

原位表面改性纳米氧化锌对 NR 胶料性能的影响

杨 森¹, 邓 力¹, 陈月辉^{2*}, 施利毅³

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海工程技术大学 化学化工学院, 上海 201620; 3. 上海大学 纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘要:对纳米氧化锌进行原位表面改性, 研究改性纳米氧化锌对 NR 胶料性能的影响。结果表明:与普通氧化锌相比, 改性纳米氧化锌的团聚程度减轻, 粒径分布均匀; 在改性纳米氧化锌用量为 5 份时, 胶料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率分别提高了 12.89% 和 6.12%。

关键词:NR; 原位表面改性; 纳米氧化锌; 物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺7; TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)01-0034-04

纳米氧化锌因具有纳米粒子所特有的小尺寸效应、界面效应以及量子隧道效应等而使材料的物理性能得到提高^[1-3]。热力学理论表明, 材料粒径越小, 其分散效果越差。纳米氧化锌由于粒径小, 比表面能高, 颗粒趋向于团聚, 从而限制了其纳米效应的发挥^[4-5]。为了解决这一问题, 本工作在用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌的过程中, 对其进行原位表面改性, 以减轻其团聚程度, 增大其在 NR 中的分散性, 从而提高 NR 硫化胶的物理性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 泰国产品; 普通氧化锌, 上海京华化工厂有限公司产品; 1[#] 纳米氧化锌, 未改性, 粒径约为 60 nm, 自制; 2[#] 纳米氧化锌, 经过原位表面改性, 粒径约为 70 nm, 自制。

1.2 试验配方

NR 100, 硬脂酸 2, 防老剂 D 1, 硫黄 3, 促进剂 CZ 1, 氧化锌 变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160B 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; QLB 350×350×2 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR-2000 型无转子硫化仪, 无

锡市蠡园电子化工设备有限公司产品; MV2-90E 型门尼粘度仪和 TCS-2000 型电子拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; Hitachi D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品; Nicolet NEXUS-670 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪, 美国 Nicolet 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 纳米氧化锌的改性

将一定量硬脂酸加入三颈烧瓶中, 加热至 90℃, 待其完全熔融后, 再加入乙酸锌, 搅拌使其均匀分散于硬脂酸熔体中, 随后加入表面活性剂, 继续搅拌 30 min 后将溶胶倒入平底蒸发皿中; 将平底蒸发皿置于真空干燥箱中真空冷却至室温, 得到凝胶; 将凝胶置于马弗炉中 500℃ 煅烧 6 h, 得到原位表面改性纳米氧化锌。

1.4.2 胶料制备

首先对 NR 进行塑炼, 再在两辊开炼机上进行混炼, 辊温不能高于 55℃。混炼工艺为: NR 塑炼胶、硬脂酸→氧化锌、促进剂、防老剂→硫黄→薄通→捣胶下片。混炼胶停放 8 h 以上。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为: 150℃×($t_{90}+2$ min)。

1.5 测试分析

1.5.1 XRD 分析

采用 XRD 观测氧化锌粉体微粒的尺寸。

基金项目:上海市教委重点学科建设项目(J50102)

作者简介:杨森(1982-), 男, 江苏苏州人, 上海工程技术大学在读硕士研究生, 从事功能性高分子材料及纳米复合材料的研究。

* 通信联系人

1.5.2 TEM 分析

采用 TEM 观测氧化锌的分散情况。

1.5.3 FTIR 分析

采用 FTIR 观测氧化锌的表面基团。

1.5.4 硫化特性

采用无转子硫化仪测定 NR 胶料的硫化特性,测试温度为 150 ℃。

1.5.5 物理性能

NR 硫化胶物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同品种氧化锌的 XRD 谱如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出,不同品种氧化锌在 2θ (普通氧化锌: $31.78^\circ, 34.44^\circ, 36.28^\circ$; 1[#] 纳米氧化锌: $31.77^\circ, 34.49^\circ, 36.26^\circ$; 2[#] 纳米氧化锌: $31.72^\circ, 34.41^\circ, 36.25^\circ$) 处的峰分别对应于六方晶型纤锌矿氧化锌中的(100),(002)和(101)晶面衍射峰。同时从图2和3可以看出,相对于普通氧

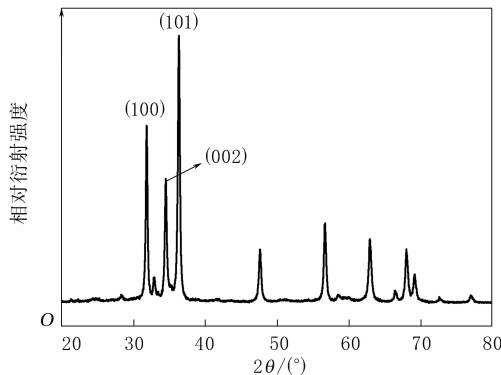


图 3 2[#] 纳米氧化锌的 XRD 谱

化锌,纳米氧化锌的 XRD 衍射峰下部出现宽化现象,宽化程度越大,晶粒越细小,图 2 的衍射峰下部宽化程度最高,而图 3 的宽化程度比图 2 弱,说明 2[#] 纳米氧化锌的粒径比 1[#] 纳米氧化锌大,这是由于 2[#] 纳米氧化锌在制备过程中经过了原位表面改性,表面附着的表面活性剂基团使其粒径增大。

根据谢乐公式: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ (D 为平均粒径; K 为常数, 0.78; λ 为衍射波长; β 为半宽高; θ 为衍射角), 计算得到不同品种氧化锌的平均粒径依次为: 普通氧化锌 215 nm, 1[#] 纳米氧化锌 62 nm, 2[#] 纳米氧化锌 75 nm。

2.2 TEM 分析

不同品种氧化锌的 TEM 照片如图 4~6 所示。从图 4~6 可以看出,普通氧化锌颗粒较大,呈块柱状,粒径在数百纳米之间; 1[#] 纳米氧化锌微粒呈球状,但团聚现象较严重; 2[#] 纳米氧化锌粒径约为 70 nm, 也呈球状, 粒子大小均匀。由于 2[#] 纳米氧化锌在制备过程中经过原位表面改性,使纳米氧化锌微粒表面附着表面活性剂的基团,原位表面改性后氧化锌的团聚程度减弱,粒径分

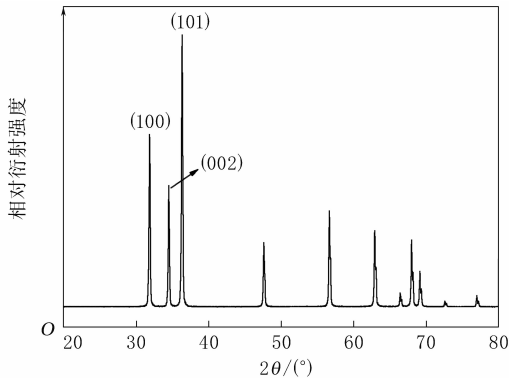


图 1 普通氧化锌的 XRD 谱

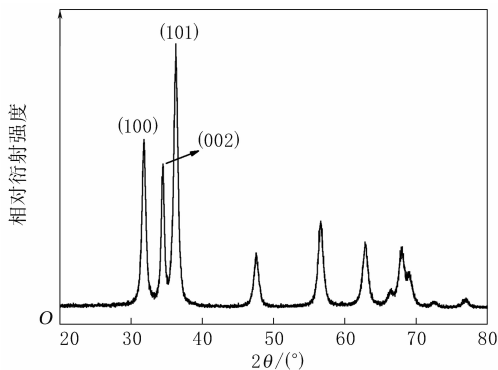


图 2 1[#] 纳米氧化锌的 XRD 谱

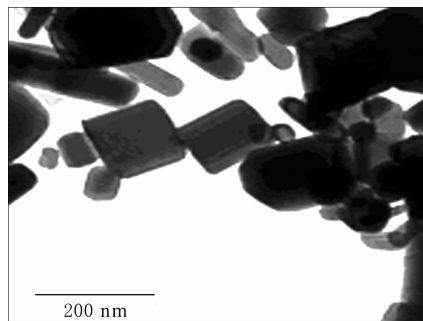


图 4 普通氧化锌的 TEM 照片(放大 10 万倍)

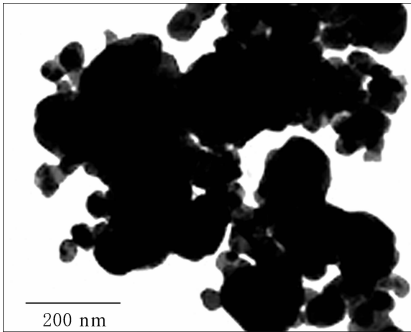


图 5 1# 纳米氧化锌的 TEM 照片(放大 10 万倍)

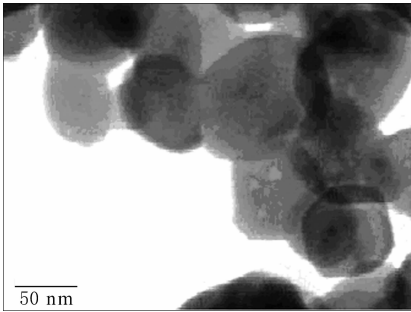
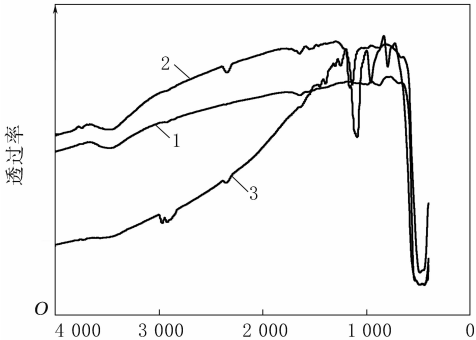


图 6 2# 纳米氧化锌的 TEM 照片(放大 20 万倍)

布较均匀。

2.3 FTIR 分析

不同品种氧化锌的 FTIR 谱如图 7 所示。
从图 7 可以看出,普通氧化锌除了在 3 470 cm^{-1} 处有 O—H 伸缩振动峰外,并无其它杂峰。1# 纳米氧化锌在 3 470 cm^{-1} 处的宽吸收峰是由于 O—H 伸缩振动所引起的,1 650 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 H—O—H 的弯曲振动吸收峰,这两处吸收峰可归结为纳米氧化锌表面缔合的羟基和



1—普通氧化锌;2—1# 纳米氧化锌;3—2# 纳米氧化锌。

图 7 不同品种氧化锌的 FTIR 谱

游离羟基的存在。2# 纳米氧化锌在 3 470 和 1 650 cm^{-1} 处峰的强度大幅下降,在 2 970 和 2 920 cm^{-1} 处出现了 CH_3 —和 CH_2 —的吸收峰,说明原位表面改性纳米氧化锌表面的一OH 已被—R 取代。通过 FTIR 谱的分析,可知 2# 纳米氧化锌经过原位表面改性后表面附着表面活性剂的基团,从而降低了其比表面能,减轻了微粒的团聚现象并增加了其与 NR 的相容性。

2.4 硫化特性

不同品种氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,当不同品种氧化锌用量均为 5 份时,1# 和 2# 纳米氧化锌胶料的 t_{10} 比普通氧化锌胶料有所延长, t_{90} 缩短,说明纳米氧化锌改善了胶料的加工安全性,提高了胶料的硫化速度,其中 2# 纳米氧化锌胶料的 t_{90} 缩短了 22.13%。

表 1 不同品种氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响

项 目	普通氧化锌 (5 份)	1# 纳米氧化锌用量/份					2# 纳米氧化锌用量/份				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
t_{10}/min	2.70	2.52	3.33	3.42	3.40	3.37	2.60	2.83	2.97	2.73	2.85
t_{90}/min	8.63	4.82	6.80	7.33	7.52	7.47	4.57	6.07	6.53	6.42	6.72
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	5.93	2.30	3.47	3.91	4.12	4.10	1.97	3.24	3.56	3.69	3.87
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.75	0.59	0.74	0.77	0.79	0.79	0.61	0.77	0.80	0.80	0.82
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.72	0.55	0.70	0.73	0.75	0.75	0.57	0.74	0.76	0.77	0.78

分析认为,2# 纳米氧化锌的活性最高,普通氧化锌活性最低,1# 纳米氧化锌的活性介于二者之间。2# 纳米氧化锌在制备过程中经过了原位表面改性,其团聚现象减轻。相比较而言,1# 纳米氧化锌未经过改性,团聚现象较严重,虽然这导

致其活性有所降低,但仍高于普通氧化锌。纳米氧化锌的高活性使得 NR 胶料的硫化反应速率加快,反应更加彻底。

2.5 物理性能

不同品种氧化锌对 NR 硫化胶物理性能的影响

响如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着氧化锌用量的增大,2[#] 纳米氧化锌硫化胶的拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率先减小后增大。当不同品种氧

化锌用量均为 5 份时,2[#] 纳米氧化锌硫化胶的拉伸强度比普通氧化锌硫化胶提高了 12.89%,拉断伸长率提高了 6.12%。

表 2 不同品种氧化锌对 NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	普通氧化锌 (5 份)	1 [#] 纳米氧化锌用量/份					2 [#] 纳米氧化锌用量/份				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	42	36	36	37	38	43	37	37	39	40	42
300%定伸应力/MPa	3.2	2.3	3.4	3.5	3.5	3.3	2.2	3.1	3.6	3.6	3.2
拉伸强度/MPa	22.5	22.6	22.7	24.5	24.7	23.1	23.3	23.9	24.2	24.5	25.4
拉断伸长率/%	572	664	623	578	589	607	670	588	581	582	607

从表 2 还可以看出,当不同品种氧化锌用量均为 5 份时,1[#] 纳米氧化锌硫化胶的拉伸强度比 2[#] 纳米氧化锌硫化胶低,但比普通氧化锌硫化胶高,这是由于 2[#] 纳米氧化锌经过原位表面改性后充分发挥了纳米效应的缘故。

3 结论

- (1)XRD 分析表明,3 种氧化锌的平均粒径分别为:普通氧化锌 215 nm,1[#] 纳米氧化锌 62 nm,2[#] 纳米氧化锌 75 nm。
- (2)TEM 分析表明,2[#] 纳米氧化锌微粒的团聚程度比 1[#] 纳米氧化锌轻,其呈球状且分布较为均匀。
- (3)FTIR 分析表明,2[#] 纳米氧化锌经过原位表面改性后,表面附着表面活性剂的基团,从而减小了比表面能,增大了其与 NR 的相容性。
- (4)加入 5 份纳米氧化锌的 NR 胶料的 t_{10} 比

加入等量的普通氧化锌胶料有所延长, t_{90} 有所缩短,其中 2[#] 纳米氧化锌胶料的 t_{90} 缩短了 22.13%。

(5)加入 5 份 2[#] 纳米氧化锌的 NR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率分别比加入等量的普通氧化锌硫化胶提高了 12.89%和 6.12%。

参考文献:

[1] 猴月林,李建宁,李榆生. 纳米氧化锌对 NR/ BR 胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2006,26(9):542-546.

[2] 武玺. 纳米氧化锌在橡胶中的作用机理及应用[J]. 轮胎工业,2004,24(2):67-70.

[3] 周丽玲,陈桂兰,傅政,等. 纳米氧化锌在 BR 胶料中分散性的研究[J]. 橡胶工业,2003,50(2):77-80.

[4] 张留成,蔡克峰. 纳米氧化锌材料的最新研究和应用进展[J]. 材料导报,2005,20(6):13-16.

[5] 陈月辉,王锦成,王继虎,等. 纳米氧化锌母炼胶对 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(1):17-20.

收稿日期:2010-07-28

Influence of In-situ Surface Modified Nano-zinc Oxide on Properties of NR Compound

YANG Miao¹,DENG Li¹,CHEN Yue-hui¹,SHI Li-yi²

(1. Shanghai University of Engineering Science,Shanghai 201620,China;2. Shanghai University,Shanghai 200444,China)

Abstract: The surface of nano-zinc oxide was in-situ modified,and the influence of modified nano-zinc oxide on the properties of NR compound was investigated. The results showed that,when compared to common zinc oxide,the modified nano-zinc oxide had less agglomeration,and uniform distribution of particle size,when addition level of modified nano-zinc oxide was 5 phr, t_{10} of the compound was extended, t_{90} was shortened,and the tensile strength and elongation at break of vulcanizate were increased by 12.89% and 6.12% respectively.

Key words: NR;in-situ surface modification;nano-zinc oxide;physical properties