

ENR 改性陶土和填充 NR 硫化胶 结构与性能的研究

李志君, 符 新

(华南热带农业大学 工学院 高分子材料与工程系, 海南 儋州 571737)

摘要: 采用环氧化天然橡胶(ENR₂₅和 ENR₄₅)改性陶土, 通过对混炼胶结合胶质量分数、硫化胶表观交联密度、补强性能和力学性能的测定, 研究了 ENR 与陶土的相互作用, ENR 的环氧化程度及 ENR 的用量对陶土和填充 NR 硫化胶结构与性能的影响。结果表明, ENR 可提高陶土与 NR 间界面的作用强度, 提高混炼胶的结合胶质量分数, 增大硫化胶的表观交联密度, 改善硫化胶的网络结构, 提高陶土填充 NR 硫化胶的力学性能, 其中 ENR₂₅对陶土的改性效果优于 ENR₄₅。

关键词: NR; 环氧化天然橡胶; 改性陶土; 结构; 性能

中图分类号: T Q331. 2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)07-0399-04

环氧化天然橡胶(ENR)是 NR 的改性产物, 即改性天然橡胶^[1], 是异戊二烯和环氧异戊二烯的无规共聚物^[2], 其分子结构具有较大的极性和化学反应性。宋刚玉等人^[3]的研究表明, 用 ENR 作胶粘剂时, 因其含反应性基团而粘合强度较高。中国热带农业科学院热带农产品加工设计研究所环氧化天然胶乳作为改性剂处理玻璃纤维帘布, 较大地改善了玻璃纤维与橡胶的粘合强度。我们曾对改性 NR 品种中的天甲橡胶改性陶土填充 NR 的补强性能进行过研究, 得到了有实用意义的结果^[4]。本研究用环氧化天然橡胶改性陶土, 研究了 ENR 与陶土的相互作用以及改性陶土对 NR 硫化胶的结构与性能的影响, 目的是为了拓宽改性 NR 的应用领域和拓展橡胶用无机填料的改性方法。

1 实验

1.1 原材料

NR, 国产一级标准胶; 陶土, 海南省定安县陶土厂产品; ENR₂₅和 ENR₄₅, 自制, 制备和表征见文献[2]; 其它配合剂均为橡胶工业常用配

合剂。

1.2 陶土的表面处理

室温条件下将一定量的陶土加入到一定浓度的环氧化天然胶乳或天然胶乳中, 搅拌一定时间, 停放 4 h 后在 85 ℃下干燥。

1.3 试样制备

基本配方: NR 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 5; 防老剂 D 1; 促进剂 DM 1.5; 硫黄 2.5; 陶土 50。按基本配方在 JTC-752 型开放式炼胶机上以常规方法混炼胶料, 停放 6 h, 按孟山都硫化仪测定的正硫化时间(t_{90}), 用 25 t 电热平板硫化机于 143 ℃下硫化。

1.4 性能测定

硫化胶的拉伸性能、撕裂强度和邵尔 A 型硬度分别按相应的国家标准 GB/T 528—92、GB/T 529—91 和 GB/T 531—92 进行测定。

混炼胶的结合胶质量分数按文献[4]的方法进行测定。

硫化胶的表观交联密度($1/Q$, Q 为溶胀度)按文献[5]的方法进行测定。

陶土的补强性能的测定采用 Lorenz^[6]和 De^[7]方程

$$Q_f/Q_g = ae^{-z} + b$$

式中 Q_f , Q_g ——平衡溶胀时, 有填料和无填料硫化胶中每克橡胶烃所

作者简介: 李志君(1963-)男, 广西桂林人, 华南热带农业大学副教授, 硕士, 主要从事高分子复合材料的研究工作。

吸收溶剂的质量, g;

a, b ——特性系数, 该值越大, 补强程度越高;

z ——橡胶中填料的质量份数。

硫化胶试样拉伸断面经真空喷金后, 在 24 h 内用 TSE-T300 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。

2 结果与讨论

2.1 对混炼胶结合胶质量分数的影响

混炼胶的结合胶质量分数如图 1 所示。由图 1 可见, ENR 改性陶土混炼胶的结合胶质量分数大于未改性陶土; 结合胶质量分数随 ENR 质量分数的增大而增大; 当达到一定值时, 即 ENR₂₅质量分数为 0.15 (以 NR 为 100 份计), ENR₄₅质量分数为 0.075 时, 混炼胶的结合胶质量分数达到最大值; 超过此值, 结合胶质量分数趋于恒定。对比 ENR₂₅和 ENR₄₅, ENR 质量分数较低时 (小于 0.07), 环氧化程度越高, ENR 的极性基团含量越大, 与陶土的相互作用越强, 结合胶质量分数越大 (ENR₄₅ > ENR₂₅); 而当 ENR 质量分数超过了 0.07 时, 环氧化程度越高, 结合胶质量分数反而越小 (ENR₄₅ < ENR₂₅), 这是由于 ENR₄₅的分子链上极性基团含量高, 非极性链段短, 柔性降低, ENR₄₅与 NR 在混炼时的相互作用减小的缘故。从图 1 还可看出, 环氧化程度越高, 结合胶质量分数达到恒定时的 ENR 质量分数也越小。

改性陶土混炼胶存在一定的结合胶表明

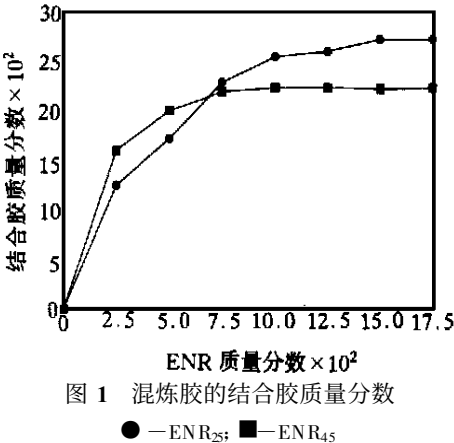


图 1 混炼胶的结合胶质量分数

ENR 改性陶土与 NR 基质之间形成了较强的界面层, 这对改善陶土填充 NR 硫化胶的结构和性能起着重要作用。

2.2 对硫化胶表观交联密度的影响

硫化胶的表观交联密度 ($1/Q$) 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 ENR 质量分数较小时, 改性陶土填充 NR 硫化胶的 $1/Q$ 随着 ENR 质量分数的增大而增大。这是因为 ENR 质量分数增大, 陶土表面与 NR 的界面结构、界面作用状况得到进一步改善, 从而改善了硫化胶的网络结构, 提高了硫化胶的抗溶胀性。ENR₂₅质量分数为 0.15, ENR₄₅为 0.01 时, $1/Q$ 达到最大值。超过此值, 会导致界面层过厚, 界面层内部的交联较差、强度较低, 在溶剂的作用下, 界面层溶胀, 使硫化胶的 $1/Q$ 值迅速降低。

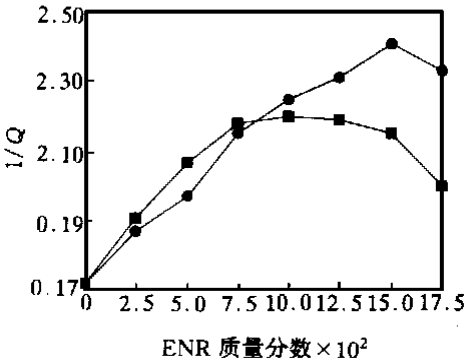


图 2 硫化胶的表观交联密度

注同图 1

对比两种 ENR, ENR₄₅改性陶土填充 NR 硫化胶 $1/Q$ 的最大值小于 ENR₂₅改性陶土。这主要是由于 ENR₄₅非极性链较短, 柔性较差, 不利于与 NR 的扩散作用和硫化反应, 使陶土与 NR 的界面作用强度相对较小的缘故。

2.3 对硫化胶补强性能的影响

图 3 所示为陶土的补强曲线。由图 3 可得出硫化胶 Q_t/Q_g 与陶土用量 (e^{-z}) 的关系。

(1) 未改性陶土

$$Q_t/Q_g = 0.32e^{-z} + 1.05$$

(2) ENR₄₅改性陶土

$$Q_t/Q_g = 0.45e^{-z} + 0.91$$

(3) ENR₂₅改性陶土

$$Q_t/Q_g = 0.83e^{-z} + 0.72$$

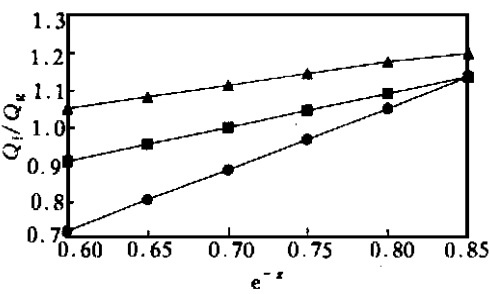


图 3 陶土的补强曲线

▲—未改性;●—ENR₂₅改性;■—ENR₄₅改性。
z 的范围为 0.163~0.510

改性陶土的补强程度大于未改性陶土,说明 ENR 改性陶土对 NR 有较好的补强效果。而 ENR₂₅的补强程度大于 ENR₄₅,则表明 ENR₂₅改性陶土对 NR 的补强作用更强。

2.4 对硫化胶的力学性能的影响

测定了不同方法处理的陶土填充 NR 硫化胶的力学性能,结果如表 1 所示。由表 1 可见,环氧化天然胶乳改性陶土填充 NR 硫化胶的力学性能得到显著的改善,且以ENR₂₅改善最为

表 1 硫化胶的力学性能

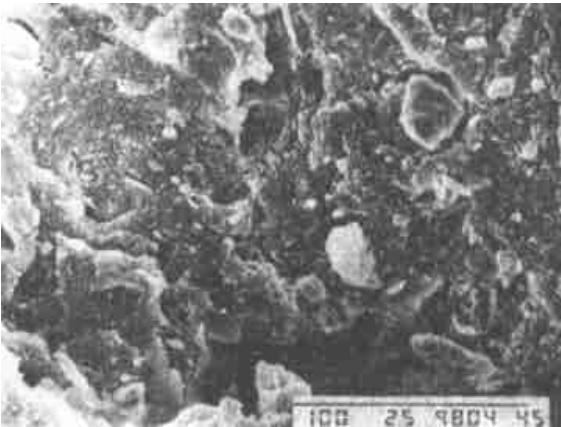
项 目	未改性陶土	NR 胶乳处理	ENR ₂₅ 直接加入混炼	ENR 胶乳改性	
				ENR ₄₅	ENR ₂₅
300%定伸应力/M Pa	2.97	2.80	3.25	3.38	4.32
拉伸强度/M Pa	9.10	10.90	11.79	15.20	17.03
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26.92	26.26	27.96	30.60	32.45
扯断伸长率/%	535	586	550	610	646
扯断永久变形/%	42	41	40	40	40
邵尔 A 型硬度/度	45	44	46	47	47

显著,其 300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度比未改性陶土分别提高了 45.6%,87%,20.8%和 20.5%。

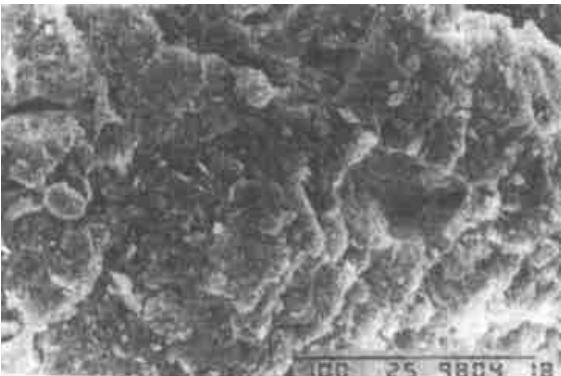
改性陶土表面上的 ENR 与 NR 有较强的相互作用,它在陶土与 NR 基质中起到交联点的作用;另外,改性陶土在 NR 基质中具有良好的分散性,改善了硫化胶的网络结构。当硫化胶受到外力的作用时, NR 基质的应力通过界面层的 ENR 分子有效地传递给陶土粒子,减小了 NR 基质的应力,均化了硫化胶内部应力,从而改善了硫化胶的力学性能。

2.5 对硫化胶内部结构的影响

硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,未改性陶土[见图 4(a)]脱落后的空穴较多、较大,裸露的陶土粒子较平滑,断面较平坦,说明陶土与 NR 间界面作用较弱,硫化胶内部结构较差;改性陶土填充 NR 硫化胶断面[见图 4(b)]出现了陶土粒子对 NR 产生作用留下剪切变形较严重的痕迹,空洞少而壁面粗糙,裸露的陶土粒子较小、较少,粒子表面粗糙,显示了改性陶土与 NR 较强的界面作用强度和硫化胶较好的内部结构。



(a)未改性陶土填充 NR 硫化胶



(b)改性陶土填充 NR 硫化胶

图 4 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

3 结论

(1)ENR 对陶土具有较为理想的改性效果。ENR 提高了陶土与 NR 硫化胶的界面作用强度,改善了陶土填充 NR 硫化胶的网络结构。

(2)ENR₂₅和 ENR₄₅的用量对陶土的改性效果的影响规律相同;环氧化程度较高的 ENR,最适宜用量较小;ENR₄₅最佳质量分数为 0.01,ENR₂₅为 0.15。

(3)在最适宜用量下,ENR₂₅的改性效果优于 ENR₄₅。

(4)与未改性陶土相比,用 50 份 ENR₂₅改性陶土填充的 NR 硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度分别提高了 45.6%,87%,20.8%和 20.5%。

参考文献:

- [1] Baker C S L. Epoxidized natural rubber—a new synthetic polymer[J]. Rubber World, 1985, 191(6): 15.
- [2] 姚似玉,黄素娟.天然橡胶的环氧化改性及表征[J].高分子材料科学与工程,1994(5): 66-70.
- [3] 宋刚玉,黄有发.环氧化天然橡胶多元接枝胶粘剂粘合性能的研究[J].橡胶工业,1998,45(2): 88-89.
- [4] 李志君,符新.天甲橡胶提高陶土在 NR 中的补强性能研究[J].弹性体,1999,9(1): 24-27.
- [5] 杨清芝,张殿荣,王巧娥,等.羧化聚丁二烯改性超细碳酸钙对 SBR 力学性能和加工性能的影响[J].橡胶工业,1988,35(12): 713-718.
- [6] Lorenz O J. Effect of carbon black and silica on crosslinking[J]. Natural Rubber Polym. Sci., 1961, 50(1): 299.
- [7] De S K, Pal P K. Effect of reinforcing silica on vulcanization, network structure and technical properties[J]. Rubber Chem. and Technol., 1982, 55(5): 1-371.

收稿日期: 2001-02-24

Study on structure and properties of NR vulcanizate filled with ENR-modified clay

LI Zhi-jun, FU Xin

(South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737, China)

Abstract: The clay was modified with ENR₂₅ and ENR₄₅ respectively. The interaction between ENR and clay, and the effects of the epoxidation state and addition level of ENR on the structure and properties of modified clay and clay-filled NR vulcanizate were investigated by determining the bound rubber content in mix, the apparent crosslink density, reinforcement and physical properties of vulcanizate. The results showed that the interfacial interaction between clay and NR was intensified, the bound rubber content in mix and the apparent crosslink density of vulcanizate were increased and the network structure and physical properties of clay-filled NR vulcanizate were improved by using ENR to modify clay.

Keywords: NR; ENR; modified clay

第一届全国橡胶工业用织物和骨架材料研讨会延期举行

原定于 2001 年 9 月举办的“第一届全国橡胶工业用织物和骨架材料研讨会”延至 10 月在江苏省扬州市举行。征文截止期顺延至 8 月 15 日,希望各有关单位踊跃投稿。会议通知已于近日发出,未收到通知的单位或个人可来电来函向编辑部索取会议通知。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部