

对苯乙烯磺酸钠改性炭黑对天然橡胶胶乳力学性能的影响*

何雪莲 韩晶杰 许海燕 吴驰飞**

(华东理工大学 材料科学与工程学院高分子合金研究室 上海 200237)

摘 要 在 Haake 转矩流变仪的热机械作用下,用对苯乙烯磺酸钠(NASS)对炭黑进行预处理,制备了在水介质中具有优异的分散稳定性的亲水性纳米炭黑粒子(PNASS-CB),并将其直接用于天然橡胶胶乳的补强研究。¹HNMR 和 FT-IR 结果表明 NASS 在炭黑表面成功聚合包覆,用热重分析方法计算其包覆率为 8.1 wt%,接枝率为 2.5 wt%。亲水性炭黑的表面自由能降低,同时,Payne 效应和结合胶含量表明亲水性炭黑粒子与橡胶的相互作用强于亲水性炭黑粒子之间的相互作用。因此,亲水性炭黑/天然橡胶胶乳复合材料的硫化时间变短,转化速度加快,硫化胶的撕裂强度提高了 85%,拉伸强度提高了 30%,断裂伸长率提高了 20%。

关键词 热机械作用,对乙烯苯磺酸钠,天然橡胶胶乳,硫化性能,力学性能

在橡胶胶乳中直接混合炭黑浆料制备的湿法炭黑母炼胶(WET-CMB)具有炭黑分散性好的优点,可节省混炼时间和混炼能耗,从而在生产工艺上具有更加明显的优势,并从根本上解决了橡胶混炼过程中的炭黑粉尘和胶料臭味造成的严重环境污染^[1]。

自 1922 年,以天然橡胶胶乳为基料的湿法母炼胶在印尼申请专利并商业化生产^[2]以来,研究人员长期从改善炭黑(CB)与胶乳混合凝固^[3-5]或干燥的工艺^[6,7]的角度来研究如何提高母炼胶的性能,但是因为炭黑表面强烈的疏水性使其在橡胶胶乳中的分散稳定性很差,即使在分散剂存在下,在混合及凝固过程中仍极易沉降,极大地影响了炭黑在橡胶基体中的分散从而降低其性能。Jean^[8]曾尝试在乳液中将阴离子聚异戊二烯接枝到炭黑表面,改善其在天然橡胶胶乳中的分散性,但由于聚异戊二烯的疏水性,炭黑的分散性改善不明显,致使最终硫化胶的力学性能仍然劣于干法制备的硫化胶。而且此法在有机溶剂中进行,不适用于橡胶的规模化生产。

在长期对炭黑固相改性研究^[9-12]的基础上,作者报道了^[13]在热机械力作用下在简便的非溶液体系中,用对苯乙烯磺酸钠对炭黑表面进行化学改性,制备在非水溶液中具有聚集体尺寸分布和良好分散性的亲水性炭黑粒子,使其均匀地分散于天然橡胶胶乳中。本文比较了改性炭黑表面

性质的变化,及其对炭黑的网络结构及炭黑-橡胶相互作用的影响,最终显著改善了硫化胶的力学性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

CB(HAF,N220)由 Cabot 公司提供(粒径 26 nm,邻苯二甲酸二丁酯吸收值(DBPA),114 mL/100 g,Iodine No. value,121 g/kg);对苯乙烯磺酸钠(NASS)(熔点 300℃),由 Konica Minolta 公司提供;天然橡胶胶乳(NR Latex)(总固含量 61%),由 Tech Bee Hang 公司提供。其余添加剂均由 Sumimoto 公司提供。

1.2 亲水性炭黑的制备

将 160 g 炭黑(CB)和 32 g 对苯乙烯磺酸钠(NASS)简单预混,在 100℃真空干燥 24 h。将混合物在 300℃下置于 Haake 转矩流变仪(Rheomix600p,Haake 德国)中反应,转子转速设为 60 r/min,制备得到亲水性炭黑(PNASS-CB)。

取 3.0 g 亲水性炭黑,用抽滤装置在常温下进行多次抽滤。残余炭黑在 100℃下真空干燥到恒重,待测。

取 3.0 g 亲水性炭黑,置于索氏抽提器中,加入 200 mL 去离子水,在 100℃下回流 72 h。残余炭黑在 100℃下真空干燥到恒重,待测。

* 2008-10-23 收稿,2009-01-04 修稿,国家自然科学基金面上项目(基金号 50873032)资助; ** 通讯联系人, E-mail: wucf@ecust.edu.cn

1.3 硫化橡胶样品的制备

在以前的工作^[14]中,我们报道了利用自组装技术及胶乳共混技术,制备 NR/SiO₂ 复合粒子的方法.我们采用相似的方法制备了 NRL/PNASS-CB 复合粒子.首先,配置 10 wt% 的 PNASS-CB 水分散液,搅拌 20 min,超声 20 min,用 0.2 mol/L NaOH 将其 pH 值调节至 10.0.同时,将天然橡胶胶乳固含量调至 20 wt%,搅拌 10 min,亦用 0.2 mol/L NaOH 将其 pH 值调节至 10.0.然后,在室温下,在 150 r/min 的搅拌速度下,将 PNASS-CB 水分散液逐滴加入配置好的胶乳中,制得分散均匀的 NRL 与 PNASS-CB 混合液.制备的混合液用 10 wt% 的氯化钙水溶液在低速搅拌下快速凝固.将凝固的块状物脱水剪碎,于 70℃ 下真空干燥至恒重,制得炭黑母炼胶.母炼胶与其余添加剂在双辊开炼机(φ160)上开炼 5 min,捏合转速比为 1.2:1,混炼温度 50~70℃,配方见表 1.

用 MDR2000 型硫化仪测定混炼胶的正硫化时间(t_{90}),混炼胶在 50 t 电热硫化机上于 140℃,压力 100 MPa 下硫化一定时间($t_{90} \times 1.5$),压制成为 2 mm 厚的样片备用.

Table 1 Formulation

	Formulation
NR	100
CB or PNASS-CB	Variable
S	1.2
ZnO	4
Steric acid	2
NOBS ^a	1.0
ZDC ^b	0.2

^a 2-Benzothiazolyl-*N*-morpholiniosulfide; ^b Diethyldithiocarbamic acid zinc salt

1.4 测试方法

1.4.1 ¹H-NMR 分析 将 NASS、PNASS 及亲水性炭黑用重水分散,配制浓度为 0.15 g/mL 的溶液,用核磁共振仪(Bruker DMX500)进行结构分析.

1.4.2 热失重分析 将未改性炭黑、抽滤和抽提过的亲水性炭黑用热失重分析仪(SDT Q600 V5.0 Build63,TA)进行分析,以计算包覆率和接枝率.测试条件为氮气气氛,0~800℃,升温速率 10 K/min.

1.4.3 结合橡胶 称取约 0.5 g 未硫化的混炼胶,剪成小块,用滤纸包好,放入 100 mL 甲苯溶剂中,在室温下连续浸泡,每 2 天换一次溶剂,8 天

后将溶剂换成丙酮,浸泡 2 天,以便去除甲苯溶剂,再干燥到恒定质量,由下式可求得结合橡胶量:

$$m = (m_2 - m_1 \omega_2) / m_1 \omega_1$$

式中, m 为结合橡胶量; m_1 为浸泡前未硫化混炼胶的质量; m_2 为浸泡后未硫化混炼胶干燥后的质量; ω_1 为混炼胶中橡胶的质量份数; ω_2 为混炼胶中填料的质量份数.

1.4.4 性能测试 拉伸性能按 GB528-1998 在万能试验机(Instron, Acton, MA)上进行测试,哑铃型样条,试样厚 2 mm,拉伸截面宽 6 mm,拉伸速度为 500 mm/min,测试拉伸试样的拉伸强度、断裂伸长率.撕裂强度按 GB/T529-1999 在万能试验机上进行测试,试样厚 2 mm,直角样条,拉伸速度为 500 mm/min.

混炼胶的 Payne 效应在橡胶加工分析仪上(RPA2000,美国 ALPHA 公司)进行,温度 30℃,频率 1.67 Hz.

1.4.5 扫描电子显微镜(SEM) 将硫化胶样品在液氮中脆断后,用扫描电镜(JEOL JSM-6360LV,日本)对断面进行形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 亲水性炭黑表面性质的变化

图 1 是对苯乙烯磺酸钠单体、聚合物,以及亲水性炭黑的¹H-NMR 谱图.从图中可以看出,反应后,对苯乙烯磺酸钠单体 NASS 的谱图(图 1a)上,—CH₂—上两个氢原子的化学位移 5.7 和 5.1 处的双峰,及 —CH₂—上氢原子的化学位移 6.8 处的四重峰,在 PNASS-CB 的谱图上(图 1c)均消失.同时,在化学位移 1.1~2.1 和 2.5~3.3 处分别出现了亚甲基(—CH₂—)和次甲基(—CH—)的振动峰,这与纯 PNASS 聚合物的¹H-NMR 谱图一致(图 1b).另外,在 PNASS-CB 的谱图上,化学位移 7.5 和 7.8 处出现了与 PNASS 谱图上相似的苯环质子峰,形成宽峰的原因是由于聚合物长链的缠结及比单体弱的水溶性.以上结果表明炭黑与 NASS 在 Haake 流变仪内反应后,炭黑表面包覆甚至可能接枝了聚对苯乙烯磺酸钠的分子链.

炭黑表面包覆或接枝的 PNASS 的含量可通过热失重分析计算得到.将未改性炭黑、去离子水抽滤和抽提后的改性炭黑进行热失重分析,可以得到如图 2 所示的热失重曲线.从图中可以看出,

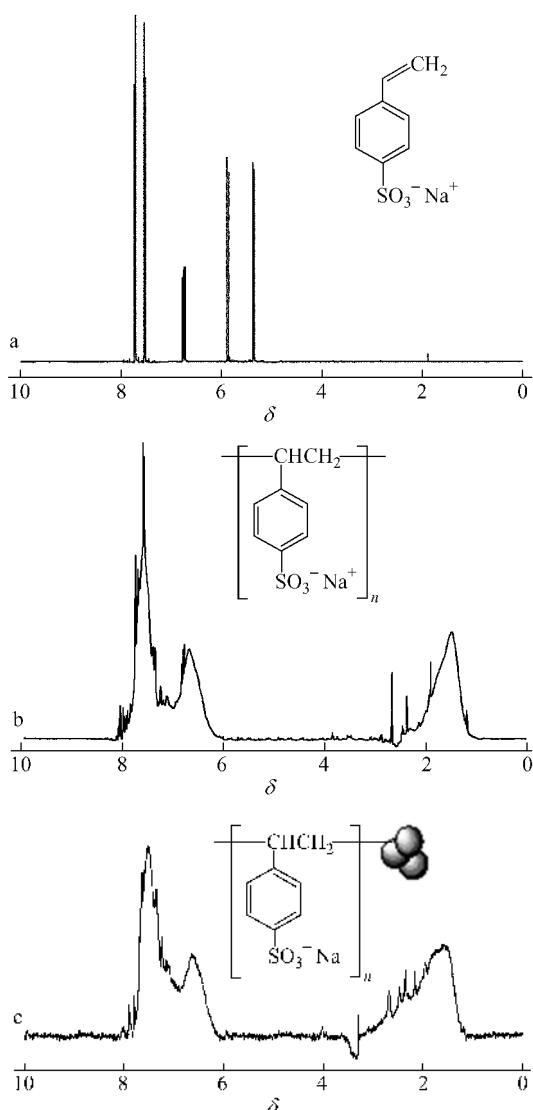


图 1 1H-NMR spectra of pristine NASS (a), PNASS (b) and PNASS-CBs (c)

未改性炭黑基本没有失重,抽滤过的亲水性炭黑在 600℃之前有 9.4 wt% 的失重,说明对苯乙烯磺酸钠在炭黑表面聚合包覆.计算得到包覆率为 8.1 wt%.同样,通过抽提过的亲水性炭黑的失重曲线可以计算接枝率,接枝率为 2.5 wt%.计算公式如下:

$$\text{Encapsulating ratio (grafting ratio) (wt \%)} = \left(\frac{W_A - W_B}{W_B} \right) \times 100 \%$$

其中, W_A 是抽滤过(或抽提过)的 PNASS-CB,在 N_2 气氛中,在 600℃后热失重时的残余物重量; W_B 是 CB 在 600℃后, N_2 气氛中热失重时的残余物重量.

由于在转矩流变仪中热机械作用引发对苯乙

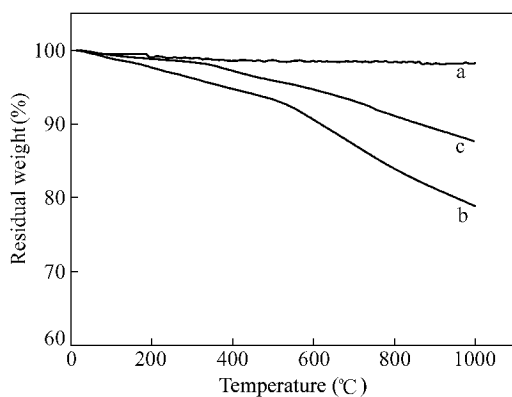


图 2 TGA curves of pristine CB (a) and PNASS-CBs after filtered (b) and extracted (c)

烯磺酸钠单体在炭黑粒子表面进行自由基聚合,炭黑粒子在高温下被强大的机械力打碎的同时,捕捉正在增长中的活性链自由基,发生自由基聚合反应.亲水性炭黑的粒子表面包覆或接枝了 PNASS 长链,降低了其表面积和表面活性(表 2).炭黑及亲水性炭黑的平衡扩散压 π_e 和表面自由能 London 扩散分量 γ_S^L 由以下公式计算:

$$\pi_e = \frac{RT}{N_A a_{N_2} a_0} \int_0^1 a d(\ln P/P_0)$$

$$\gamma_S^L = \frac{(\pi_e + 2\gamma_{N_2}^L)^2}{4\gamma_{N_2}^L}$$

其中, a 为氮吸附量, a_0 为单层氮吸附量, a_{N_2} , $\gamma_{N_2}^L$, $\gamma_{N_2}^L$ 均为常数,积分 $\int_0^1 a d(\ln P/P_0)$ 由低温氮吸附等温线计算.

Table 2 Specific surface area and surface activity of the composites

	Specific surface area (m ² /g)	π_e (mJ/m ²)	γ_S^L (mJ/m ²)
CB	107.18	42.54	96.14
PNASS-CB	87.13	33.84	71.62

2.2 亲水性炭黑在橡胶基体内分散性的变化

作者已经报道^[13],由于亲水性炭黑表面聚合物接枝层的磺酸基官能团在水介质中的静电排斥和位阻作用,使其更好地分散在水介质中,并获得了稳定的以聚集体尺寸分布的稳定的炭黑水分散液.之后,与天然橡胶胶乳共凝固,所以改性炭黑在橡胶基体内也具有十分优异的分散性.通过橡胶加工分析仪测试得到硫化胶的弹性模量随形变的变化曲线,其反应了填充胶非线性动态黏弹性的形变依赖性(即 Payne 效应).Payne 认为,低

形变下,炭黑在聚合物中形成一定程度的网络结构,硫化胶的模量显著增加,但当胶料承受一定形变时,内在的网络结构也发生变形,当形变达到一定值时,炭黑网络结构遭到破坏,模量骤减,最终炭黑网络结构完全被破坏,胶料模量趋于定值.由于 Payne 效应与填料网络形成相关,所以可用来表征填料网络形成的内聚力,即炭黑-炭黑相互作用及炭黑与橡胶基体的相互作用.从图 3 中可以看出此变化趋势. Payne 等用初始模量和终止模量的差值来表示炭黑-炭黑的相互作用强弱: $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$. 从图 3 中可以看出,亲水性炭黑填充胶的模量之差 $\Delta G'$ 远小于未处理炭黑,这表明亲水性炭黑填充的天然橡胶中,炭黑分散性较好,网络化程度较低,这是由于亲水性炭黑粒子之间的相互作用较弱,而与橡胶基体之间的相互作用较强所致.

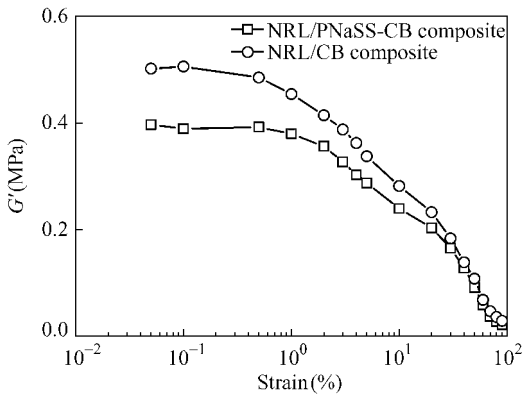


图 3 弹性模量 $|G'|$ 随振幅在更宽的振幅范围 (来自橡胶过程分析仪, 1.67 Hz, 30°C, CB 20 phr)

2.3 亲水性炭黑与橡胶基体间相互作用的变化

通常用结合橡胶来表征炭黑-橡胶间的相互作用,由表 2 可知,亲水性炭黑表面由于包覆了 PNASS 长链而比表面积减小,表面活性降低,从而大大削弱了亲水性炭黑之间的相互作用力,同时理应削弱了炭黑与橡胶之间的相互作用力.但从表 3 可知,亲水性炭黑填充天然橡胶胶乳的结合橡胶含量大于未处理炭黑填充天然橡胶胶乳,说明聚合改性实际上增强了炭黑与天然橡胶之间的相互作用力.我们认为,这可能是由于亲水性炭黑表面包覆的部分 PNASS,在混炼过程中脱附,同时橡胶分子链与炭黑表面新裸露的活性点结合形成更多的结合橡胶,因此产生了更强的橡胶-炭黑相互作用.我们在以后的工作中将进一步探讨了亲

水性炭黑对天然橡胶胶乳的补强机理.

Table 3 Bound rubber content of the composites

	Bound rubber (%)
NRL/CB	46
NRL/PNaSS-CB	62

2.4 亲水性炭黑对橡胶硫化性能和力学性能的影响

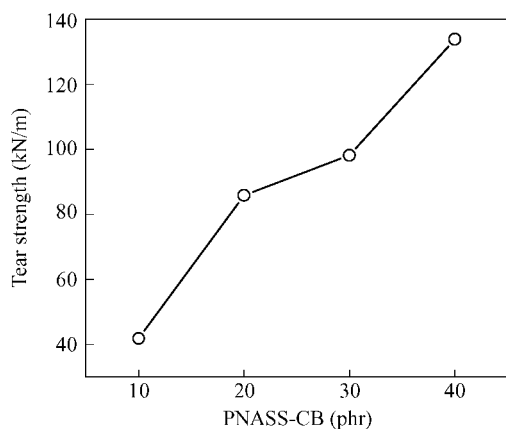
炭黑的表面性质对橡胶硫化的影响非常重要,硫化仪中最小扭矩值 M_L 代表了填料与橡胶之间的相互作用程度,而最大扭矩与最小扭矩之间的差值 $M_H - M_L$ 值的大小与胶料的交联程度有关^[15,16].由表 4 可以看出,由于亲水性炭黑粒子在橡胶基体内具有更好的分散性,而且炭黑改性减弱了粒子与粒子之间的相互作用,增强了橡胶-炭黑之间的相互作用;并且由于亲水性炭黑与橡胶分子链之间较强的相互作用,限制了橡胶分子链的活动,因而使得交联速度和交联程度增加.

Table 4 The cure and mechanical properties of the composites

Properties	NRL/ PNASS/CB	NRL/CB
M_H (N·m)	0.816	0.722
M_L (N·m)	0.015	0.003
ΔM (N·m)	0.800	0.719
t_{10} (min)	6.2	6.0
t_{95} (min)	20.1	18.8
Tear strength (kN/m)	95.8	52.8
Tensile strength (MPa)	32	26
Elongation at break (%)	736	518
Stress at 100% (MPa)	1.2	1.0
Stress at 300% (MPa)	5.0	3.9

由于改性后炭黑在橡胶基体内具有十分优异的分散性,并且亲水性炭黑与橡胶之间相互作用力较强,能起到更好的应力分散作用,因此相对于未改性炭黑填充的天然橡胶体系,亲水性炭黑填充的天然橡胶胶乳的拉伸强度提高了 30%,断裂伸长率提高了 20%,而拉伸形变 100% 和 300% 的定伸应力也有所提高.

亲水性炭黑填充的天然橡胶胶乳的撕裂性能提高了 85%,远高于未处理炭黑填充硫化胶的撕裂强度,而且随着炭黑份数的增加,胶料的撕裂性能迅速提高(如图 4 所示),这与一般干法或湿法制备的硫化胶明显不同.传统的干法或湿法制备的硫化胶会随着炭黑份数的增加出现一个峰值.传统补强理论认为,当撕裂发生到炭黑附近的基体时,在应力作用下,橡胶分子链在炭黑表面发生



4 Tear Strength of vulcanized NR filled with 10, 20, 30, 40 phr of PNASS-CB

滑移,促使应力重新分布,阻止了由于应力集中而发生的分子链断裂,从而提高了橡胶的撕裂强度。

亲水性炭黑在橡胶基体内具有优异的分散性,形成较少的填料网络结构,因此,对应力有着十分好的分散作用。

3 结论

在 Haake 转矩流变仪的热机械作用下,用对苯乙烯磺酸钠对炭黑进行预处理,制备了在水介质中具有优异的分散稳定性的亲水性纳米炭黑粒子,并将其直接用于天然橡胶胶乳的补强研究。结果发现亲水性炭黑粒子与橡胶的相互作用强于未改性炭黑-橡胶基体之间的相互作用,因此相对于未改性炭黑填充的天然橡胶体系,亲水性炭黑填充的天然橡胶胶乳的硫化性能及力学性能得到了明显改善。

REFERENCES

- Li Bingyi(李炳炎). Handbook of Carbon Black Manufacture and Application(炭黑生产与应用手册). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2003.216~236
- Blanchard A F,Naunton W J. Applied Science of Rubber. London :Edward Arnold ,1961. 145 ~ 187
- Jose L ,Joseph R ,Joseph M S. Iran Polymer Journal. 1997 ,6 :127 ~ 133
- Wang T ,Wang M J. Rubber World ,2003 ,3 :33 ~ 38
- Tsubokawa N ,Fujiki K ,Sone Y. Polymer Journal . 1998 ,20 :213 ~ 216
- Wang T ,Wang M J. Rubber World ,2003 ,3 :33 ~ 38
- Yan W G ,Li S. Tire Industry ,2005 ,25(7) :409 ~ 411
- Jean L B. J Appl Polym Sci ,1978 ,22 :525 ~ 531
- Li Q Y ,Yu N ,Qiu Z X ,Zhou X H ,Wu C F. Colloid Surfaces A ,2008 ,317 :87 ~ 92
- Qian S Y. J Macromol Sci B ,2007 ,46 :453 ~ 466
- Xu H Y ,Li B Y ,Wu C F. Polym J ,2006 ,38 :807 ~ 813
- Zhang X L ,Jia D M. Rubber Chem Technol ,2002 ,75 :5 ~ 10
- He X L ,Peng Z ,Yu N ,Han J J ,Wu C F. Compos Sci Technol ,2008 ,68 :3027 ~ 3032
- Peng Z ,Kong L X ,Li S D ,Chen Y ,Huang M F. Compos Sci Technol ,2007 ,67 :3130 ~ 3139
- Cui W ,Zeng Q ,Jia H B. China Synthetic Rubber Industry ,2002 ,25(2) :300 ~ 303
- Vondracek P ,Schatz M. J Appl Polym Sci ,1979 ,23(9) :2681 ~ 2694

EFFECT OF POLY(SODIUM 4-STYRENESULFONAE) MODIFIED CARBON BLACK ON MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER LATEX

HE Xuelian , HAN Jingjie , XU Haiyan , WU Chifei

(*Polymer Alloy Laboratory , School of Material Science and Engineering , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237*)

Abstract A novel strategy of radical polymerization of sodium 4-styrenesulfonate (NASS) on the surface of carbon black (CB) in solid state is developed to prepare water-dispersible carbon nanoparticles (PNASS-CB). A high performance of natural rubber latex (NRL)/PNASS-CB composite is gained by latex compounding technique . Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) results show the presence of PNASS chains on the surface of CB ,and the encapsulating ratio is 8.1 wt% and grafting ratio is 2.5 wt% by TGA. The surface energy of PNASS-CB was decreased , the interaction between carbon black was weakened ,and the carbon-rubber interaction was enhanced. And the carbon nanoparticles are uniformly dispersed in the composite as the result of RPA. When compared to the NRL/pristine CB composite ,the tear strength ,tensile strength and elongation at break of the obtained composite are increased by 85% ,30% and 20% , respectively .

Keywords Thermo-mechanical , Sodium 4-styrenesulfonate , Natural rubber latex , Cure properties , Mechanical properties