

平衡溶胀法研究谷氨酸二硫代氨基甲酸镧对 SBR/SiO₂ 复合材料界面作用的影响*

杨树颜 刘 岚** 贾志欣 贾德民 罗远芳 刘亚蓝

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 通过合成一种含有二硫代羧基、羧基和镧离子的新型稀土促进剂——谷氨酸二硫代氨基甲酸镧(简称 La-GDTC),并利用平衡溶胀法研究了 La-GDTC 对丁苯橡胶(SBR)/SiO₂ 复合材料界面作用的影响. 交联密度测试表明, SiO₂ 的加入能够有效提高 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的交联密度;而 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的溶胀 Gibbs 自由能 ΔG 下降,熵减 ΔS 上升,表明了复合材料的硫化网络非均匀性提高, SiO₂ 的界面化学环境发生改变;Kraus 曲线得到的聚合物-填料相互作用参数证实了 La-GDTC 能够提高 SBR 与 SiO₂ 的界面黏结. 应力-应变曲线表明 La-GDTC 对 SBR/SiO₂ 复合材料的增强作用明显优于二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDC)体系. 通过扫描电镜照片分析,证实了 La-GDTC 能够促进 SiO₂ 在 SBR 基体中的分散和提高橡胶基体与 SiO₂ 的界面黏结作用;而 ZDC 则不具备这些功能.

关键词 丁苯橡胶, 二氧化硅, 稀土促进剂, 界面, 平衡溶胀

无机填料因其具有来源广泛,制备工艺简单,价格低廉和对聚合物具有优良的补强或增韧效果而受到了人们的关注^[1-3]. 目前,在聚合物/无机物复合材料中使用最多的无机填料包括二氧化硅^[4],碳酸钙^[5],蒙脱土^[6]等,其中二氧化硅因其优良的补强性能而成为继炭黑之后最重要的无机补强填料^[7]. 但由于二氧化硅表面具有大量的硅醇基,表现出强烈的极性,表面能高^[8],导致其难以在聚合物中均匀分散. 因此,常采用硅烷偶联剂表面改性^[9,10],羧基、环氧基表面改性^[11-13]和稀土氧化物(或稀土氢氧化物)^[14]表面改性等方法对其进行表面改性,降低其表面能,提高与聚合物的浸润性和界面粘结.

改性填料与聚合物接触界面层结构的研究也备受关注. 一般认为,在填料与聚合物接触界面处存在与聚合物本体性质有差异性、厚度为几纳米到十几纳米之间的分子链段运动受限层^[15]. 这个链段运动受限层主要受填料的表面性质、粒径、结构性、分散性和填料与聚合物之间的作用(包括物理吸附,氢键,配位键和化学键作用)的影响.

Tsagaropoulos 和 Eisenberg^[16]通过动态力学分析(DMA)的方法提出了聚合物与填料之间具有三层结构的模型:紧靠填料表面的强烈受限层,这一层分子链并没有参与聚合物的玻璃化转变过程;临近填料表面的疏松界面层,表现出比聚合物基体高 50 ~ 100℃ 的玻璃化转变温度;第三层为聚合物基体层,这一层分子链没有受到填料粒子的影响,表现出聚合物的本体属性. Kremer 等^[17]也证实了在无机填料填充聚合物基体中存在三层性质不同的聚合物. 但是,也有学者采用 DMA^[18,19], DSC^[20]和中子散射^[21]研究发现,在无机填料填充聚合物复合材料中只存在两层结构:动态性能下降的界面层和聚合物本体层. Arroyo 等^[22,23]采用平衡溶胀法研究了十八烷基胺有机改性的膨润土和蒙脱土增强天然橡胶,发现烷基胺改性蒙脱土被聚合物分子插层剥离,能够更好地分散在聚合物基体中,提高了复合材料的交联密度和玻璃化转变温度,并且在聚合物-填料之间形成了一个分子链段运动受限层. Mousa^[24]研究了烷基胺改性蒙脱土增强丁苯橡胶体系,认为在硫化胶中存在

* 2010-06-13 收稿, 2010-08-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 50608034 and 50873036)、华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 2009ZM0306)和广东省大学生创新性实验计划项目(项目号 S1010561042)资助; ** 通讯联系人, E-mail:

psliulan@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10184

一个被橡胶相包裹的剥离或插层无机填料-橡胶状颗粒,这种颗粒均匀分散在交联密度相对稀疏的橡胶相中,提高了复合材料的交联密度、扯断伸长率和力学性能.由此可见,在无机填料与聚合物界面间应存在一个过渡层,这个过渡层的性质影响了聚合物本体的性质,包括分子链运动、玻璃化转变、物理机械性能^[19]和热稳定性^[20]等.

基于聚合物-无机填料界面层对聚合物复合材料性能具有重要影响的观点,本文通过溶胀平衡、Kraus 参数、力学性能和扫描电子显微镜等分析手段研究了一种新型的稀土橡胶助剂对聚合物-无机填料界面增强作用的影响.通过对两个不同体系进行交联密度、溶胀 Gibbs 自由能、聚合物-无机填料界面作用强弱、力学性能和微观形貌比较来研究聚合物-无机填料界面层之间相互作用的关系.

1 实验部分

1.1 原材料

丁苯橡胶 1502(SBR),吉林化工有限公司生产,含有 23.5% 重量分数的苯乙烯;沉淀法白炭黑,江西辉明化工有限公司生产,平均粒径约为 900 nm,比表面积为 144.44 m²/g;二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDC),二硫化二苯并噻唑(DM),氧化锌(ZnO),硬脂酸(SA),硫黄(S)等为工业品.

Table 2 The formulations of SBR/ZDC/SiO₂ composites

Sample	SBR	SiO ₂	ZDC	DM	SA	ZnO	S
ZDC-0	100.0	0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5
ZDC-1	100.0	10.0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5
ZDC-2	100.0	20.0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5
ZDC-3	100.0	30.0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5
ZDC-4	100.0	40.0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5
ZDC-5	100.0	50.0	3.0	1.0	3.0	5.0	1.5

1.2.4 SBR 复合材料的制备与平衡溶胀实验

在开炼机中按照如下顺序依次加入各种组分:丁苯橡胶→白炭黑→活化剂、促进剂→硫黄,控制混炼时间在 15 min 以内,然后薄通出片,混炼胶停放 4 h 之后,在 160℃ 下测定最佳硫化时间 T_{90} ,然后在平板硫化仪 160℃ 下压制 1 mm 厚度的薄片,停放待用.

把制备好的样品在室温下浸泡入甲苯中进行溶胀实验,溶胀时间为 5 天,测定硫化胶溶胀前,溶胀后和烘干至恒重后的质量,按照文献[27]分

1.2 制备与表征

1.2.1 谷氨酸二硫代氨基甲酸镧的制备

谷氨酸二硫代氨基甲酸镧(La-GDTC),自制,参考专利[25,26]制备谷氨酸二硫代氨基甲酸钠,然后与 LaCl₃·6H₂O 按照 1:1 的化学计量数搅拌混合,得到一种白色沉淀,过滤,洗涤,在 45℃ 真空下干燥,得到一种灰白色粉末.

1.2.2 La-GDTC 测试表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(MAGNA-IR760, Nicolet, USA)在 500~4000 cm⁻¹ 范围内用 KBr 压片表征了 La-GDTC 的红外光谱;同时使用元素分析仪 varioELⅢ测定了 La-GDTC 中 C, H, N 元素的元素含量.

1.2.3 SBR 复合材料的配方

SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料和 SBR/ZDC/SiO₂ 复合材料的配方如下表 1 和表 2.

Table 1 The formulations of SBR/La-GDTC/SiO₂ composites

Sample	SBR	SiO ₂	La-GDTC	DM	S
La-GDTC-0	100.0	0	6.0	1.0	1.5
La-GDTC-1	100.0	10.0	6.0	1.0	1.5
La-GDTC-2	100.0	20.0	6.0	1.0	1.5
La-GDTC-3	100.0	30.0	6.0	1.0	1.5
La-GDTC-4	100.0	40.0	6.0	1.0	1.5
La-GDTC-5	100.0	50.0	6.0	1.0	1.5

别计算硫化胶的橡胶体积分数和交联密度;硫化胶的溶胀 Gibbs 自由能计算按照文献[22~24]公式得出.采用 Kraus^[28]曲线来评估丁苯橡胶-二氧化硅填料之间界面作用.

橡胶交联密度溶胀方程:

$$V_r = \frac{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r}{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r + (m_2 - m_1) / \rho_s} \quad (1)$$

$$V_e = - \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (2)$$

其中, V_r , 橡胶相的体积分数; m_0 , 样品溶胀前的重量, g; ϕ , 橡胶相的质量分数; α , 溶胀后样品的质量损失; ρ_r , 硫化胶的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; m_1 , 溶胀后样品真空干燥恒重的质量; m_2 , 溶胀后样品重量; ρ_s , 溶剂的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. V_e , 总交联密度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; V_s , 溶剂的摩尔体积 (甲苯为 $107 \text{ cm}^3/\text{mol}$); χ 硫化胶与溶剂的相互作用参数, 取 0.00653^[29].

溶胀 Gibbs 自由能方程表示如下:

$$\phi_r = \frac{W_i - W_w}{(W_i - W_w) + (W_s - W_i)/\rho_s} \quad (3)$$

$$-[\ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2] = V_0 n [\phi_r^{1/3} - \phi_r/2] \quad (4)$$

$$\Delta G = RT[\ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2] \quad (5)$$

$$\Delta G = -T\Delta S \quad (6)$$

其中, ϕ_r 为橡胶体积分数; W_i , W_w , W_s 分别为橡胶样品在空气中, 溶胀状态和在水中的质量; ρ_s 为溶剂的密度; (4) 中 χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数; V_0 为溶剂的摩尔体积; n 为交联密度; ΔG 为溶胀 Gibbs 自由能; R 为普适气体常数; T 为绝对温度. ΔS 为溶胀熵减.

Kraus 方程可以表示如下:

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - \frac{m\phi}{1 - \phi} \quad (7)$$

$$m = 3C(1 - V_{ro}^{1/3}) + V_{ro} - 1 \quad (8)$$

其中, V_{ro} 为非填充橡胶的橡胶体积分数; V_{rf} 为填充橡胶的橡胶体积分数; ϕ 为填料的体积分数; C 为聚合物-填料相互作用参数. 而 V_{rf} 和 V_{ro} 可以由下式得到:

$$V_{rf} = \frac{(d - fw)\rho_p^{-1}}{(d - fw)\rho_p^{-1} + A_s\rho_s^{-1}} \quad (9)$$

$$V_{ro} = \frac{d\rho_p^{-1}}{d\rho_p^{-1} + A_s\rho_s^{-1}} \quad (10)$$

其中, d 为去溶胀后硫化胶的质量; f 为填料体积分数; w 为硫化胶起始质量; ρ_p 为基体的密度; ρ_s 为溶剂的密度; A_s 为硫化胶吸涨溶剂的质量.

1.2.5 硫化胶的力学性能测试与扫描电子显微镜测试 (SEM)

力学性能测试使用台湾优肯科技股份有限公司生产的 UT-2080 型拉力机, 按照 GB/T528-1998 标准进行测试, 拉伸样条为哑铃型; 撕裂性能按 GB/T529-199 标准进行测试, 样条为直角撕裂样条. 硬度测试使用上海六棱仪器厂生产的 LX-A 型号硬度计按 GB/T531-199 标准进行测试.

扫描电子显微镜分析 (SEM) 采用荷兰 FEI 公司的 Nova nano430 扫描电镜观察断裂面的表面形貌, 将断裂面进行喷金处理后, 用导电胶粘在金属观察台上, 使其粘结充分牢固防止样品微量移动, 再观察断裂面的表面结构.

2 结果与讨论

2.1 La-GDTC 的红外谱图

图 1 表示的是 La-GDTC 和谷氨酸 (GA) 的傅立叶变换红外光谱. 由于共轭效应和电子离域效应, La-GDTC 在红外谱图上表现出与原材料 GA 不一样的红外谱图. 968 cm^{-1} 处的峰归属于二硫代羧基的伸缩振动峰, 对应于二硫代羧基与铜离子的对称二齿螯合. 在铜离子的吸电子共振效应作用下, 碳-硫双键参与了电子共振离域, 导致电子云在碳-硫双键和碳-硫单键区域的平均分散, 从而在红外上表现出单一的吸收峰. 第二个特征吸收峰是介于碳-氮单键 (1200 cm^{-1}) 和碳氮双键 (约 1500 cm^{-1})^[30] 之间, 峰值为 1315 cm^{-1} , 归属于 La-GDTC 的碳-氮键. 这主要是由于硫代羧基的吸电子效应导致了碳氮键电子云向碳原子发生了偏移. 而有机金属化合物羧酸根离子的红外谱图受到与其配合的金属离子的影响, 在 $1590 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 处为不对称伸缩振动, 而在 1400 cm^{-1} 附近为对称伸缩振动. 图 1 中 GA 的羧基红外谱图在 1510 和 1410 cm^{-1} 处, 而 La-GDTC 羧酸根离子的红外谱图则位移到了 1551 和 1420 cm^{-1} , 表明了金属铜阳离子配位络合作用下, La-GDTC 的羧酸根参与了羧基的电子共振离域, 导致了红外谱图向高波数方向移动. 3227 cm^{-1} 处为结合水的 O—H 键伸缩振动吸收峰, 表明了此配合物中含有结合水.

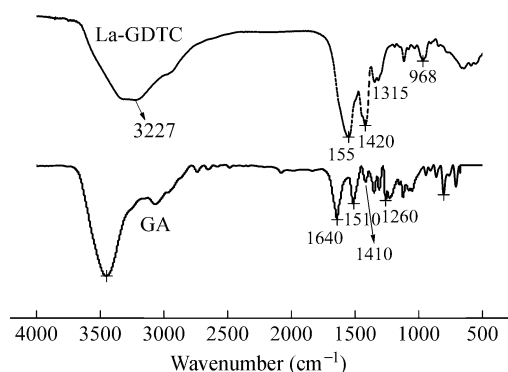


Fig. 1 The FTIR spectra of La-GDTC and GA

2.2 La-GDTC 的元素分析

La-GDTC 中的 C、H 和 N 元素的理论值分别为 C 18.29%, H 2.78%, N 3.56%; 而实测值为 C 18.36%, H 3.03%, N 3.97%; 两者吻合得非常好, 从而推导出 La-GDTC 的化学式为 $\text{LaC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 结合上面的红外分析, La-GDTC 的化学结构可表示如图 2.

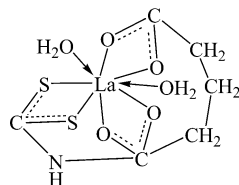


Fig. 2 The possible chemistry structure of La-GDTC

2.3 SBR 复合材料的溶胀分析

在硫化过程中硫化胶形成了具有单硫键, 双硫键和多硫键的三维空间网络结构. 在硫化胶的良溶剂中, 由于溶剂的“稀释作用”, 在熵减的推动下, 硫化胶在溶剂分子中溶胀扩张, 但是在硫化胶分子链三维空间网络结构的回弹性约束下, 硫化胶只能在良溶剂中达到溶胀平衡, 但不能溶解, 这就为平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度提供了理论基础. 溶胀 Gibbs 自由能则与橡胶复合材料的弹性有关, 弹性越好, 橡胶分子链伸展变化程度越大, 则溶胀 Gibbs 自由能越小^[29,31,32]. 对于填料填充的橡胶复合材料, 填料与橡胶分子链之间的相互作用或填料与橡胶分子链的相容性不同, 则溶胀时具有不同的 Gibbs 自由能 ΔG 和熵减 ΔS .

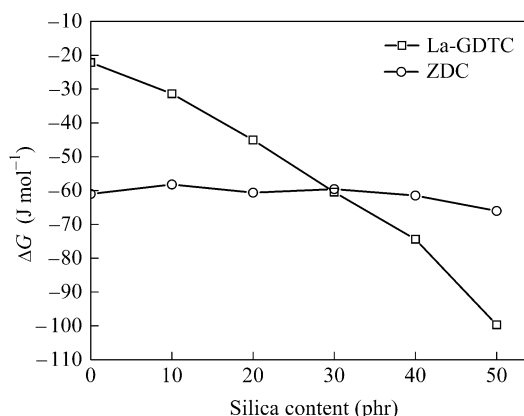


Fig. 3 Gibbs free energies shift with the silica content

图 3 中, SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的溶胀 Gibbs 自由能 ΔG 随着二氧化硅含量的增加而

呈现出急剧下降的趋势, SBR/ZDC/SiO₂ 复合材料的溶胀 Gibbs 自由能 ΔG 则基本保持不变. 表 3 列出了 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料和 SBR/ZDC/SiO₂ 复合材料的交联密度与溶胀 Gibbs 自由能. 对于 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料, 溶胀后硫化胶的橡胶体积分数 V_r 和交联密度 V_c 随着白炭黑填充量的增加而提高, 并且填充 50 份白炭黑时表现出了极大值 (在本实验中); 与此相反, SBR/ZDC/SiO₂ 复合材料的橡胶的体积分数 V_r 和交联密度 V_c 则随着白炭黑加入量增加而降低. 一般认为, 无机填料的加入降低了橡胶体积分数, 并且对硫化促进剂具有吸附, 阻碍硫化的作用, 导致橡胶交联密度的下降. 但是 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系表现出了交联密度上升的趋势, 说明了 La-GDTC 的加入能够有利于交联密度的完善, 提供额外的交联点, 从而补偿了白炭黑对交联的阻碍作用.

利用溶胀 Gibbs 自由能来评价聚合物与填料的相互作用和填料表面的界面环境, Mousa 等^[24]认为, ΔG 越小 (负值越大), 复合材料在良溶剂的溶胀下分子链能够进行有效的舒展而重排, 提高橡胶分子链的弹性, 在填料表面与橡胶基体的过渡层中形成了一个有别于橡胶基体的交联结构, 整个硫化胶形成了一个特别的, 更加不均匀的交联网络结构. 填料与聚合物相容性提高能够促进这样一个不均匀的交联网络形成. ΔS 的提高, 说明了聚合物-填料相互作用的提高. 表 3 溶胀 Gibbs 自由能数据表明, SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系 (从 La-GDTC-0 到 La-GDTC-5) 的 ΔS 从 $7.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 增加到 $32.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ΔG 从 $-22.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降到 $-99.69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. 但是 SBR/ZDC/SiO₂ 体系 (从 ZDC-0 到 ZDC-5) 的两个溶胀 Gibbs 自由能参数 (ΔS 和 ΔG), ΔG 的数值在 $62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右变化, 变化幅度为 $\pm 4.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔS 数值为 $20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右, 变化幅度在 $\pm 2.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 可以看出, 相对于 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系, SBR/ZDC/SiO₂ 体系的溶胀 Gibbs 自由能参数基本保持不变, 这表明了两者的交联结构出现了明显的不同, SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中 SiO₂ 的界面化学环境发生了改变. ΔS 增大, ΔG 变小, 两者的变化幅度增大, 说明了 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中填料与橡胶分子链之间的相容性提高, 填料与橡胶分子链的相互作用增强. 相反, SBR/ZDC/SiO₂ 体系中 ΔS , ΔG

的变化不大或者基本保持不变,则预示着填料与聚合物之间相容性差,界面粘结作用弱,填料的表面化学环境没有发生明显的变化. 这说明了 La-GDTC 的加入,明显改变了 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中 SiO₂ 的表面化学环境,提高了 SiO₂ 与橡胶基体 SBR 分子链段的相容性和界面粘结效果,在 SBR 基体中形成了一个相对于 SBR/ZDC/SiO₂ 体系基体不同的,更加不均匀的网络,从而改变了 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系的溶胀 Gibbs 自由能.

2.4 SBR 复合材料的 Kraus 曲线分析

为了进一步证实 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系聚合物-填料的界面粘结强于 SBR/ZDC/SiO₂ 体系,我们采用了 Kraus 曲线来评价增强程度. Kraus 曲线斜率的正负值用来判断聚合物与填料的界面粘结强弱. Kraus 曲线斜率负值越大,表明了聚合物-填料界面的粘结强度越强;斜率为零或者正值,则说明了两者的界面粘结强度弱. Zhou 等^[28]用丙烯酸改性碳酸钙增强 EPDM,用 Kraus 曲线来评价界面改性作用和增强效果,结果表明与实验数据能够很好地吻合.

Table 3 The crosslinking density and swollen Gibbs free energies of SBR composites

Sample	Toluene swelling equilibrium		Gibbs free energy	
	$V_r \times 10^2$	$V_e^a \times 10^4$	ΔG^a	$\Delta S^a \times 10^2$
La-GDTC-0	12.40	1.58	-22.16	7.31
La-GDTC-1	13.48	1.85	-31.39	10.35
La-GDTC-2	15.06	2.28	-45.06	14.86
La-GDTC-3	16.31	2.66	-60.47	19.95
La-GDTC-4	17.02	2.89	-74.40	24.54
La-GDTC-5	18.50	3.39	-99.69	32.88
ZDC-0	19.12	3.62	-61.02	20.13
ZDC-1	17.55	3.06	-58.19	19.20
ZDC-2	16.82	2.82	-60.63	20.00
ZDC-3	15.67	2.46	-59.57	19.65
ZDC-4	15.02	2.27	-61.48	20.28
ZDC-5	14.92	2.19	-66.02	21.78

^a The units of V_e , ΔG and ΔS are $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively.

由于 SiO₂ 表面具有大量的硅醇基和硅氧键,硅醇基表现出强烈的极性,是 SiO₂ 高表面能的主要来源,也是 SiO₂ 团聚为二次结构的热力学驱动力;硅氧键相对于硅醇基来说,其极性则要低得多,主要表现出非极性,是二氧化硅对非极性聚合物具有一定物理吸附作用的主要原因^[33]. SBR 为一种非极性高聚物,与 SiO₂ 极性的差异导致两者

的界面粘结非常弱,只存在简单的物理吸附作用. SBR 硫化胶用甲苯溶胀实验时,这种物理吸附作用由于甲苯在 SiO₂ 表面形成一层薄的溶剂分子层而破坏;但是对于形成氢键,配位键和化学交联键体系,则仍然保持了界面的粘结作用. 聚合物-填料相互作用越强,填充硫化胶橡胶相的体积与非填充硫化胶橡胶相的体积之比就会越高,对填料的体积分数比值 $\phi/(1-\phi)$ 做曲线,就得到一条斜率为负值的曲线;如果两者相互作用很弱或者没有相互作用,填充硫化胶橡胶相体积相对于非填充体系变化很小或者基本不变,对填料体积分数比值 $\phi/(1-\phi)$ 做曲线,就会得到一条斜率为正或为零的曲线. Kraus 曲线斜率的负值越大,表明了聚合物-填料界面的粘结强度越强;斜率为零或者正值,则说明了两者的界面粘结强度弱.

图 4 给出了 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系和 SBR/ZDC/SiO₂ 体系的 Kraus 曲线. 从图中我们可以得到, SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系的线性拟合曲线斜率为负值,即 -2.04,说明 La-GDTC 对增强 SiO₂ 与 SBR 之间的界面粘结作用明显;而 SBR/ZDC/SiO₂ 体系的线性拟合曲线斜率约等于 0,表明了 SiO₂ 与 SBR 之间的界面粘结由于两者极性差异大,只是普通的物理吸附作用,并没有强烈的化学作用;这意味着 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中 SBR-SiO₂ 的界面粘结强度明显强于 SBR/ZDC/SiO₂ 体系,也就是说 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中 SBR 与 SiO₂ 的相容性优于 SBR/ZDC/SiO₂ 体系. 由式(8)计算得到的聚合物-填料相互作用参数 C , SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系的 $C = 2.02$, SBR/ZDC/SiO₂ 体系的 C 值为 0.66,明显小于 SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系的 2.02,这也证实了 La-GDTC 的

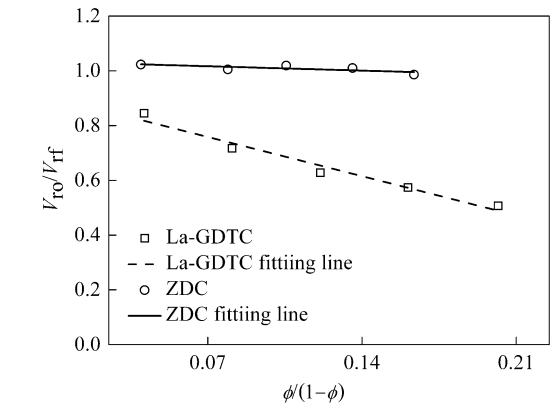


Fig. 4 The Kraus plot of SBR composites

加入能够有效地提高 SBR 与 SiO_2 之间的界面粘结强度,与 SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系的交联密度上升而 SBR/ZDC/ SiO_2 体系的交联密度下降具有很好的一致性;同时 SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系在溶胀 Gibbs 自由能参数上表现出 SiO_2 表面化学环境发生明显的改变,而 SBR/ZDC/ SiO_2 体系的 SiO_2 表面化学环境没有出现明显的变化.

2.5 SBR 复合材料的力学性能分析

我们对 SBR/La-GDTC/ SiO_2 和 SBR/ZDC/ SiO_2 两个体系硫化胶的力学性能进行了力学性能分析.图 5 表示的是两个体系硫化胶的应力-应变行为.

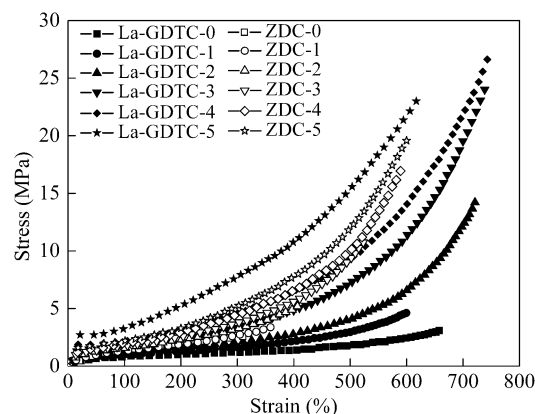


Fig. 5 Stress-strain behavior of SBR composites

Table 4 The data of stress-strain behavior of SBR composites

Sample	300% Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Permanent set (%)	Tear strength (kN · m)	Shore A
La-GDTC-0	1.24	3.35	652	16	13.32	40
La-GDTC-1	1.67	11.58	725	14	18.59	45
La-GDTC-2	2.51	16.53	683	16	24.95	54
La-GDTC-3	3.97	25.83	699	20	32.30	65
La-GDTC-4	5.56	28.03	678	12	42.67	72
La-GDTC-5	7.86	23.73	614	20	54.79	79
ZDC-0	2.46	2.71	325	4	9.49	48
ZDC-1	2.71	3.44	354	4	18.26	50
ZDC-2	3.18	5.51	419	7	23.08	54
ZDC-3	3.71	11.43	536	11	33.80	56
ZDC-4	4.56	16.99	580	16	38.61	60
ZDC-5	5.23	20.29	606	17	45.57	63

从图中可以看出,在相同的填料填充下, SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系在伸长率、拉伸强度、300%定伸应力(SiO_2 为 30 phr 之后)等方面都明显优于 SBR/ZDC/ SiO_2 体系,这也可以从表 4 的数据中可以得出. SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系的 300%定伸应力在 SiO_2 填充量为 30 phr 之前低于 SBR/ZDC/ SiO_2 体系,但是在 SiO_2 填充量超过 30 phr 之后(包括 30 phr),300%的定伸应力明显高于 SBR/ZDC/ SiO_2 体系;SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系的拉伸强度在相同份数的 SiO_2 填充条件下,都明显高于 SBR/ZDC/ SiO_2 体系,在填充份数为 40 phr 的时候, SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系(La-GDTC-4)的拉伸强度为 28.03 MPa, SBR/ZDC/ SiO_2 体系的(ZDC-4)拉伸强度为 16.99 MPa, La-GDTC-4 比 ZDC-4 的拉伸强度提高了 64.98%,说明了 La-

GDTC 对 SBR/ SiO_2 硫化胶的补强效果明显. SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系的扯断伸长率都在 650% 以上,而 SBR/ZDC/ SiO_2 体系的扯断伸长率在 500% 左右,表明了 SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系在分散应力集中,提高应力在聚合物基体向无机填料的有效传递方面表现出了更优于 SBR/ZDC/ SiO_2 体系的应力传递过程.而撕裂强度, SBR/La-GDTC/ SiO_2 体系也表现出了比 SBR/ZDC/ SiO_2 体系更好的力学行为.

2.6 SBR 复合材料的扫描电镜分析

图 6 为 La-GDTC-4 硫化胶和 ZDC-4 硫化胶的扫描电子显微镜照片.硫化胶的形貌分析是截取拉力机拉断样条的断面分析.从(a)和(b)中可以看出,La-GDTC-4 样品在加了 40 phr SiO_2 的情况下, SiO_2 在样品中仍然得到良好的分散, SiO_2

的二次结构团聚现象不明显, SiO₂ 粒子能够较好的包覆在 SBR 橡胶基体中; 并且 (a) 和 (b) 中断裂面不平整, 起伏波动大, 填料粒子与橡胶之间界面模糊, 有橡胶基体被撕裂的痕迹, 出现了橡胶基体不均匀破坏的现象, 表明了 SBR 基体与 SiO₂ 粒子之间实现了良好的界面粘结作用, 应力能够从橡胶基体传递到 SiO₂ 粒子中, 起到了应力分散作用, 从而出现了“强韧性”断裂面. 而 ZDC-4 体系, (c) 和 (d) 中可以看到 SiO₂ 粒子的明显团聚作

用, SiO₂ 粒子的团聚半径和团聚数目明显多于 La-GDTC-4 体系, 表明了 ZDC 的加入并没有能够很好地分散 SiO₂ 填料; 并且 (c) 图中可以看出断裂面平整, 没有出现起伏波动的状态, SiO₂ 粒子与橡胶基体之间的界面清晰, 表明了 SiO₂ 粒子与 SBR 基体之间界面粘结作用弱, 在受到应力作用下无法进行有效的应力传递, 导致了在无机填料与聚合物基体之间界面薄弱区域的破坏, 从而表现出了“非强韧性破坏”的光滑表面.

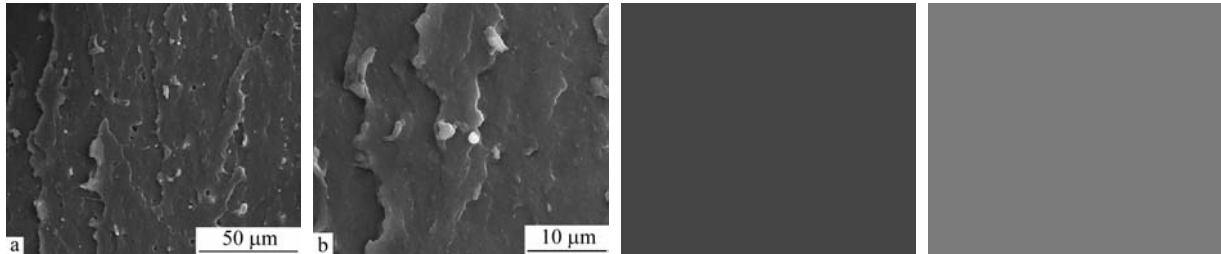


Fig. 6 The SEM graphs of SBR composites

(a) and (b) are the SEM graphs of La-GDTC-4 while (c) and (d) are the SEM graphs of ZDC-4 with different magnified folds.

2.7 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的微观结构分析

红外分析, 元素分析的结果表明, 新型稀土促进剂 La-GDTC 结构中含有两个羧基, 一个镧离子和一个硫代羧基; 有学者研究表明^[34,35], 二硫代羧基在促进硫化的同时, 能够以多硫化二硫代羧基的形式对橡胶分子链进行改性; 稀土离子由于其 4f 轨道和 d 轨道的空缺性而能够与 SiO₂ 表面的硅醇基形成配位键^[36]; 而两个羧基能够与白炭黑表面的硅醇基形成氢键. 综合上面的交联密度、溶胀 Gibbs 自由能、Kraus 曲线、应力-应变曲线和硫化胶断裂面的扫描电子显微镜实验数据分析, 我们提出了在 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料中形成了如下的微观结构 (见图 7).

由于 La-GDTC 具有两个羧基, 一个二硫代羧基和一个镧离子, La-GDTC 一端的二硫代羧基与橡胶分子链形成多硫化二硫代羧基改性橡胶分子链侧挂基团, 而另一端的羧基, 镧离子与 SiO₂ 表面大量的硅醇基团发生氢键和配位键的作用而钉扎在填料表面, La-GDTC 类似于桥联纽带的作用, 提高了 SiO₂ 粒子与橡胶分子链的界面粘结作用 (如图 7 中的 B), 从而在 SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料中形成两种不同的橡胶相层, 即在两者界面间存在一个过渡层 (如图 7 中的 A). 在橡胶基体中, 主要是以硫黄交联键为主; 而在紧靠填料

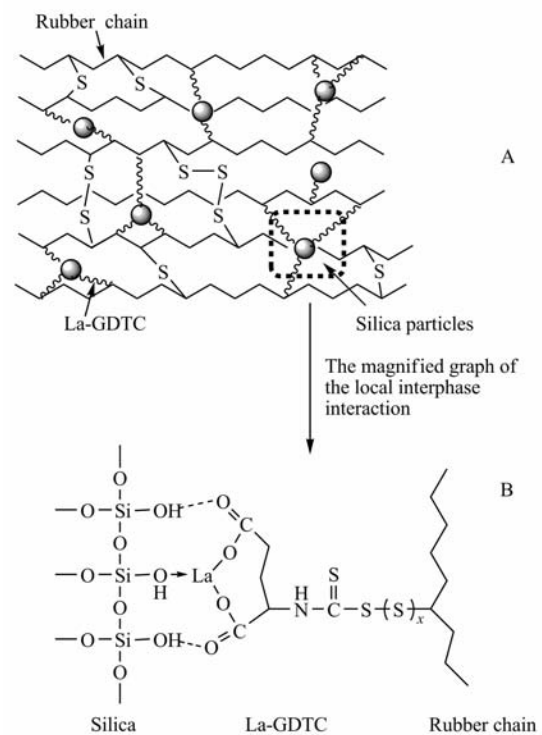


Fig. 7 The microstructure of SBR/La-GDTC/SiO₂ composite

粒子或者填料二级聚集体表面, 则是形成了以 La-GDTC 增强橡胶与填料界面粘结作用的非硫黄键交联为主. 这一层橡胶分子链的运动性比橡胶基体的分子链运动性差, 从而导致了在橡胶-填料之间形成了一个有别于橡胶基体的过渡层, 因

此在复合材料中形成了一个更加非均匀性的交联网络结构,在溶胀 Gibbs 自由能上表现出更低的 ΔG 值和更高的 ΔS 值. Kraus 曲线的相互作用参数,应力-应变行为和扫描电子显微镜的数据也说明了 La-GDTC 确实在 SBR 与白炭黑之间起到了增强界面粘结和提高两者之间相容性的作用. 正是由于形成了图 7 的微观结构. 这种镶嵌-包裹的橡胶粒状结构是无法被甲苯溶剂溶胀破坏的,同时在白炭黑阻碍交联作用和硫化后期二硫代羧基形成侧挂基团而导致交联密度下降的条件下, SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系中的交联密度因为 La-GDTC 的钉扎和桥联作用增加了交联点而仍然得到提高;相反, SBR/ZDC/SiO₂ 体系因为不存在这种结构而出现了明显的下降;在应力-应变行为上, SBR/La-GDTC/SiO₂ 体系也表现出了比 SBR/ZDC/SiO₂ 体系更高的力学性能.

3 结论

合成了一种具有二硫代羧基、羧酸根和镧离子的新型稀土橡胶促进剂,并对其在 SBR/SiO₂

体系中对橡胶基体和填料之间界面增强作用进行了研究.

(1) SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的交联密度大幅度提高,溶胀 Gibbs 自由能 ΔG 降低,熵 ΔS 提高,表明复合材料中形成了一种不同于硫黄形成的硫黄交联键,导致复合材料交联网络的非均匀性提高;同时 Kraus 曲线的计算表明 SBR 与 SiO₂ 之间的界面粘结作用增强.

(2) SBR/La-GDTC/SiO₂ 复合材料的力学性能明显优于 SBR/ZDC/SiO₂ 复合材料,当 SiO₂ 为 40 phr 时, La-GDTC-4 复合体系比 ZDC-4 体系的拉伸强度提高了 64.98%; La-GDTC 能有效提高 SiO₂ 与 SBR 之间的界面粘结作用.

(3) 根据上述结果,我们认为 La-GDTC 一端的二硫代羧基形成了 SBR 橡胶分子链的侧挂改性基团,另一段的羧基和镧离子与 SiO₂ 表面的硅醇基发生了氢键和配位键作用; La-GDTC 的桥联键作用提高了 SBR 和 SiO₂ 两者界面粘结作用,在橡胶复合材料中形成了以填料粒子为中心的镶嵌-包裹橡胶粒状界面过渡层结构.

REFERENCES

- Zhang J N, Yang J J, Wu Q Y, Wu M Y, Liu N N, Wang Y F. *Macromolecules*, 2010, 43: 1188 ~ 1190
- Wurm A, Ismail M, Kretschmar B, Pospiech D, Schick C. *Macromolecules*, 2010, 43: 1480 ~ 1487
- Antonio R J, Lucia H I. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 422 ~ 432
- Feng L B, Wang Y L, Wang N, Ma Y X. *Polym Bull*, 2009, 63: 313 ~ 327
- Zhou Y B, Wang S F, Zhang Y X, Zhang Y. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44: 1226 ~ 1236
- Choi Y, Lee S, Ryu S. *Polym Bull*, 2009, 63: 47 ~ 55
- Bandyopadhyay A, De S M, Bhowmick A K. *J Mater Sci*, 2005, 40: 53 ~ 62
- Wolff S, Wang M J, Tan E H. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1994, 47: 103 ~ 107
- Jia Zhixin (贾志欣), Luo Yuanfang (罗远芳), Yang Shuyan (杨树颜), Guo Baochun (郭宝春), Jia Demin (贾德民). *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2008, (2): 152
- Irin D S, Maria M K. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 507 ~ 516
- Yang Shuyan (杨树颜), Jia Zhixin (贾志欣), Luo Yuanfang (罗远芳), Jia Demin (贾德民), Guo Baochun (郭宝春). *China Rubber Industry (橡胶工业)*, 2009, (8): 453 ~ 458
- Jia Z X, Luo Y F, Yang S Y, Guo B C, Du M L, Jia D M. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(6): 857 ~ 861
- Yu Y Y, Chien W C, Tsai T W. *Polym Test*, 2010, 29: 33 ~ 40
- Guo Y B, Wang L S, Zhang A Q. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 1755 ~ 1762
- Fragiadakis D, Pissis P. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353: 4344 ~ 4352
- Tsagaropoulos G, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1995, 28: 6067 ~ 6077
- Kirst K U, Kremer F, Litvinov V M. *Macromolecules*, 1993, 26: 975 ~ 980
- Arrighi V, McEwen I J, Qian H, Serrano M B. *Polymer*, 2003, 44: 6259 ~ 6266
- Matejka L, Dukh O, Kolarik J. *Polymer*, 2000, 41: 1449 ~ 1459
- Bershtein V A, Egorova L M, Yakushev P N, Pissis P, Sysel P, Brozova L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 1056 ~ 1069
- Arrighi V, Higgins J S, Burgess A N, Floudas G. *Polymer*, 1998, 39: 6369 ~ 6376
- Lopez M M A, Herrero B, Arroyo M. *Polym Int*, 2003, 52: 1070 ~ 1077
- Arroyo M, López M M A, Herrero B. *Polymer*, 2003, 44: 2447 ~ 2453
- Mousa A, Karger K J. *Macromol Mater Eng*, 2001, 286: 260 ~ 266

- 25 Martin C W, Ward E L. US patent, A01N47/10, 4243675. 1981-01-06
- 26 Roger A M, Akron O. US patent, C07C333/00, 2444660. 1948-07-06
- 27 Guo B C, Chen F, Lei Y D, Liu X L, Wan J J, Jia D M. Appl Surf Sci, 2009, 255: 7329 ~ 7336
- 28 Zhou Y B, Wang S F, Zhang Y X, Zhang Y. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2006, 44: 1226 ~ 1236
- 29 Guo B C, Lei Y D, Chen F, Liu X L, Du M L, Jia D M. Appl Surf Sci, 2008, 254: 2715 ~ 2722
- 30 Zhang Q F, Bao M T, Hong M C, Cao R, Song Y L, Xin X Q. J Chem Soc-Dalt Trans, 2000, (4): 605 ~ 610
- 31 Arroyo M, López M M A, Herrero B. Polymer, 2003, 44: 2447 ~ 2453
- 32 Lopez M M A, Herrero B, Arroyo M. Polym Int, 2003, 52: 1070 ~ 1077
- 33 Liu Guoquan (刘国詮), Yu Zhaolou (余兆楼). Chromatographic Column Technology (色谱柱技术), 2nd edition (第二版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006. 102 ~ 103
- 34 Shumane M, Gradwell M H S, McGill W J. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 3067 ~ 3073
- 35 Shumane M, Gradwell M H S, McGill W J. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 3074 ~ 3083
- 36 Zhang Y, Wang M Q, Xu J. Mat Sci Eng B-Solid, 1997, 47: 23 ~ 27

STUDIES ON THE INFLUENCE OF LANTHANUM GLUTAMIC DITHIOCARBAMATE ON THE INTERFACIAL REINFORCEMENT OF SBR/SiO₂ COMPOSITES BY SWELLING EQUILIBRIUM TEST

YANG Shuyan, LIU Lan, JIA Zhixin, JIA Demin, LUO Yuanfang, LIU Yalan

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A new rubber functional agent with dithiocarbamate group, carboxyl groups and lanthanum ion, called lanthanum glutamic dithiocarbamate (La-GDTC), was synthesized and its chemical structure was characterized by FTIR and element analysis. The interfacial interactions of SBR/La-GDTC/SiO₂ composites were measured by toluene swelling-equilibrium test under room temperature. The crosslinking density data of SBR/La-GDTC/SiO₂ composites turned out, with the increasing loading of silica content, that the crosslinking density evolved to a high extent considerably, without respect to the obstructed effect of the silica particles on sulfur crosslink reaction. The swollen Gibbs free energy parameters of the composites ΔG decreased dramatically and ΔS increased obviously, both of which interpreted that the chemistry environment of the silica particles in the rubber hybrid composites changed to some extent, leading to a more heterogeneous network existed in the composites and a different chemical bonding structure between the rubber matrix and inorganic particles. Also, the interphase interaction parameter C , obtained from Kraus equations, was the value of 2.02 and verified the reinforcement between SBR and silica particles *via* the hydrogen bonds and chemical bonds between the La-GDTC and silica particles. The tensile strength, elongation at break and tear strength all pointed out that the mechanical properties of the La-GDTC system were much higher than those of the ZDC system. Also, in the SEM photographs, well-dispersed silica fine particles and more fluctuated surface of the La-GDTC-4 were attained, however, the silica clusters aggregation and smooth surface of the fracture were observed in the ZDC-4, implying that the interface interaction between the SBR/silica particles of the La-GDTC system was much stronger than that of the ZDC system. Based on the fore-mentioned experimental observation, an interphase structure between the rubber matrix and the inorganic particles was discussed.

Keywords Styrene-butadiene rubber (SBR), Silica, Rare earth acceleratorm, Interfacial, Swelling-equilibrium