

二氧化钛与 NR 的相互作用研究

张士齐¹, 吉庆敏², 贾红兵¹

(1. 南京理工大学 非金属材料系, 江苏 南京 210094; 2. 筑波大学, 日本 筑波 305-0053)

摘要:研究普通和纳米二氧化钛与 NR 的相互作用。结果表明, 二氧化钛与 NR 之间无化学作用, 且对硫化体系与 NR 的化学作用产生屏蔽效应。二氧化钛的屏蔽效应、物理作用及补强作用均与其比表面积和吸油值呈正相关, 与其粒径和 pH 值呈负相关。加入偶联剂 NDZ-101, 可使纳米二氧化钛与 NR 的相互作用从全部是物理作用变为以化学作用为主(占 75.7%)、物理作用为辅(占 24.3%), 填充 NR 硫化胶的拉伸强度约提高 1 倍。

关键词:二氧化钛; NR; 拉伸强度; 交联密度; 补强作用

中图分类号: TQ330.38; TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)05-0271-03

二氧化钛在二烯类橡胶中是一种惰性填料, 一般不作补强剂。由于其着色力和遮盖力均较强, 通常用作橡胶的着色剂^[1]。但是, 自从 1967 年东京大学的藤岛哈和本多健一发现二氧化钛有光催化分解水的作用后, 又开拓了它在去污、除臭、杀菌等环保方面的功能, 特别是在推出纳米二氧化钛以来, 二氧化钛作为光催化剂已在我国和日本成为研究和应用的热点^[2]。国内已有纳米二氧化钛用作塑料和橡胶补强剂的报道^[3,4]。本工作研究了二氧化钛与 NR 的相互作用及其对补强的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 进口产品; 异丙基十二烷基苯磺酰酞酸酯(偶联剂 NDZ-101), 南京曙光化工厂产品; 1[#] 二氧化钛和纳米二氧化钛, 实验室自制; 2[#] 二氧化钛, 南京油脂化工厂产品。

3 种二氧化钛的理化性质指标见表 1。

1.2 试验配方

试验配方见表 2。

1.3 试样制备

混炼胶用 XK-160 型开炼机制备。易吸水的

表 1 3 种二氧化钛的理化性质指标			
项 目	纳米二氧 化钛	1 [#] 二氧 化钛	2 [#] 二氧 化钛
粒径/nm	20	30	250
比表面积/(m ² · g ⁻¹)	240	185	105
DBP 吸油值/(mL · g ⁻¹)	1.57	1.32	0.60
pH 值	4.73	5.61	6.22

表 2 试验配方					份
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
纳米二氧化钛	0	40	0	0	40
1 [#] 二氧化钛	0	0	40	0	0
2 [#] 二氧化钛	0	0	0	40	0
偶联剂 NDZ-101	0	0	0	0	4

注: 基本配方为 NR 100, 硫黄 2, 硫化剂 DTDM 1, 促进剂 CZ 1, 硬脂酸 2, 氧化锌 5。

纳米二氧化钛在混炼前用真空烘箱于 110 ℃ 下脱水, 需加偶联剂时在高速混合机内分多次加入, 搅拌 30 min 后备用。混炼胶采用 LH-II 型硫化仪测定正硫化时间, 并据此在 50 t 电热平板硫化机上于 143 ℃ 下硫化。

1.4 性能测试

用平衡溶胀法测定硫化胶总交联密度, 用氨改良平衡溶胀法测定硫化胶化学交联密度, 其差值即为硫化胶物理交联密度。

拉伸强度按 GB/T 528—1998 在 Shinadzu DZ 10KN 电子拉力试验机上测定。

2 结果与讨论

未填充硫化胶的总的、化学和物理交联密度

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29674013)
作者简介:张士齐(1932-), 男, 湖南武冈人, 南京理工大学教授, 主要从事高分子材料相互作用历程及其在实用时的力化学反应机理和动力学研究。

分别为硫化体系与橡胶相互作用形成的总的、化学和物理交联密度。填充与未填充硫化胶的总的、化学和物理交联密度之差分别为填料与橡胶相互作用形成的总的、化学和物理交联密度。

表 3 所示为硫化体系、纳米二氧化钛、1[#] 二氧化钛、2[#] 二氧化钛和纳米二氧化钛/偶联剂 NDZ-101 分别与 NR 相互作用的总交联密度、化学交联密度和物理交联密度及其对硫化胶拉伸强

表 3 硫化体系和填料分别与 NR 的相互作用及其对拉伸强度的贡献量

项 目	配 方 编 号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
总交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	2.45	+0.10	+0.06	+0.02	+0.70
化学交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	2.42	-0.47	-0.44	-0.23	+0.53
所占比例/%	98.8				75.7
物理交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	0.03	+0.57	+0.50	+0.25	+0.17
所占比例/%	1.2	100	100	100	24.3
总拉伸强度/MPa	9.2	6.2	5.5	2.2	11.5
化学作用贡献量/MPa	9.1				10.4
贡献率/%	98.9				90.4
物理作用贡献量/MPa	0.1	6.2	5.5	2.2	1.1
贡献率/%	1.1	100	100	100	9.6

度的贡献量。

2.1 2[#] 二氧化钛与 NR 的相互作用

表 3 中的 4[#] 配方试验结果显示,2[#] 二氧化钛与 NR 相互作用的化学交联密度为 -0.23×10⁻⁴ mol·cm⁻³,说明 2[#] 二氧化钛与 NR 之间无化学作用,且对硫化体系与 NR 的化学作用产生屏蔽效应。由于 2[#] 二氧化钛与 NR 相互作用的物理交联密度为 0.25×10⁻⁴ mol·cm⁻³,在弥补了屏蔽效应所减少的化学作用后,使总交联密度达到 0.02×10⁻⁴ mol·cm⁻³。2[#] 二氧化钛对 NR 硫化胶拉伸强度的贡献量为 2.2 MPa,且全部是物理作用的贡献。

2.2 1[#] 二氧化钛与 NR 的相互作用

表 3 中的 3[#] 配方试验结果显示,1[#] 二氧化钛的粒径虽已小到纳米级,但与 NR 相互作用的化学交联密度仅为 -0.44×10⁻⁴ mol·cm⁻³,说明 1[#] 二氧化钛与 NR 之间无化学作用,且对硫化体系与 NR 的化学作用产生屏蔽效应。1[#] 二氧化钛与 NR 相互作用的物理交联密度为 0.50×10⁻⁴ mol·cm⁻³。1[#] 二氧化钛对 NR 硫化胶拉伸强度的贡献量为 5.5 MPa,且全部是物理作用的贡献。从表 3 还可看出,二氧化钛的屏蔽效应和物理作用均与其比表面积和吸油值呈正相关,与其粒径和 pH 值呈负相关。

2.3 纳米二氧化钛与 NR 的相互作用

表 3 中的 2[#] 配方试验结果显示,纳米二氧化钛与 NR 相互作用的化学交联密度为 -0.47×10⁻⁴ mol·cm⁻³,说明纳米二氧化钛与 NR 之间无化学作用,且对硫化体系与 NR 的化学作用产生屏蔽效应。纳米二氧化钛与 NR 相互作用的物理交联密度为 0.57×10⁻⁴ mol·cm⁻³,纳米二氧化钛的比表面积对它的物理作用影响最大,吸油值次之。纳米二氧化钛对 NR 硫化胶拉伸强度的贡献量为 6.2 MPa,且仍然是物理作用的贡献。虽然硫化胶的拉伸强度与物理交联密度呈正相关,但与二氧化钛的吸油值关系更大,说明二氧化钛与 NR 之间存在多种物理作用,此外还有可被氨离解的酸碱相互作用。

2.4 纳米二氧化钛/偶联剂 NDZ-101 与 NR 的相互作用

表 3 中的 5[#] 配方试验结果显示,纳米二氧化钛/偶联剂 NDZ-101 与 NR 相互作用的化学交联密度占 75.7%,化学作用对 NR 硫化胶拉伸强度的贡献率为 90.4%;物理交联密度占 24.3%,物理作用对 NR 硫化胶拉伸强度的贡献率为 9.6%。与未加偶联剂的 2[#] 配方相比,加入偶联剂 NDZ-101 的 5[#] 配方的总交联密度增大 6 倍,对硫化胶拉伸强度的贡献量也高近 1 倍。试验证明,钛酸酯偶联剂/二氧化钛对 NR 的补强作用大

于钛酸酯偶联剂/三氧化二铝并用体系,而小于硅烷偶联剂/白炭黑并用体系。

3 结论

(1)二氧化钛与 NR 之间无化学作用,且对硫化体系与 NR 的化学作用产生屏蔽效应,该屏蔽效应与二氧化钛的比表面积和吸油值呈正相关,与其粒径和 pH 值呈负相关,其中比表面积的影响程度最大,吸油值次之。

(2)二氧化钛与 NR 之间的物理作用与其比表面积和吸油值呈正相关,与其粒径和 pH 值呈负相关,其中比表面积的影响程度最大,吸油值次之。

(3)二氧化钛对 NR 硫化胶拉伸强度的影响全部是物理作用的贡献。二氧化钛的补强作用与其比表面积和吸油值呈正相关,与其粒径和 pH

值呈负相关,其中吸油值的影响程度最大,比表面积次之。

(4)加入偶联剂 NDZ-101,可使纳米二氧化钛与 NR 的相互作用从全部是物理作用变为以化学作用为主(占 75.7%)、物理作用为辅(占 24.3%),填充 NR 硫化胶的拉伸强度约提高 1 倍。

参考文献:

- [1] Wypych G. 填料手册[M]. 程 斌,于运花,黄玉强译. 北京:中国石化出版社,2002. 99.
- [2] 张士齐. 功能纳米材料及其在橡胶工业应用的前景[J]. 中国橡胶,2002,18(2):20.
- [3] 张玉龙,李长德,张银生,等. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2002. 253.
- [4] 贾红兵,金志刚,张士齐,等. 新型无机纳米填料对 SBR 的补强性能[J]. 橡胶工业,2000,47(11):647.

收稿日期:2003-11-07

Interactions between titanium dioxide and NR

ZHANG Shi-qi¹, JI Qing-min², JIA Hong-bing¹

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. University of Chikurami, Chikurami, Japan)

Abstract: The interactions between common titanium dioxide or nano-titanium dioxide and NR were investigated. The results showed that the titanium dioxide didn't react chemically with NR and had a shielding effect on the chemical reaction between curing system and NR; the shielding effect, physical action and reinforcement of titanium dioxide were directly proportional to its specific surface area and oil factor, and inversely proportional to its particle size and pH value; and the chemical action accounted for 75.7% of the whole interaction between nano-titanium dioxide and NR by adding coupling agent NDZ-101 resulting in the increase of tensile strength for NR vulcanizate by 100%.

Keywords: titanium dioxide; tensile strength; crosslinking density; reinforcement

《橡胶工业》获中国科技论文统计源期刊 (中国科技核心期刊)收录证书

中图分类号:TQ330 文献标识码:D

经过多项学术指标综合评定及同行多位专家评议推荐,《橡胶工业》被收录为国家科技部“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。2004年3月,《橡胶工业》编辑部收到了由中国科学技术研究所颁发的收录证书。

中国科学技术信息研究所信息分析研究中心受国家科技部的委托,自1987年起进行了科技期刊论文与引文的统计分析工作,作为统计结果的产

品《中国科技期刊引证报告》受到了期刊管理部门和期刊编辑部的广泛关注和充分重视,该项目组在此基础上于1999年研制并公开发表了中国科技期刊综合指标评价体系,多年来该评价体系已成为中国科协择优资助期刊的依据之一,并得到了各级管理部门的认可。统计评定的主要指标是期刊的影响因子、被引总频次、即年指标和基金论文比等。

本次评定收录结果是根据科技期刊2002年各项指标统计得出的。收录证书的有效有效期至2006年3月。

(本刊讯)