

## 原位接枝炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能\*

许海燕 韩晶杰 方亮 张喜亮 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** 采用原位固相接枝方法,使在高温和强剪切作用下降解的天然橡胶接枝到炭黑表面.通过对接枝前后炭黑填充天然橡胶的性能对比发现,原位接枝炭黑不但能提高天然橡胶的硫化速度,还能提高拉伸强度,定伸应力和撕裂强度等.动态力学性能的测试结果表明接枝炭黑填充的天然橡胶中接枝炭黑网络化程度较低,这些结果主要归因于接枝炭黑在橡胶基体中分散性的改善及炭黑与橡胶之间作用力的增加.

**关键词** 炭黑,固相接枝,机械性能,动态力学性能,分散

炭黑作为补强剂被广泛应用于橡胶工业,用来提高硫化胶的耐磨性、撕裂强度、拉伸强度等物理机械性能.但由于炭黑粒子的比表面积大,极易团聚,不易在橡胶基体中均匀分散,这会造成补强程度低、加工性差、制品有缺陷以及产品的使用寿命和性能均下降等种种不良后果<sup>[1]</sup>.因此,对炭黑进行改性、特别是表面改性一直是橡胶等工业研究中的一个热点.近20年迅速发展起来的炭黑表面接枝技术是改善炭黑分散性的一个重要的手段<sup>[2~4]</sup>,但是,目前所使用的炭黑表面接枝方法多在溶液中进行的,工艺复杂,这极大地限制了炭黑接枝技术在工业领域的应用,因此必须探索新的炭黑接枝改性技术.贾德民等<sup>[5,6]</sup>采用第三单体(如甲基丙烯酸、马来酸酐等)对炭黑进行接枝改性,在炭黑的固相接枝方面进行了研究.

众所周知,炭黑是强的自由基捕捉体,本课题组利用 Haake 转矩流变仪产生的强剪切力和高温的共同作用,使天然橡胶降解,降解产生的大分子自由基被炭黑捕捉,从而完成对炭黑的固相原位接枝改性<sup>[7]</sup>.本文在此基础上制备了天然橡胶接枝炭黑,并且探讨了接枝炭黑对天然胶性能的影响,结果表明对炭黑进行接枝改性改善了炭黑与橡胶基体之间的相互作用力,使得接枝炭黑在天然橡胶基体中具有良好的分散性.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

炭黑 N220,一次粒径 20~25 nm,邻苯二甲酸

二丁酯(DBP)吸油值( $114 \pm 5$ ) mL/100 g,平均比表面积( $115 \pm 5$ ) m<sup>2</sup>/g,美国卡博特化工有限公司产品.天然橡胶(NR),泰国产 3# 烟片胶,门尼粘度 80 ( $M_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ ),重均分子量  $1.2 \times 10^6$ .促进剂 CZ(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、促进剂 DM(二硫化二苯并噻唑)、硫磺、氧化锌、硬脂酸、防老剂 AO-20(三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰酸酯)均由江阴海达橡塑制品有限公司提供.

### 1.2 接枝炭黑的制备

接枝之前,将炭黑(CB)在 100℃ 下真空干燥 12 h 以上.

对炭黑进行接枝改性的步骤如下,将 30 g 天然橡胶在 180℃ 下于 Haake 旋转流变仪中(Haake Rheomix600p,德国 HAAKE 公司)降解 15 min 后,加入 30 g 炭黑继续混炼 20 min,得到接枝炭黑(GCB),转速为 60 r/min.

### 1.3 硫化橡胶样品的制备

胶料的混炼是在双辊开炼机上(XK-160 型,无锡晨光橡塑机械厂)进行,转速比为 1.4,所用具体混炼配方列于表 1.由于接枝到炭黑表面的天然橡胶作为一部分基体使用,因此接枝炭黑体系中天然橡胶的用量要扣除接枝炭黑中的橡胶含量.

混炼胶用硫化仪(ODR-100E 型,无锡市蠡园电子化工设备厂)测定硫化性能.在电热平板硫化机上(GT-7014-A30 型,高铁检测仪器有限公司)于 140℃ 下按照硫化仪测定的正硫化时间硫化.

### 1.4 表征

1.4.1 溶胀度 准确称取 1 g 左右硫化后混炼

\* 2006-09-06 收稿,2006-11-30 修稿.农业部天然橡胶加工重点开放实验室科技基金开放项目(项目号 504045);\*\* 通讯联系人,

E-mail: wucf@ecust.edu.cn

胶,放入甲苯溶剂中,在室温(20℃)下充分溶胀.7天后取出溶胀体,用滤纸吸干表面的多余溶剂,立即放入已知质量的称量瓶内,盖上瓶盖后再称量,然后放回溶剂中让其继续溶胀,以后每隔3 h用同样方法对溶胀体称重.直至溶胀体两次称量结果之差不超过0.002 g为止.按下式计算硫化胶的溶胀度  $Q$  :

$$Q = (W_1/\rho_1 + W_2/\rho_2)/(W_2/\rho_2)$$

式中,  $W_1$  和  $W_2$  分别为溶胀体内溶剂和混炼胶的质量;  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为溶剂和混炼胶溶胀前的密度.

| Table 1 Recipe for preparation of rubber samples |                                |          |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| Ingredient                                       | Composition (phr) <sup>a</sup> |          |
|                                                  | CB                             | GCB      |
| NR                                               | 100                            | Variable |
| N220                                             | Variable                       | 0        |
| GCB                                              | 0                              | Variable |
| Zinc oxide                                       | 5                              | 5        |
| Stearic acid                                     | 2                              | 2        |
| Sulfur                                           | 2                              | 2        |
| Antioxidant (AO-20) <sup>b</sup>                 | 2                              | 2        |
| Accelerator CZ <sup>c</sup>                      | 0.4                            | 0.4      |
| Accelerator DM <sup>d</sup>                      | 1                              | 1        |

<sup>a</sup>phr, parts per hundred parts rubber; <sup>b</sup>Tri (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate; <sup>c</sup>N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide; <sup>d</sup>Dibenzothiazole disulfide

1.4.2 结合橡胶<sup>[8]</sup> 准确称取约0.5 g左右未硫化的混炼胶,用滤纸包好,放入100 mL甲苯溶剂中,在室温下连续浸泡,每两天换一次溶剂,然后放在丙酮溶剂中浸泡两天,以便除去甲苯溶剂,再干燥至恒定质量,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;  $m_1$  为未硫化混炼胶的质量;  $m_2$  为未硫化混炼胶干燥后的质量;  $\omega_1$  为混炼胶中橡胶的质量分数;  $\omega_2$  为混炼胶中填料的质量分数.

1.4.3 性能测试 机械性能按照 GB/T 528-1998 用电子拉力试验机(GT-300K,高铁检测仪器公司)进行测定,撕裂强度按照 GB/T 529-1999 测定.硬度按照 GB/T 531-1999 在橡胶硬度计上(LX-A型,上海利浦试验仪器厂)测定.

动态机械性能用动态机械分析仪(UBM Rheogel E4000,日本)测定,采用拉伸模式,频率11 Hz,升温速率3 K/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60℃,频率1.67 Hz.

1.4.4 扫描电镜(SEM) 将硫化胶样品在液氮中淬断后,用扫描电镜(JSM 6360,JEOL,日本)对断面进行形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 炭黑接枝前后对天然橡胶性能的影响

由表2可见,对炭黑进行接枝改性后可以延长胶料的焦烧时间而缩短正硫化时间,说明接枝可以有效改善胶料的焦烧性能,同时还能提高硫化速度,这是由于炭黑接枝上天然橡胶分子链以后减少了炭黑表面对促进剂的吸附.

| Table 2 Effect of CB and GCB on properties of NR vulcanizate |                  |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Loading of CB (phr)                                          |                  | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
| Schorch time (min)                                           | CB <sup>a</sup>  | 4.42  | 3.70  | 3.50  | 3.26  | 3.18  |
|                                                              | GCB <sup>b</sup> | 4.16  | 3.98  | 3.74  | 3.44  | 3.38  |
| Cure time (min)                                              | CB               | 10.46 | 10.86 | 11.74 | 11.46 | 12.14 |
|                                                              | GCB              | 10.82 | 9.74  | 9.94  | 10.48 | 10.78 |
| $M_L$ (kN·m)                                                 | CB               | 0.013 | 0.027 | 0.054 | 0.135 | 0.241 |
|                                                              | GCB              | 0.019 | 0.030 | 0.042 | 0.090 | 0.150 |
| $M_H$ (kN·m)                                                 | CB               | 0.894 | 1.024 | 1.188 | 1.317 | 1.566 |
|                                                              | GCB              | 0.807 | 1.068 | 1.239 | 1.700 | 2.178 |
| $M_H - M_L$ (kN·m)                                           | CB               | 0.875 | 0.984 | 1.096 | 1.227 | 1.566 |
|                                                              | GCB              | 0.794 | 1.041 | 1.185 | 1.565 | 1.937 |
| Swelling value ( $Q$ )                                       | CB               | 4.2   | 3.7   | 3.5   | 3.2   | 3.0   |
|                                                              | GCB              | 3.9   | 3.4   | 3.3   | 3.1   | 2.9   |
| Bound rubber (%)                                             | CB               | 4.4   | 26.2  | 30.8  | 34.6  | 39.7  |
|                                                              | GCB              | 21.2  | 32    | 35.1  | 40.0  | 45.7  |
| Stress at 300%                                               | CB               | 6.2   | 10.8  | 12.1  | 17.1  | 19.7  |
|                                                              | GCB              | 8.5   | 13.5  | 14.9  | 16.4  | 18.5  |
| Elongation (MPa)                                             | CB               | 27.9  | 29.4  | 29.2  | 27.6  | 24.3  |
|                                                              | GCB              | 29.9  | 31.3  | 29.2  | 24.2  | 16.2  |
| Tensile strength (MPa)                                       | CBC              | 45.6  | 91.0  | 83.9  | 77.9  | 74.5  |
|                                                              | GCB              | 55.1  | 104.6 | 91.6  | 91.8  | 86.5  |
| Tear strength (kN/m)                                         | CB               | 50    | 57    | 62    | 71    | 80    |
|                                                              | GCB              | 50    | 60    | 64    | 67    | 72    |
| Hardness (Shore A)                                           | CB               | 50    | 57    | 62    | 71    | 80    |
|                                                              | GCB              | 50    | 60    | 64    | 67    | 72    |

<sup>a</sup> NR filled with original CB; <sup>b</sup> NR filled with CB

硫化仪中最小转矩值  $M_L$  代表了填料与填料之间的相互作用程度,硫化仪中最大转矩值  $M_H$  代表了填料与橡胶之间的相互作用程度,而  $M_H - M_L$  值的大小与胶料的交联程度有关<sup>[9,10]</sup>.由表2可以看出,对炭黑进行接枝改性后可以减弱使用未处理炭黑时所出现的粒子-粒子作用较强的现象,使  $M_L$  值下降,并同时提高了橡胶-粒子间的相互作用,使交联的程度加深.这是由于炭黑粒子表面接枝了天然橡胶分子链,减弱了粒子与粒子之间的相互作用,使得粒子更趋向于与橡胶大

分子发生作用,并且由于接枝的天然橡胶分子链的活动性受到了很大限制,因而增加了硫化剂在自由橡胶中的含量,使得交联速度和交联程度增加。

交联聚合物在溶剂中不能溶解,但能产生一定程度的溶胀,溶胀程度取决于聚合物的交联度<sup>[7]</sup>。随着聚合物交联程度的增加,交联点间高分子链平均分子量减小,交联网弹性收缩力增大,因此聚合物的溶胀度相应减小。由表 2 可知,在不同填料含量下,接枝炭黑填充的橡胶的溶胀度都小于未处理炭黑填充的橡胶,这更进一步证实了接枝改性可以增加橡胶的交联程度。

通常用结合橡胶来表征炭黑-橡胶间的相互作用<sup>[9,10]</sup>,由表 2 可知,在不同填料含量下,接枝炭黑填充天然橡胶的结合橡胶量都大于未处理炭黑填充天然橡胶,说明接枝改性大大增强了炭黑与天然橡胶之间的相互作用力。

由于接枝后炭黑与橡胶之间相互作用力的增强,因此在低填充量下,接枝炭黑填充的天然橡胶的 300% 定伸应力、拉伸强度、撕裂性能以及硬度均高于未接枝炭黑填充的橡胶体系,但是在高炭黑份数时,结果却相反,其原因可能是接枝炭黑体系中接枝到炭黑表面的天然橡胶是作为一部分基体使用,炭黑份数增大,则相应提高了体系中短链橡胶含量,造成橡胶性能下降。

2.2 炭黑接枝前后对天然橡胶物理动态机械力学性能的影响

2.2.1 动态温度扫描 图 1(a)~1(c)是炭黑填充量为 40 phr 时的硫化天然橡胶的动态力学性能测试结果。图 1(a)和 1(b)的结果显示了接枝炭黑填充的天然橡胶的具有更高的储能模量和损耗模量。由于接枝炭黑与天然橡胶具有较强的界面间相互作用,同时接枝的天然橡胶分子链的运动受到限制,因此导致了其模量的升高。根据图 1(c)的结果可知,接枝炭黑填充的天然橡胶的玻璃化温度略向高温偏移,二者差别不大。

2.2.2 动态应变扫描 炭黑粒子由于自身的表面效应,在聚合物基体中容易发生聚集,从而形成三维网络结构,这种结构能抵抗橡胶的流动变形,因而提高了胶料动态模量。Payne<sup>[11]</sup>研究发现,当炭黑在聚合物中形成网络结构后,材料的模量显著增加,但当材料承受一定的形变时,内在的网络结构也发生变形,当变形达到一定值时模量骤减,此现象被称为“Payne 效应”。由于此效应与填

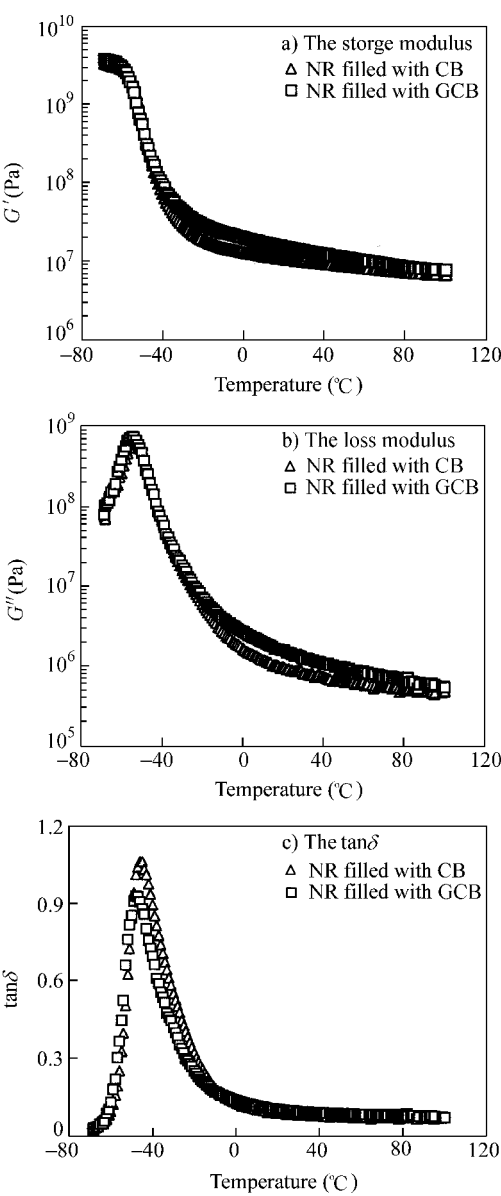


Fig. 1 Relationship of the storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and  $\tan\delta$  with temperature of NR filled with CB and GCB

料所形成的网络结构直接相关,故可以用来表征炭黑在天然橡胶基体中的分散状态。

图 2是接枝前后炭黑填充的天然橡胶在硫化前后的储能模量( $G'$ )随应变的变化曲线,炭黑填充量为 40 phr。从图 2 可见,随着应变的增加,胶料的储能模量降低,表明胶料中的炭黑网络结构被破坏。而接枝炭黑体系比未接枝炭黑体系的下降幅度趋缓,在高振幅时二者模量趋于一致,通常采用高振幅下和低振幅下模量之差  $\Delta G'$  来表示炭黑网络构造的程度,由图 2 可知接枝炭黑体系的  $\Delta G'$  远小于未接枝炭黑体系,表明接枝炭黑填充的天然橡胶中,炭黑网络结构程度较低,这是由于

炭黑经过接枝改性后,炭黑与天然橡胶基体之间的相互作用力得到加强.

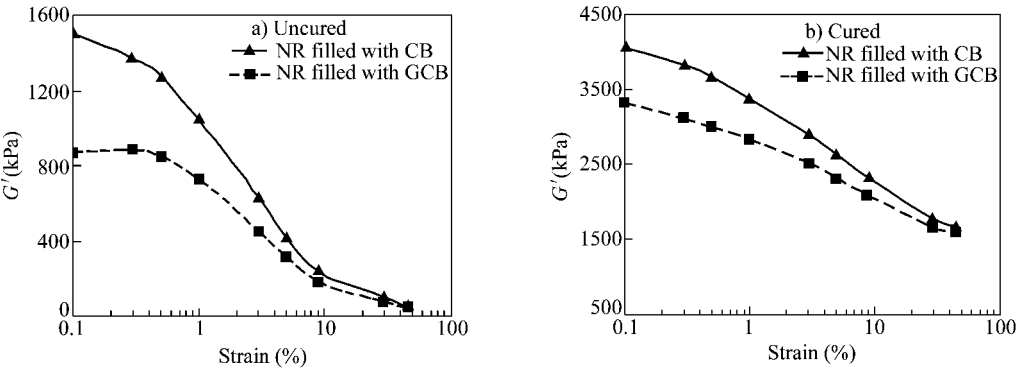


Fig. 2 Relationship of the storage modulus ( $G'$ ) with strain (%) of NR filled with CB and GCB

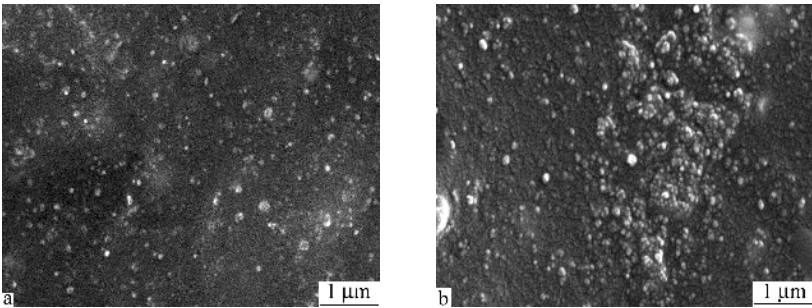


Fig. 3 SEM micrographs of vulcanized NR filled with GCB (a) and CB (b)

2.3 炭黑填充天然橡胶复合材料的形貌观察

图 3(a)和 3(b)分别是填充量为 40 phr 时接枝炭黑和未接枝炭黑在橡胶中的分散形态.很明显,二者的分散程度不同.未处理炭黑在橡胶基体中分散性差,存在着大量的聚集体,粒子尺寸也较大,这是由于炭黑与橡胶基体之间的相容性较差

导致.反之,接枝炭黑在橡胶中分散均匀,几乎看不见聚集体的存在,并且分散相粒子粒径小.这主要是由于接枝的天然橡胶与天然橡胶基体为同一种材料,二者之间不存在排斥作用,使得接枝炭黑在橡胶中的分散性大大改善.

REFERENCES

1 Li Bingyan(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

2 Hayashi S, Naitoh A, Machida A. Applied Organometallic Chemistry, 1998, 12: 743 ~ 748

3 Richner R, Muller S, Wokaun A. Carbon, 2002, 40(3): 307 ~ 314

4 Zhao Jianyi(赵建义), Wang Chengyang(王成扬), Li Tongqi(李同起). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 633 ~ 636

5 Zhang Xiliang(张喜亮), Tu Shandong(涂善东), Jia Demin(贾德民). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2005, 28(4): 293 ~ 295

6 Zhang X L, Jia D M. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(5): 669 ~ 681

7 Xu H Y, Li B Y, Wu C F. Polymer Journal, 2006, 38(8): 807 ~ 813

8 Wolff S, Wang M J, Tan E H. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(2): 163 ~ 177

9 Cui Wei(崔巍), Zeng Qi(曾奇), Jia Hongbing(贾红兵). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2002, 25(5): 300 ~ 303

10 Vondracek P, Schatz M. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2681 ~ 2694

11 Payne A R, Whittaker R E. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2): 440 ~ 478

PREPARATION AND PROPERTIES OF *in situ* GRAFTED CARBON  
BLACK/NATURAL RUBBER COMPOSITES

XU Haiyan, HAN Jingjie, FANG Liang, ZHANG Xiliang, WU Chifei

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

**Abstract** Natural rubber (NR) degraded under high temperature and powerful shear force was *in situ* grafted onto the carbon black (CB) surface. The grafted carbon black (GCB) not only accelerates the vulcanization of NR composite, but also enhances the mechanical properties of vulcanized NR such as the tensile strength and the tear strength. The results of dynamical mechanical properties showed low degrees of CB aggregation in GCB filled NR system because of the better dispersion of GCB and the increased interaction between GCB and NR matrix.

**Key words** Carbon black, Solid state grafting, Mechanical property, Dynamic mechanical property, Dispersion