

环氧天然橡胶接枝高分散白炭黑增强天然橡胶 复合材料的制备及表征*

刘吉文^{1,2} 许海燕¹ 吴驰飞^{1**}

(¹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)

(²青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘 要 基于白炭黑表面硅羟基与环氧基团的可反应性,利用 Haake 流变仪的高温高剪切作用,在 170℃ 下,实现了环氧天然橡胶(ENR)对白炭黑的固态原位接枝,制备出一种高分散疏水型白炭黑.探讨了白炭黑和 ENR 的反应对比对增强性能的影响,确定合适的反应比例为 3:1. FTIR、TGA 和 TEM 的分析结果证实了 ENR 被接枝到白炭黑表面上.对比研究了接枝前、后白炭黑对增强天然橡胶(NR)复合材料性能的影响,测试结果表明接枝白炭黑在天然橡胶中具有良好的分散性并能明显改善对天然橡胶的增强效果,接枝于白炭黑表面上的环氧天然橡胶分子玻璃化转变向高温偏移,使该复合材料在常温下具备优异力学性能的同时也体现出了高动态滞后的特点.

关键词 环氧天然橡胶,接枝,白炭黑,天然橡胶,力学性能,分散性

为了提高橡胶的拉伸强度,撕裂强度和耐磨耗性等性能,改善加工工艺,降低成本,通常会在橡胶中加入增强剂^[1].白炭黑作为在橡胶中增强性能最好的白色无机填料已经广泛应用于各种橡胶制品中.但由于白炭黑的表面能高,极易聚集,在橡胶中难以分散,加工困难,对硫化促进剂有很强的吸附作用,造成硫化延迟和交联度低,增强性能差等问题.所以一直以来,白炭黑能作为增强剂使用是与其表面的有机化改性分不开的.

目前,白炭黑/硅烷偶联剂增强体系以其能改善胶料加工性能,提高硫化胶的力学性能,特别是有效降低硫化胶的动态滞后从而降低能耗,在普通胎面材料中得到广泛应用.近年来,许多研究者为了进一步扩展和优化白炭黑填充复合材料的使用性能,扩大其应用领域,官能化聚合物改性白炭黑的研究也成为热点^[2~7].本文提出一种利用环氧天然橡胶固态接枝白炭黑的新方法,制备出了一种新型高分散白炭黑,并以未改性白炭黑和环氧天然橡胶共混改性白炭黑两个增强体系为参比,对接枝白炭黑/NR 复合材料的力学性能、动态力学性能以及接枝白炭黑在 NR 中的分散性进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料

NR 为泰国产 3# 烟片胶,高分散白炭黑(Sil)为上海久琛精细化工有限公司提供,比表面积 170 m²/g,ENR 由农业部天然橡胶加工重点开放实验室提供,环氧度 50%,其他材料均为商业产品.

1.2 接枝白炭黑的制备

白炭黑在 100℃ 下干燥 24 h,然后按一定的重量比(通常为 3:1)称取白炭黑和 ENR,先将 Haake 流变仪升温至 170℃,然后投入 ENR 塑炼,1 min 后投入白炭黑,关闭柱塞,反应 15 min 后出料,即制得 ENR 接枝白炭黑(G-Sil).

所得接枝白炭黑用四氢呋喃连续抽提 48 h,抽提好的样品待溶剂挥发后在 100℃ 下继续干燥 12 h 后进行表征测试.

1.3 白炭黑/天然橡胶复合材料的制备

采用双辊开炼机混炼胶料,配方如表 1.前后辊的转速比为 1:1.4,将 NR(5# 配方中还有 ENR)包辊后,加入除促进剂和硫磺的其它辅料,再加入 40 份当量的白炭黑,翻炼数次,最后添加硫磺和促进剂,混炼均匀,薄通数次后出片,制得混炼胶.混炼胶在 150℃ 下按橡胶硫化仪测得 t_{90} 的时间进

* 2007-04-17 收稿,2007-06-12 修稿;** 通讯联系人,E-mail:wucf@ecust.edu.cn

行硫化,制得复合材料样品.

Table 1 Recipe for preparation of the compound samples

Samples	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #
NR	100	60	80	87	87
ENR	—	—	—	—	13
Silica (Sil)	40	—	—	—	40
Grafted silica (G-Sil) [*]	—	80	60	53	—
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2
Antioxidant 4010	2	2	2	2	2
Accelerator D	2	2	2	2	2
Accelerator NOBS	2	2	2	2	2
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

* The proportions between silica and ENR in the grafted silica were 1:1 in recipe 1 # , 2:1 in recipe 2 # , and 3:1 in recipe 4 # .

1.4 样品测试

白炭黑与环氧天然橡胶的可反应温度以及胶料的正硫化时间由 MDR2000 硫化仪测定. FT-IR 图谱是用 Perkin-Elmer 公司生产的 Paragon1000 型红外光谱仪测定的,采用透射模式,白炭黑与溴化钾按 1:100 的比例研磨,压片后测试.接枝白炭黑的热稳定性和接枝率由 NETZSCH 的 TG209F1 测定, N₂ 气氛,升温速率 10 K/min. 在 JEOL JEM-2010 型透射电镜上进行白炭黑分散性测试,将少量样品分散于乙醇中,超声分散均匀,取上层清液滴加于碳网格上进行 TEM 观察.力学性能由 WSM-20KN 万能电子拉伸仪测定.动态力学性能用动态机械分析仪(UBM Rheogel E4000, Rheology Co.)测定.样品尺寸为 24 mm × 4 mm × 2 mm,温度扫描测定频率 11 Hz,升温速率 3 K/min,应变扫描在 40℃ 测定,振幅 0.003% ~ 5%.

2 结果与讨论

2.1 接枝条件的确定

2.1.1 白炭黑与 ENR 反应温度的确定 利用橡胶硫化仪对白炭黑与 ENR 之间的反应温度进行确定^[7-9].选取了 3 种样品,ENR、填充白炭黑的 ENR 以及填充白炭黑的 NR.图 1 是在 170℃ 下 60 min 各体系扭矩随时间的变化情况. ENR 在整个过程中扭矩幅度很小的上升,而白炭黑填充的 NR 扭矩随着时间的延长逐渐下降,这是因为 NR 本身不能与白炭黑发生反应,在高温下 NR 迅速降解,所以引起扭矩的下降;白炭黑与 ENR 混合体系的扭矩逐步增大,体系扭矩的增大一般是因为发生了某种交联反应.

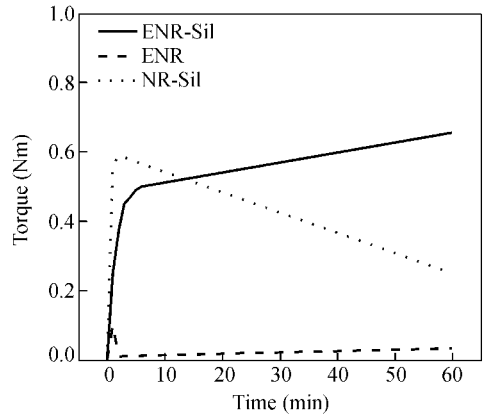


Fig. 1 Variation of torque with time of ENR, ENR-Sil and NR-Sil at 170℃

各体系扭矩差值列于表 2.可以推断,在此条件下白炭黑和 ENR 之间应该是发生了接枝反应,由此形成了交联点,引起扭矩上升.因此,白炭黑接枝的起始温度设定在 170℃.

Table 2 Value of delta torque of ENR, ENR-Sil and NR-Sil

Samples	ENR	ENR-Sil	NR-Sil
$\Delta T(N \cdot m)$	0.02	0.4	-0.34

2.1.2 白炭黑与 ENR 反应配比的选择 在确定白炭黑与 ENR 的反应配比时,主要考虑能否达到改性白炭黑的目的,即是否能更有效地改善白炭黑的增强性能.填料的增强性能通常以材料应力-应变曲线上的 300% 定伸强度来衡量,所以该研究主要是通过考察接枝白炭黑的增强性能来确定合适的改性配比.图 2 是不同配比改性的白炭黑填充 NR 硫化胶的应力-应变曲线,从图上可以明显看出,并不是 ENR 相对含量越多对增强越有利,二者以 1:1 的比例反应时,其增强效果反而较差,这可能与白炭黑粒子表面 ENR 包裹层太厚有

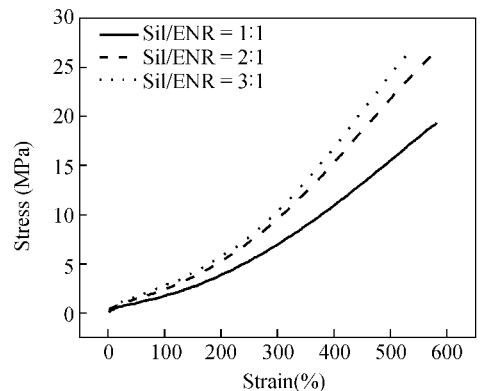


Fig. 2 Effect of proportion between silica and ENR on the tensile strength of ENR composites

关 还有 ENR 经高温高剪切作用分子链变短, 小分子量的 ENR 相对含量较多, 主体天然胶的相对含量较少, 这些因素都可能引起材料的强度降低. 当反应比例为 2:1 时, 300% 定伸强度相对 1:1 时有很明显的改善, 白炭黑的比例增为 3:1 时, 增强性能虽然还有进一步的提高, 但提高的幅度就不是特别明显了. 由此可以判断, 3:1 的比例应该比较接近最佳的反应配比条件了, 因此后面的接枝表征和性能研究就使用该反应配比制得的接枝白炭黑.

2.2 接枝白炭黑的表征

2.2.1 接枝白炭黑的 FT-IR 分析

为了表征白炭黑经过 ENR 接枝改性后表面化学结构的变化, 分别对接枝前后的白炭黑进行了红外光谱分析. 图 3 是 ENR 接枝白炭黑与未接枝白炭黑的红外光谱图.

在两条曲线上都出现了白炭黑的特征吸收峰, 3430 cm^{-1} 处为 Si—OH 的反对称伸缩振动峰, 1088 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的反对称伸缩, 966 cm^{-1} 处的峰是由 Si—OH 的弯曲振动引起的, 800 cm^{-1} 处

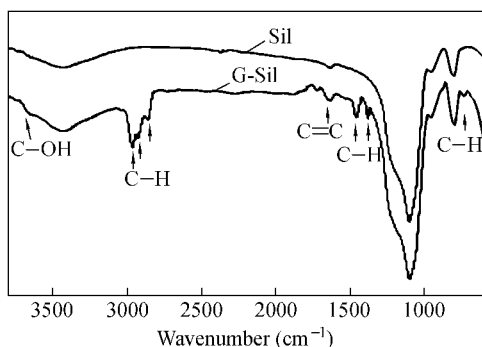


图 3 FT-IR spectra of silica (Sil) and ENR grafted silica (G-Sil)

的峰对应于 Si—O 键的对称伸缩振动. 经过 ENR 接枝改性后, 除了上述白炭黑特征吸收峰外, G-Sil 曲线上还出现了一些新的吸收峰, 在 $2966, 2929, 2862\text{ cm}^{-1}$ 都是 C—H 键的伸缩振动吸收峰; $1458, 1380, 735\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 的弯曲和摇摆振动吸收峰; 1660 cm^{-1} 对应 C=C 的吸收峰, 而在 870 cm^{-1} 附近并未发现明显的 ENR 环氧基团的特征吸收峰, 说明大部分环氧基团参与了反应. 此外在 3640 cm^{-1} 处出现了一个肩峰, 此峰应该归属于硅羟基与 ENR 反应生成的醇羟基, 反应式如图 4 所示.

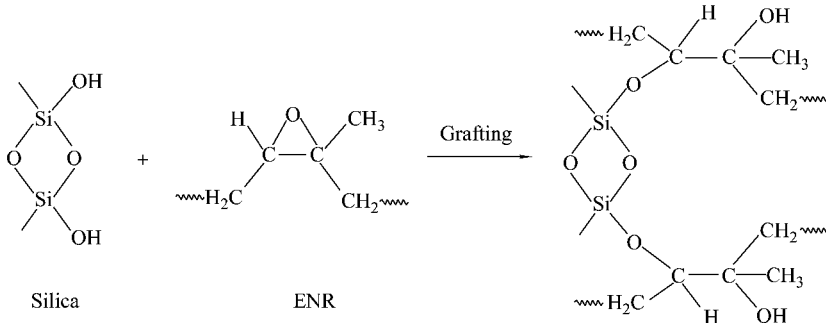


图 4 Scheme of the interaction between silica and ENR

2.2.2 接枝白炭黑的 TGA 分析

为了进一步考察该方法 ENR 接枝率的大小以及接枝白炭黑的热稳定性, 进行了 TGA 分析. 图 5 分别是白炭黑, ENR 和接枝白炭黑的 TGA 曲线, 白炭黑的失重大体分为两步, 150°C 之前是脱除吸附水, 150°C 之后开始脱除结合水; ENR 的失重区域在 $353.7 \sim 442.1^\circ\text{C}$; 接枝白炭黑除了包含白炭黑的两阶段失重外, 在 $347.9 \sim 449.4^\circ\text{C}$ 的温区出现一个明显的失重台阶, 是对应于接枝的 ENR 的失重. 这一台阶的失重为 23.64%, 在这一阶段中因白炭黑自身脱水的失重量计算理论值约为 2.34%, 所以实际接枝的 ENR 含量为 21.3%. 这一方法的接枝率是比较高的, 主要是因为白炭黑粒子表面富含

大量的羟基, 同时 ENR 主链上也含有大量的环氧基团, 两种基团接触的几率非常大, 只要 ENR 长链上有一个环氧基团参与反应, 整条 ENR 分子就可成功接枝到白炭黑粒子上. 此外, 从该图上也反映出, ENR 接枝后, 热降解起始温度有所降低, 这可能是因为环氧环被打开后, 影响了分子链的热稳定性, 但其失重的终止温度更高, 说明了热稳定性更高的界面层的存在.

2.2.3 TEM 观察

为了考察 ENR 接枝改性前后白炭黑粒子的形貌和分散状态, 进行了透射电镜观察. 图 6 分别是 ENR 接枝改性前后白炭黑放大 1×10^4 (上) 和 5×10^5 (下) 的 TEM 照片的对比, 对比上面两张照片, 未改性白炭黑粒子尺寸较大,

分布在几百纳米到几微米之间,基本以大的附聚体形态存在,经 ENR 改性后,粒子尺寸明显变小,基本分布在 200 nm 以下,没有大的附聚体存在.下面是白炭黑附聚体粒子的放大照片,接枝改性前后的差异更加明显,接枝前白炭黑粒子的存在形态方式基本是二次附聚体,也就是一次附聚体粒子再次依靠强烈的氢键作用彼此缔结,形成了更大的附聚体颗粒,这也是造成白炭黑难以在橡胶基体中分散的原因.接枝改性后,尽管仍存在一次附聚体粒子,但由于其表面包裹了 ENR 分子,一次附聚体粒子之间再难以缔结,所以在橡胶中

也就更容易分散.

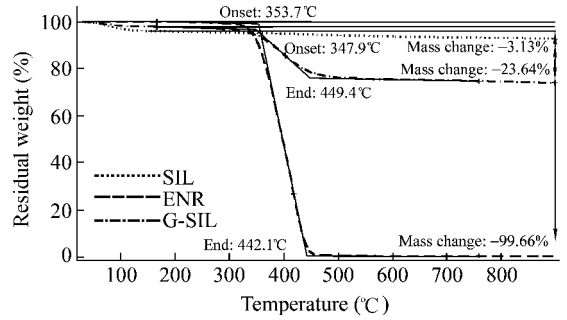


Fig. 5 TGA curves of silica, ENR and ENR grafted silica

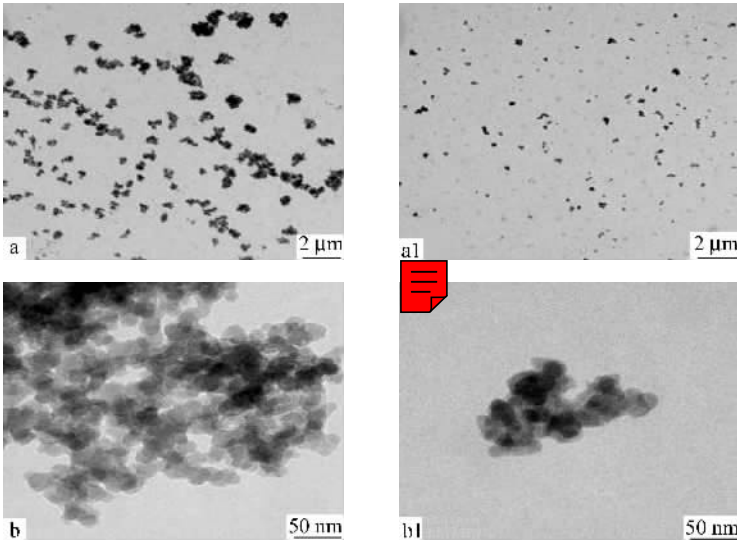


Fig. 6 TEM photographs of silica and ENR grafted silica

a) Silica (1×10^4); a1) Grafted silica (1×10^4); b) Silica (5×10^5); b1) Grafted silica (5×10^5)

2.3 硫化胶复合材料的力学性能

图 7 是不同白炭黑增强体系的 NR 硫化胶的应力-应变曲线. 3 个体系分别是,未改性白炭黑, ENR 接枝改性白炭黑和 ENR 共混改性白炭黑.从图中可以看出,ENR 接枝改性白炭黑的 100% 和 300% 定伸应力比未改性白炭黑和 ENR 共混改性白炭黑要高.单纯利用 ENR 共混改性白炭黑虽也能有效提高定伸应力,但这主要是由于环氧基与硅羟基之间能形成氢键,与 ENR 接枝改性白炭黑中 ENR 与白炭黑通过共价键结合不同,所以定伸应力低于后者.300% 与 100%“定伸应力比”通常定义为填料的增强性能指数,从拉伸曲线上可以直观地反映出,三个体系中接枝白炭黑具有最高的增强性能.ENR 接枝白炭黑能明显改善白炭黑的增强效果,主要源于接枝后不仅改善了白炭黑在 NR 中的分散,而且白炭黑表面有机化接枝后,增强了白炭黑与 NR 基体之间的界面结合力.曲

线上也反映出 ENR 接枝改性白炭黑体系的拉伸强度和伸长率略有降低,可能的原因主要是交联密度过大导致的.

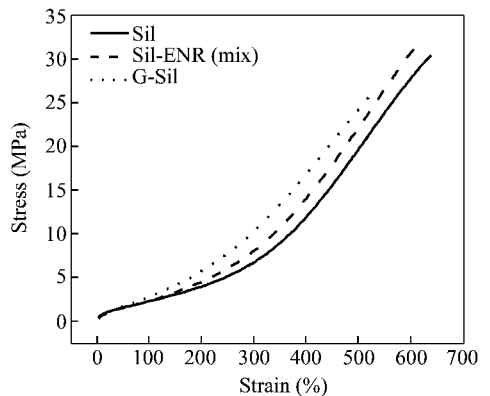


Fig. 7 Tensile strength curve of NR filled with silica before and after grafting

2.4 动态力学性能

图 8 是接枝改性白炭黑、未改性白炭黑和 ENR 共混改性白炭黑填充 NR 硫化胶的动态性能对比. 3 个体系中 NR 的 $\tan\delta$ 峰值所处的温度保持不变, 几乎不受填充体系变化的影响. 共混改性体系在 -3°C 出现一个 $\tan\delta$ 峰值, 这应该是 ENR 的玻璃化转变峰, 与文献报道一致. 从共混改性与未改性白炭黑两条曲线的对比来看, 共混改性白炭黑明显提高了 0°C 附近的 $\tan\delta$, 而对室温以上的 $\tan\delta$ 值影响不大; 在 Haake 内接枝改性后, 处于 -3°C 的 ENR 玻璃化转变峰值向高温方向偏移 20°C 左右, 并且峰型变宽. 这可能是 ENR 接枝到白炭黑表面上后, 大部分的 ENR 分子链受到束缚从而变得更刚性, 运动更困难造成的. ENR 玻璃化转变向高温偏移, 使得该复合材料在室温下的 $\tan\delta$ 值明显增大, 这一动态特点可以满足赛车等

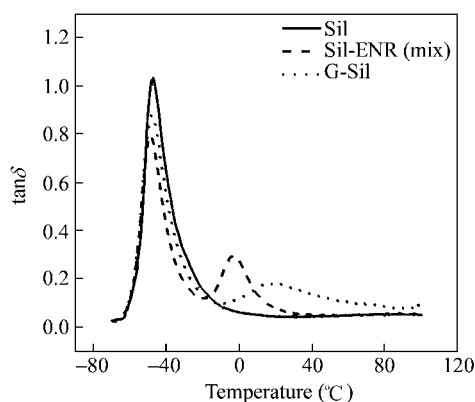


Fig. 8 Temperature dependence of $\tan\delta$ for silica filled NR composites

为了进一步考察各体系中粒子网络化程度的大小, 表征接枝白炭黑在 NR 中分散性的好坏, 对硫化胶进行了动态应变扫描. 图 9 是储能模量 E' 随动态应变的变化情况, 也就是上面所提到的 Payne 效应. 由图中可以看出, Payne 效应强弱的顺序依次为, 未改性白炭黑 > ENR 共混改性白炭黑 > ENR 接枝改性白炭黑. 实验结果表明, 白炭黑经 ENR 接枝改性后, Payne 效应明显减弱. 说明接枝改性白炭黑粒子网络化程度最小, 分散性最好.

综上所述, 通过在 Haake 内对白炭黑的接枝

轮胎强的摩擦力和抓着力要求以及赋予高强度减震材料良好的阻尼性能. 在进一步的研究中通过选用不同环氧度的 ENR 接枝白炭黑, 可以在较宽的温域内对材料的 $\tan\delta$ 值进行有效调控, 以获得所期望的最佳性能的材料.

1962 年 Payne 在研究填充 45 份 MAF 炭黑的天然橡胶时发现, 当动态应变由 0.01% 增大到 5% 时, 硫化胶的动态杨氏模量下降了一半以上, 对于简单剪切动态模量而言, 当双倍振幅应变由 0.1% 变化到 10% 时, 观察到类似的效应, 也就是所说的 Payne 效应. 研究结果认为这种效应是由于炭黑网络中的粒子团聚体破坏而引起的, 即通过范德华力作用形成的炭黑网络破坏而引起的. 所以 Payne 效应通常用来表征填料在基体中的分散性, 如果填料分散性好, 填料网络破坏就会变小, Payne 效应就弱^[1].

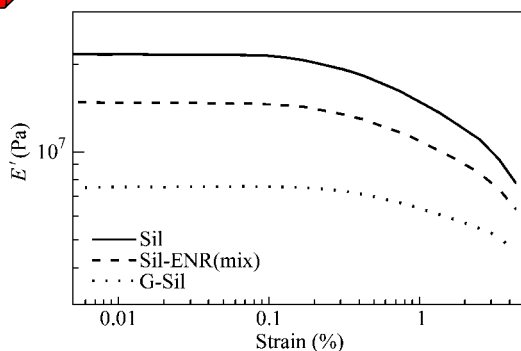


Fig. 9 Strain dependence of E' for silica filled NR composites

改性, 环氧天然橡胶有效包覆在白炭黑表面, 接枝到白炭黑上. ENR 接枝白炭黑填充的硫化胶复合材料具有较高的定伸应力, 白炭黑与橡胶基体间作用明显增强; 动态性能测试结果表明结合在白炭黑表面的 ENR 分子链活动性降低, 其玻璃化转变向高温偏移, 使硫化胶复合材料在常温以上的动态滞后明显增大. Payne 效应结果显示, 接枝改性白炭黑在 NR 中具有良好的分散性, 粒子的网络化程度降低, 粒子间相互作用减弱.

REFERENCES

- 1 Rubber Additives Enchiridion(橡胶助剂手册). Commission on Rubber, Chinese Chemical Society(中国化学学会橡胶专业委员会组织编写). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2000. 391 ~ 450 507
- 2 Choi S S. J Appl Polym Sci 2001, 79(6): 1127 ~ 1133

- 3 Yan H X, Sun K, Zhang Y. *Polymer Testing* 2005, 24: 32 ~ 38
- 4 Choi S S. *J Appl Polym Sci* 2002, 83(12): 2609 ~ 2616
- 5 Manna A K, De P P, Tripathy D K. *J Appl Polym Sci* 1999, 74(2): 389 ~ 398
- 6 Li Zhijun(李志君), Wei Fuqing(魏福庆). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2006(1): 43 ~ 47
- 7 Zhou Hongjun(周红军), Rong Minzhong(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋), Ruan Wenjiang(阮文江). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2007, (2): 158 ~ 164
- 8 Manna A K, De P P, Tripathy D K. *J Appl Polym Sci* 2002, 84(12): 2171 ~ 2177
- 9 Cataldo F. *Macromol Mater Eng* 2002, 287: 348 ~ 352
- 10 Zhou Ming(周明), Song Yihu(宋义虎), Sun Jir(孙晋), He Li(何力), Tan Hong(谭红), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2007(2): 153 ~ 157

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE NATURAL RUBBER COMPOSITES REINFORCED BY EPOXY NATURAL RUBBER GRAFTED SILICA WITH GOOD DISPERSIBILITY

LIU Jiwen^{1,2}, XU Haiyan¹, WU Chifei¹

(¹ Polymer Alloy Laboratory, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Key Laboratory of Rubber-Plastics (QUST), Ministry of Education, Qingdao 266042)

Abstract A kind of hydrophobic silica with good dispersibility was prepared first. The silica and epoxy natural rubber (ENR) were blended in Haake internal mixer at high temperature in a powerful shear force field and so the grafted silica was made through in-situ grafting reaction between the hydroxyl groups of silica and the epoxy groups of ENR.

The grafting processes were performed as follows: first, the silica should be dried about 24 h at 100°C in an oven to remove the free water molecules that absorbed on the surface of silica. Secondly, the grafting reaction temperature was chosen at 170°C that confirmed by the test result of a Monsanto MDR-2000 moving die rheometer, and the weight proportions between silica and ENR were chosen to be 1:1, 2:1 and 3:1 separately in this study. Thirdly, ENR was mixed in HAAKE internal mixer about 1 min, then silica was added to react with the ENR for another 15 min before discharged, and the outputs named ENR-grafted silica were obtained as we wanted.

In order to obtain an appropriate grafting condition, the effect of different weight proportions between silica and ENR on the stress-strain curves of natural rubber composites reinforced by the grafted silica was discussed. Through analyses of the reinforcement effect, the appropriate proportion between silica and ENR was chosen to be 3:1.

FTIR, TGA and TEM analysis results indicated that ENR was successfully grafted onto the silica surface. FTIR result of the grafted silica showed the new absorptions. The peaks at 2966, 2929 and 2862 cm^{-1} are assigned to C—H stretching vibrations. The absorption band at 1660 cm^{-1} is characteristic of C=C stretching. The stretching vibration of epoxy groups that should be at 870 cm^{-1} was missing, suggesting the epoxy groups were almost used up to react with silanol groups. A new shoulder peak appears at 3640 cm^{-1} , which is ascribed to —OH stretching of C—OH which is the result of the reaction of silanol groups and ENR. TGA curves revealed ENR grafted silica showed a new step between 348 ~ 449°C due to the decomposition of ENR, and the grafting rate reached 21.3%. TEM images indicated the size of silica agglomerates became small obviously after modification because of the grafting layer preventing the silica particles from conglomerating.

Then, compared with the silica without grafting, the properties of NR composites filled with grafted silica were investigated. The “Payne effect” results indicated that the grafted ENR molecules reduced the silica-silica interaction by enhancing the rubber-silica interaction, and so the grafted silica had better dispersibility in natural rubber (NR) composites. Mechanical properties test of NR composites proved that the grafted silica could more effectively improve the reinforcement effect due to the strong interface combination between silica and ENR. DMA results showed that the temperature of glassy transition of ENR bound to the silica surface shifted to higher temperatures. Consequently, the composite contained the grafted silica had high strength and high hysteresis at the same time on the normal temperature. So the composites have potential application in the shocking absorber products, the tire of racing cars, and so on.

Key words Epoxy natural rubber, Grafting, Silica, Natural rubber, Mechanical properties, Dispersibility