。

硫化特性测试: 台湾优肯 UR-2030SD 无转子硫化仪,在温度为 160℃ 条件下进行测试。

力学性能测试: CMT-6203 型电子万能试验机(深圳新三思材料检测有限公司生产),按 GB/T528—1998 规定的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FAB-La 配合物的合成

2.1.1 反应温度对制备 FAB-La 配合物的影响

在 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 FAB 物质的量的比为 1:1(以 0.025 mol 氯化镧为准),pH 为 7~8 的条件下,考察反应温度对所制备 FAB-La 配合物的影响,结果如表 1 所示。

表 1 反应温度对制备 FAB-La 配合物的影响

温度/℃	30	40	50	60	70
产量/g	9.291	9.397	10.799	9.628	9.612

从表 1 可以看出,在 FAB 与氯化镧反应体系中,当反应温度过低时,沉淀沉降速度较慢,沉淀颗

粒细,难于过滤和洗涤,反应时间过长;当反应温度过高时,沉淀沉降速度过快,沉淀颗粒较大,易于过滤洗涤,但沉淀物包夹杂质多,难以通过洗涤去除,同时由于氯化镧的溶解度增大,产品产率降低。综合上述因素,FAB 与氯化镧反应温度以 50℃ 为宜。

2.1.2 FAB/ LaCl_3 物质的量的比对制备 FAB-La 配合物的影响

将 0.025 mol 的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与不同物质的量的 FAB 在温度为 50℃,pH 为 7~8 的条件下进行反应,获得的 FAB-La 配合物的产量如表 2 所示。

表 2 物料物质的量的比对制备 FAB-La 配合物的影响

LaCl_3/FAB 摩尔比	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4
产量/g	10.767	10.944	10.564	10.389	10.721

由表 2 可以看出,FAB-La 的产量受到物料物质的量的比的影响较为明显,当 FAB 与 LaCl_3 的物质的量的比为 1:1.1 时,FAB-La 配合物的产率最高,所以选择 LaCl_3/FAB 物质的量的比为 1:1.1。

2.1.3 反应体系 pH 对制备 FAB-La 的影响

在 LaCl_3 和 FAB 物质的量的比为 1:1.1(以 0.025 mol LaCl_3 为准),温度为 50℃ 的条件下进行反应,研究反应体系 pH 对 FAB-La 产量的影响,结果如表 3 所示。

表 3 反应体系 pH 对制备 FAB-La 配合物的影响

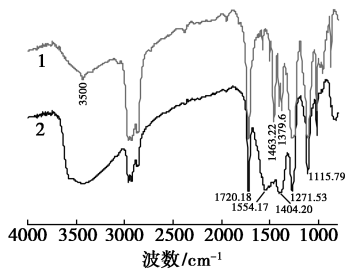
pH	4~5	5~6	6~7	7~8	8~9	9~10	10~11
产量/g	7.157	6.033	9.298	10.987	10.160	9.956	9.295

由表 3 可以看出,FAB-La 产率随反应体系 pH 增大而增大,当体系 pH 达到 7~8 时,FAB-La 产率达到最大,产量为 10.987 g,随后随着 pH 的增大,产率反而呈下降趋势。这是由于当 pH 过高时, LaCl_3 稀土化合物发生水解反应,形成氢氧化物,因而 FAB-La 配合物产率降低。所以,选择反应体系 pH=7~8 为宜。

2.1.4 红外光谱分析

FAB 和 FAB-La 配合物的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 中谱线 1 可以看出,3 500 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的特征吸收峰,1 720.18 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 C=O 特征峰,1 463.22 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 C—CH₃ 的特征峰,1 379 cm^{-1} 处出现的吸收峰则为 —O—CH₂— 对称变形振动吸收峰;从图 1 中谱线 2 中可以看出,3 500 cm^{-1} 附近的 —OH 伸缩振动吸收峰的尖峰消失,峰型变宽,强度变大,这说明了 FAB 与 LaCl_3 的配位作用是羟基中的氧电子占据稀

土的空轨道,另外,在 $1\ 404.20\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 554.17\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 2 个比较宽的吸收峰,这都说明 La 离子与 FAB 发生了一定的物理化学作用。

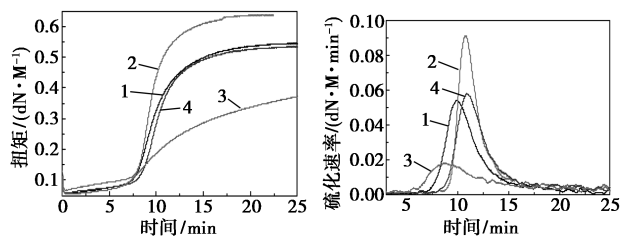


1—FAB;2—FAB-La

图 1 FAB 和 FAB-La 配合物 FTIR 谱图

2.2 SBR 混炼胶硫化特性

在基础配方 1 中分别加入 5 份 FAB-La 配合物、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、FAB 混炼胶的硫化曲线和硫化速率图如图 2 所示,相应的混炼胶硫化特性参数如表 4 所示。



(a) 硫化特征曲线

(b) 硫化速率曲线

1—空白;2—FAB-La;3— $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;4—FAB

图 2 FAB-La 配合物、FAB、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 SBR 硫化特性参数

表 4 FAB-La 配合物、FAB、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 硫化特征参数

名称	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{90}/$ min	$M_H/$ ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	$M_L/$ ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	$\Delta M/$ ($\text{dN}\cdot\text{m}$)
空白	160	14:57	0.55	0.04	0.51
FAB-La	160	12:54	0.63	0.05	0.58
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	160	46:21	0.49	0.04	0.45
FAB	160	14:39	0.53	0.05	0.48

从图 2(a) 中可看出,混炼胶在硫化平坦阶段时,添加了 FAB-La 配合物的混炼胶最大扭矩比基础配方的混炼胶、添加 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混炼胶和添加 FAB 的混炼胶均大。这主要是添加 FAB-La 配合物混炼胶组分中,稀土离子可与 SBR 分子链中的双键发生一定的物理化学作用,使得混炼胶的交联键密度在原有的基础上进一步的提高,具体表现为 ΔM 的提高,最大值差可达到 $0.58\ \text{dN}\cdot\text{m}$,这表明 FAB-La 对 SBR 混炼胶的交联具有促进作用^[6]。从图 2(b) 可以看出,加入 FAB-La 配合物混炼胶的硫化

速率峰值远大于添加其他组分混炼胶,且加入 FAB-La 配合物的组分的正硫化时间(t_{90})明显小于其他混炼胶,如表 4 所示。可见,FAB-La 配合物对混炼胶的硫化具有一定的活化作用。

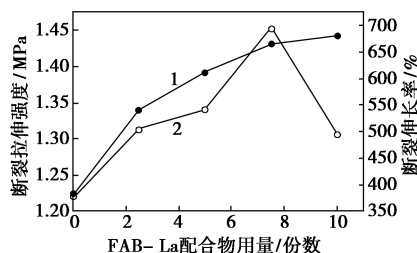
2.3 硫化胶力学性能

添加 FAB、 LaCl_3 、FAB-La 及空白样硫化胶的拉伸强度如表 5 所示。由表 5 可以看出,添加了 FAB-La 配合物的硫化胶拉伸强度最大,达到 $2.32\ \text{MPa}$,FAB 次之,为 $1.97\ \text{MPa}$,而 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 最小,仅为 $1.01\ \text{MPa}$;这主要是因为 FAB 作为橡胶的软化剂,可促使硫化助剂在混炼胶中的分散,使得交联键在硫化胶中的分布更为均匀,故比添加 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和基础配方硫化胶的拉伸强度大;而添加 FAB-La 配合物不仅可以起到 FAB 软化剂的功能,同时,由于 FAB-La 配合物在混炼胶中的稀土离子化,还可与 SBR 分子链中的双键发生一定的化学作用,提高 SBR 硫化胶的交联键密度,进而增大材料的拉伸强度。

表 5 FAB-La 配合物、FAB、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的硫化胶拉伸强度数据

样品名称	空白样	FAB-La 配合物	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	FAB
断裂拉伸强度/ MPa	1.44	2.32	1.01	1.97

添加不同量 FAB-La 配合物的硫化胶的拉伸强度及断裂伸长率如图 3 所示。从图 3 可以看出,当 FAB-La 配合物添加量小于 7.5 份时,随着 FAB-La 配合物添加量的增加,硫化胶的拉伸强度呈逐渐增加的趋势,但当配合物的添加量超过 7.5 份时,硫化胶的拉伸强度则反而下降。这主要是由于当 FAB-La 配合物添加量小于 7.5 份时,FAB-La 的加入可增加硫化胶的交联密度;当添加量超过 7.5 份时,SBR 硫化胶的体积增大导致体系的单位体积交联键密度反而呈下降趋势。另外,随着 FAB-La 配合物添加量的增加,硫化胶的断裂伸长率呈现增加的趋势,说明 FAB-La 在硫化胶中还可起到软化剂的作用。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图 3 不同用量 FAB-La 配合物硫化胶的力学性能图

(下转第 103 页)

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂

N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、二乙烯三胺、硫脲、钼酸钠、氢氧化钠、盐酸、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺,均为分析纯。

1.2 仪器设备

实验所需的仪器设备如表1所示。

表1 仪器设备

名称	型号
高温水浴锅	DHG-9075A 型
磁力搅拌加热套	BSH 型
真空泵	MHH-5 型
恒温鼓风干燥箱	MAT-B+50 型
电子天平	6XZ-4 型
CHI 电化学分析仪	600D 型

1.3 醇胺缓蚀剂的合成方法

以 *N*-甲基二乙醇胺为主缓蚀剂,通过加入不同的辅助缓蚀剂来制备醇胺复配缓蚀剂,并对影响复配缓蚀剂缓蚀性能的因素进行分析。醇胺缓蚀剂的合成方法^[6-7]:室温常压下,向两口烧瓶中加入 *N*-甲基二乙醇胺、泡排剂,搅拌溶解,复配不同质量浓度的乙醇胺、二乙烯三胺,对缓蚀性能进行测试,选出最优配比,为醇胺复配缓蚀剂 A。室温常压下,向两口烧瓶中加入 *N*-甲基二乙醇胺、泡排剂,搅拌溶解,复配不同浓度的硫脲、钼酸钠,对缓蚀性能进行

测试,选出最优配比,为醇胺复配缓蚀剂 B。

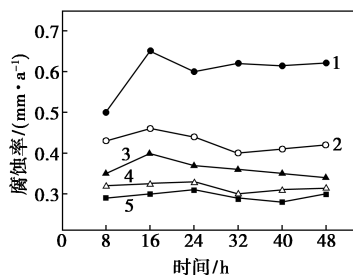
1.4 泡排剂的合成方法

常温常压下醇胺缓蚀剂为液相,但重力作用导致其无法实现大面积的金属吸附作用,泡排剂作为高效的表面活性剂,能够降低金属表面的势能壁垒,增强醇胺分子的渗透能力,促使缓蚀剂分子覆盖在金属表面。由 10 mg/L 的脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠以及 2 mg/L 椰子油脂肪酸二乙醇酰胺复配为醇胺缓释剂表面活性剂。

2 实验结果与分析

2.1 *N*-甲基二乙醇胺质量浓度对缓蚀性能的影响

制取 3% 氯化钠的二氧化碳饱和溶液,向溶液中加入不同质量的 *N*-甲基二乙醇胺,研究 *N*-甲基二乙醇胺质量浓度对碳钢缓蚀速率的影响,测试时间为 48 h,时间间隔为 8 h。*N*-甲基二乙醇胺质量浓度对腐蚀速率的影响如图 1 所示。



1—0 mg/L; 2—45 mg/L; 3—95 mg/L; 4—145 mg/L; 5—195 mg/L

图1 *N*-甲基二乙醇胺质量浓度对腐蚀速率的影响

(上接第 101 页)

3 结论

(1) 以 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 FAB 为原料,以乙醇为溶剂,合成 FAB-La 配合物的最佳工艺条件是:反应温度为 50℃,FAB 和氯化镧的摩尔比为 1:1.1,反应体系 pH 为 7~8。

(2) 红外光谱分析结果表明,氯化镧和 FAB 发生了一定的物理化学作用。

(3) 5% FAB-La 配合物可提高 SBR 混炼胶的硫化速率、硫化胶的交联密度以及硫化胶的物理机械性能。

参考文献

[1] 许春华.以清洁生产为中心发展绿色橡胶助剂[J].橡塑技术与装备,2010,8(36):16-22.
[2] 王仰东,孙德江,许春华.创新科技引导橡胶助剂企业绿色发展

[J]橡胶工业,2007,54(7):314-317.
[3] 肖久梅.橡胶助剂行业发展形势分析[J].化学工业,2011.10(29):14-18.
[4] Rosca L D, Vernaud J M. Assessing food safety of polymer packaging[M].Switzerland:Smithers Rapra Press,2006:57-94.
[5] 林雅铃,张安强,王炼石.稀土掺杂炭黑填充型非硫调节型粉末氯丁橡胶的性能与结构[J].弹性体,2008,18(4):52-56.
[6] 章伟光,朱初耀,黎高明,等.橡胶硫化稀土促进剂的硫化性能研究[J].化学工程师,1992,27(3):7-10.
[7] 黄庙由,范毅,章伟光,等.新型稀土促进剂在天然橡胶配合物中的性能研究[J].世界橡胶工业,2005,07:3-6,25.
[8] 田晓溪,张勇,任文坛.稀土氧化物/羧基丁苯橡胶复合材料的制备和性能研究[J].特种橡胶制品,2009,30(2):7-10.
[9] Alias B O. Property profile of a laminated rubber bearing[J]. Polymer Testing,2001(20):159-166.
[10] Qiu Guanming, Dai Shaojun, Zhang Ming, et al. Modification research on polypropylene with acrylic-silicon oil lanthanum[J].Journal of Rare Earth,2007,25:46-48.
[11] Shanguan Qianqian, Cheng Xianhua. Effect of rare earths on tribological properties of carbon fiber reinforced PTFE composites[J].Journal of Rare Earth,2007,25:469-473. ■