

α -甲基苯乙烯与丙烯腈共聚物交联纳米微球的制备及其与橡胶界面作用研究

张慧梅¹, 陆明¹, 何波¹, 张立群^{1,2*}, 刘亚康¹

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:以 α -甲基苯乙烯(α -MSt)与丙烯腈(AN)为共聚单体, 二乙烯基苯(DVB)为交联剂, 采用乳液聚合工艺制备 α -MSt与AN共聚物(MStAN)纳米微球, 并对其性能进行研究。结果表明: MStAN纳米微球在二元乙丙橡胶(EPM)中的分散性较好, 其表面含有一定量的悬挂双键, 可参与硫化过程中的交联反应。随着交联剂DVB含量的增大, 微球表面双键含量先增大后减小; 随着引发剂过硫酸铵含量的增大, 微球表面双键含量减小。与EPM胶料相比, MStAN/EPM复合材料的物理性能显著提高。MStAN纳米微球表面双键含量越大, 其对橡胶的补强效果越好。

关键词: 纳米微球; 二元乙丙橡胶; 交联反应; 硫化特性; 物理性能

中图分类号: TQ333.4; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)07-0389-06

由于橡胶具有较低的内聚能和模量, 绝大多数情况下必须用细粒子填料(炭黑和白炭黑)进行补强, 而寻找高效、简便、经济的补强填料一直是橡胶科学研究的重点和热点^[1]。

在前期研究中提出了橡胶补强“理想填料”概念^[2], 并通过乳液聚合工艺成功制备了交联聚苯乙烯(PS)纳米粒子和 α -甲基苯乙烯(α -MSt)与丙烯腈(AN)共聚纳米粒子(MStAN)两种粒子, 这两种纳米粒子的密度均低于炭黑和白炭黑, 而且表面具有一定的化学活性, 将两种粒子填充到橡胶中, 其中PS对丁苯橡胶、MStAN对丁腈橡胶都得到了良好的补强效果^[2-6], 同时与PS粒子相比, MStAN粒子的玻璃化温度较高, 其更能满足某些橡胶高温硫化工艺的要求, 但对于微球表面的化学活性点的定量分析以及不同含量化学活性点的粒子填充橡胶的性能尚未进行研究。

研究结果^[7-8]表明: 填料与填料和填料与橡胶间相互作用对橡胶性能具有重要影响, 纳米粒子与橡胶间具有一定的化学结合有益于提高橡胶弹性和降低动态生热。MStAN纳米微球表面含有

一定量的悬挂双键, 在硫化过程中可与橡胶分子产生化学键合, 从而提高填料与橡胶间相互作用, 使其具有很好的补强效果。本工作以 α -MSt与AN为共聚单体, 二乙烯基苯(DVB)为交联剂, 采用乳液聚合工艺制备 α -MSt与AN共聚物(MStAN)纳米微球, 并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

α -MSt(分析纯), AN(分析纯)和交联剂DVB(分析纯), 阿法埃莎(天津)化学有限公司产品; 苯乙烯, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂产品; 引发剂过硫酸铵(APS), 分析纯, 北京化学试剂三厂产品; 乳化剂MS-1, 北京东联化工有限公司产品; 碳酸氢钠, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司产品; 无水氯化钙, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司产品; 二元乙丙橡胶(EPM), 中国石油吉林石化公司合成橡胶厂产品; 去离子水, 北京化工大学自制。

1.2 试验配方

EPM 100, MStAN纳米微球 30, 交联剂DCP 2, 交联剂TAIC 0.65。

1.3 试样制备

1.3.1 MStAN纳米微球

向四口圆底烧瓶中加入乳化剂MS-1和部分

作者简介: 张慧梅(1986—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 现在国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心工作, 硕士, 主要从事橡胶补强改性方面的研究。

* 通信联系人

去离子水,搅拌使乳化剂混合均匀,加入单体 α -MSt, AN 和交联剂 DVB, 搅拌使单体充分乳化, 升温至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后稳定 15 min , 将引发剂 APS 用去离子水溶解后加入, 加入碳酸氢钠调节 pH 值至中性; 反应 5 h , 停止聚合。采用质量分数为 0.05 的氯化钙水溶液破乳, 将破乳后的 MStAN 固体粉末用去离子水洗滤多次, 在真空烘箱中干燥过夜。

1.3.2 MStAN/EPM 复合材料

MStAN 微球和 EPM 在开炼机上进行混炼, 待混炼均匀后加入交联剂 TAIC 和交联剂 DCP, 直至混炼均匀。胶料停放一段时间后采用硫化仪于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测定硫化特性, 硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$, 即制得 MStAN/EPM 复合材料。

1.4 测试分析

1.4.1 MStAN 微球形貌和粒径表征

微球结构表征采用日本日立公司生产的 HITACHI H-8100 型透射电子显微镜 (TEM) 和 S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM)。粒径及粒径分布测试采用英国 Malvern 仪表公司生产的激光粒度仪。

1.4.2 MStAN 微球表面双键的表征

采用碘量法研究引发剂和交联剂含量对 MStAN 微球表面双键含量的影响, 具体步骤为: 向碘量瓶中加入 0.5 g MStAN 固体粉末和 100 mL 三氯甲烷, 置于振荡床上使 MStAN 均匀地分散在三氯甲烷中。向碘量瓶中加入 25 mL 配制好的氯化碘溶液, 放置不同的时间以使 MStAN 中的双键和氯化碘反应。反应后, 加入事先配置好的碘化钾溶液, 充分摇动, 30 min 后采用浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液滴定双键的含量, 同时做空白试验。由此通过不同时间参与反应的溴的量可以得出不同时间反应的双键含量。以时间的平方根对双键含量作曲线, 将曲线利用外延法延至零点可得聚合物粒子表面的双键含量^[9]。

1.4.3 物理性能

邵尔 A 型硬度和拉伸性能均按照相应的国家标准进行测试, 其中拉伸试验采用 6 mm 宽裁

刀制哑铃片试样, 拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 撕裂强度按照 ISO 34-1—2004《橡胶撕裂强度测试》进行测试, 采用直角形试样, 拉伸速率为 $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.4 红外光谱分析

MStAN 微球、MStAN/EPM 复合材料在红外灯下充分干燥, 分别与溴化钾充分研磨后压片, 采用德国 Bruke Optik GmbH 公司生产的 TEN-SOR 27 型红外光谱 (IR) 分析仪进行分析, 波长范围为 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MStAN 微球形貌和粒径分布

MStAN 微球是通过乳液聚合方式制备, 通过调整乳化剂含量、加料方式等条件可制得具有良好球形和单分散性的纳米微球^[4]。MStAN 纳米微球的 TEM 和 SEM 照片分别如图 1 和 2 所示, 粒径分布情况如图 3 所示, 其中交联剂 DVB 单体质量分数为 0.15 , 引发剂 APS 单体质量分数为 0.005 。

从图 1~3 可以看出, MStAN 纳米微球的平均粒径约为 65 nm , 满足理想填料纳米效应的基本要求, 并且微球分散性较好, 未出现团聚现象。

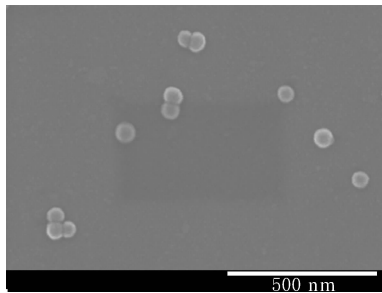


图1 MStAN 纳米微球的 TEM 照片 (放大 10 万倍)

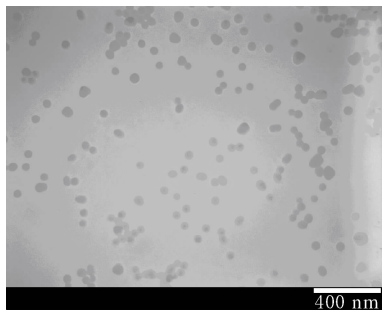


图2 MStAN 纳米微球的 SEM 照片 (放大 5 万倍)

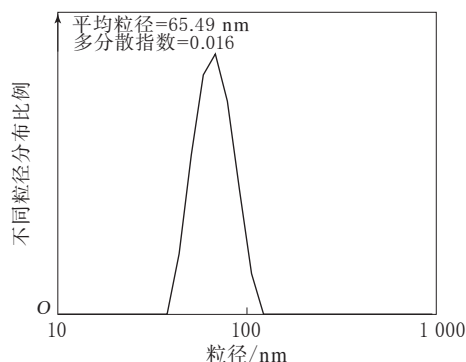


图 3 MStAN 纳米微球的粒径分布

2.2 MStAN 微球表面双键含量的影响因素

纳米微球采用 DVB 作为交联剂, 在其中一个乙烯基团参与交联反应后, 另一个乙烯基团的反应活性明显下降, 导致部分未能参与交联共聚反应, 残留下来的乙烯基团形成了共聚物中的悬挂双键, 而这些悬挂双键一部分分布于纳米粒子内部, 另一部分分布于纳米粒子表面^[10]。MStAN 纳米微球粒径的主要影响因素是搅拌速度和乳化剂的加入量, 而引发剂和交联剂的含量对其几乎无影响^[11]。

2.2.1 引发剂含量

通过碘量法测定可知, 当引发剂 APS 单体质量分数为 0.005, 0.008, 0.01 和 0.015 时, MStAN 纳米微球表面双键含量依次为 0.22, 0.18, 0.17 和 0.16 mmol · g⁻¹。这是因为虽然交联剂 DVB 中第 2 个双键的活性较第 1 个弱, 但随着引发剂单体质量分数的增大, 第 2 个乙烯基团仍有很大几率受到自由基的攻击, 导致残余的双键含量减小, 所以微球表面双键会随着引发剂单体质量分数的增大而逐渐减少。

2.2.2 交联剂含量

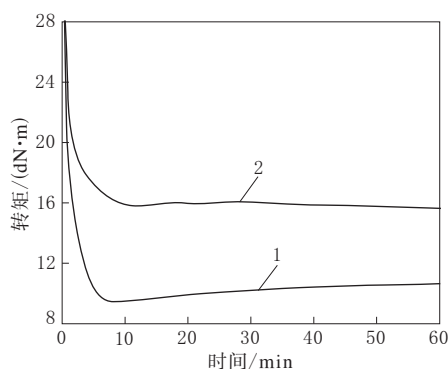
通过碘量法测定可知, 当交联剂 DVB 单体质量分数为 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 和 0.30 时, MStAN 纳米微球表面双键含量依次为 0.18, 0.35, 0.47, 0.38 和 0.37 mmol · g⁻¹。随着交联剂 DVB 单体质量分数的增大, 表面双键的含量呈现先增大后减小趋势。这是因为当交联剂 DVB 含量较小时, 主要是 DVB 和单体产生共聚交联, 此时微球中的悬挂双键不断增多, 所以表面双键也相应增多; 但当交联剂 DVB 含量增大到一定值时, 纳米微球表面的双键含量增大, 表面双

键之间碰撞几率增大, 纳米微球之间的双键发生聚合, 导致其悬挂双键减少, 宏观上表现为乳液凝胶化程度增加。

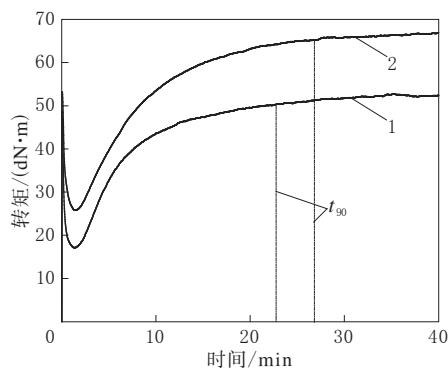
2.3 MStAN/EPM 复合材料

2.3.1 硫化特性

将制备的 MStAN 微球填充到 EPM 中, 过氧化物交联剂产生的自由基会优先攻击活性较高的微球表面悬挂双键, 从而使微球表面形成自由基活性点, 该活性点再攻击 EPM 分子链中的甲基基团, 从而实现微球与橡胶基体间的相互作用。EPM 胶料和 MStAN/EPM 复合材料的硫化曲线如图 4 所示。



(a) 硫化剂 DCP 用量为 0.2 份



(b) 硫化剂 DCP 用量为 2 份

1—EPM 胶料; 2—MStAN/EPM 复合材料。

图 4 EPM 胶料和 MStAN/EPM 复合材料的硫化曲线

从图 4(a) 可以看出: EPM 胶料的硫化曲线微微上扬, 呈现起硫的趋势; MStAN/EPM 复合材料的硫化曲线未见起硫, 可以推断在硫化过程中交联剂 DCP 能与 MStAN 表面双键发生反应。EPM 基体有微量的交联, 而在 MStAN/EPM 体系中 MStAN 纳米微球表面的双键比饱和的 EPM 分子链具有更高的活性, 表面的悬挂双键消

耗体系中的微量交联剂 DCP,使得 EPM 基体几乎未发生交联,故硫化曲线未见起硫。

从图 4(b)可以看出,与 EPM 胶料相比,MS_tAN/EPM 复合材料的 t_{90} 较长。这是由于 MS_tAN 纳米微球表面双键的活性较 EPM 分子链活性高,硫化开始时,DCP 分解出的自由基首先与活性较高的纳米微球表面的双键反应,从而使 MS_tAN/EPM 体系中橡胶基体的交联反应放缓, t_{90} 延长,这说明纳米微球表面的双键具有能够参与硫化过程的交联反应功能。

2.3.2 IR 分析

为了进一步验证微球表面双键参与交联反应,将 MS_tAN/EPM 复合材料(交联剂 DCP 用量为 0.2 份)用甲苯抽提至恒质量,丙酮洗滤、烘干至恒质量后进行 IR 分析。MS_tAN 纳米微球和 MS_tAN/EPM 复合材料的 IR 谱如图 5 所示。

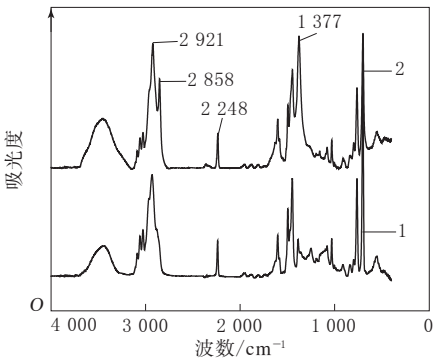


图 5 MS_tAN 纳米微球和 MS_tAN/EPM 复合材料的 IR 谱

从图 5 可以看出,—CH₂ 吸收峰出现在 2 921 和 2 858 cm⁻¹ 处,—CH₃ 吸收峰出现在 1 377 cm⁻¹ 处。通过对—CN(2 248 cm⁻¹)归一化后,与 MS_tAN 纳米微球相比,MS_tAN/EPM 复合材料的一CH₂ 和—CH₃ 吸收峰明显增强,由此推测 MS_tAN/EPM 体系经过抽提后仍存在 EPM 分子链,这说明 MS_tAN 表面双键和橡胶基体间存在一定的化学作用。

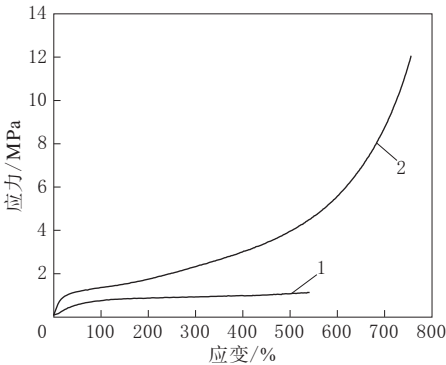
2.3.3 物理性能

MS_tAN/EPM 复合材料的物理性能和应力-应变曲线分别如表 1 和图 6 所示。

从表 1 和图 6 可以看出,与 EPM 胶料相比,MS_tAN/EPM 复合材料的物理性能较好,MS_tAN 纳米微球的补强效果明显。这是由于橡

表 1 MS_tAN/EPM 复合材料的物理性能

项 目	EPM 胶料	MS _t AN/EPM 复合材料
邵尔 A 型硬度/度	43	62
100%定伸应力/MPa	0.8	1.4
300%定伸应力/MPa	0.9	2.4
拉伸强度/MPa	1.1	12.4
拉断伸长率/%	516	761
拉断永久变形/%	24	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	6	25



注同图 4。

图 6 MS_tAN/EPM 复合材料的应力-应变曲线

胶大分子能在填料表面滑动,填料粒子表面活性不均一,吸附在填料表面上的橡胶分子链可以有各种不同的结合能量,其中有多数被弱的范德华力吸附;另外由于填料表面的双键参与到交联反应使橡胶与填料间产生化学键,存在少量的化学结合。吸附的橡胶分子链在应力作用下会克服物理吸附力而滑动伸长,但当拉伸到一定程度时,微球表面少量化学键的存在使橡胶的拉伸强度明显增大,从而导致物理性能提高^[8]。

从图 6 还可以看出,MS_tAN/EPM 复合材料在应变低于 300% 时,由于纳米粒子极性较大,而 EPM 基体为非极性,因此填料与橡胶间的物理吸附作用较弱,导致橡胶大分子在填料表面发生解吸附现象严重,宏观表现为在低应力下拉伸强度增长缓慢,随着形变的增大,橡胶分子链发生滑移和取向,橡胶与填料间的化学键合力成为克服应变的主要作用力,从而导致应力增大较快。

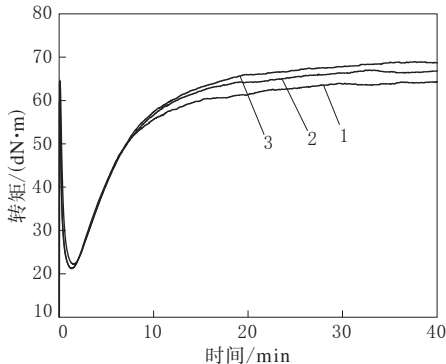
2.4 表面双键含量对复合材料性能的影响

分别用引发剂 APS 单体质量分数为 0.005, 0.010 和 0.015 的 MS_tAN 纳米微球填充 EPM, 结合表 2 可知,单体质量分数为 0.005 的 APS 制备的纳米微球的表面双键含量最大,单体质量分

数为 0.015 的 APS 制备的纳米微球的表面双键含量最小,3 种纳米微球的粒径相差不大。

2.4.1 硫化特性

不同表面双键含量的 MStAN 填充 EPM 的硫化曲线如图 7 所示。



引发剂 APS 单体质量分数:1—0.005;2—0.010;3—0.015。

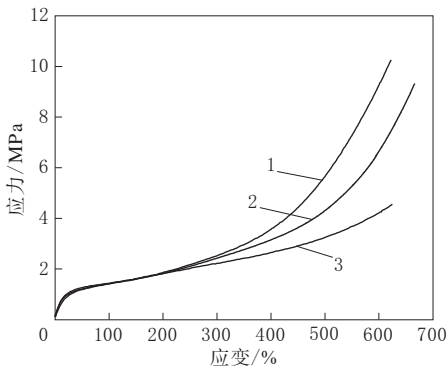
图 7 不同表面双键含量的 MStAN 填充 EPM 的硫化曲线

从图 7 可以看出,随着表面双键含量的增大,MStAN 填充橡胶体系的 M_H 减小, M_L 基本相同。 M_H 和 M_L 之差能在一定程度上体现基体的交联程度,交联程度又能反映交联密度,因此 MStAN 纳米填料表面双键含量越大,基体的交联密度就越小。这主要是因为纳米粒子表面的化学活性点会消耗一定量的过氧化物交联剂,使用于橡胶基体交联的过氧化物含量减小,从而导致橡胶基体交联密度减小。

2.4.2 物理性能

不同表面双键含量的 MStAN 填充 EPM 的物理性能以及应力-应变曲线分别如表 2 和图 8 所示。

从表 2 可以看出,随着表面双键含量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸永久变形减小,300%定伸应力和拉伸强度增大。这是因为 MStAN



注同图 7。

图 8 不同表面双键含量的 MStAN 填充 EPM 的应力-应变曲线

纳米填料表面双键含量越大,表面双键所消耗的过氧化物交联剂越多,基体的交联程度就越低,则 MStAN/EPM 复合材料的邵尔 A 型硬度越小;MStAN 纳米填料表面双键含量增大,纳米粒子表面的化学活性点和橡胶基体间的化学键合增多,较多的化学键合以及纳米填料对 EPM 的物理吸附共同形成较强的填料-橡胶相互作用,从而导致定伸应力和拉伸强度增大。

从图 8 可以看出,当应变低于 300% 时,不同表面双键含量的纳米粒子填充 EPM 的应力相差不大;当应变大于 300% 时,填料表面不同含量的化学活性点对应力有极大的影响。这是因为当应变低于 300% 时,填料与橡胶之间的物理吸附可以有效地促进应力的增大,而 MStAN 纳米填料与 EPM 之间的物理吸附作用不强,表面双键含量对应力的影响不明显;当应变高于 300% 时,橡胶与填料的化学键合可以有效地提高应力,所以表面双键含量较大的 MStAN 填充 EPM 复合材料的应力增幅最大。

3 结论

(1)采用交联剂 DVB 制备的 MStAN 纳米微球表面含有一定的悬挂双键。随着交联剂 DVB 含量的增大,微球表面双键含量先增大后减小;随着引发剂 APS 含量的增大,微球表面双键含量减小。

(2)MStAN 纳米微球在 EPM 中的分散性较好,微球表面双键可参与硫化过程中的交联反应。

表 2 不同表面双键含量的 MStAN 填充 EPM 的物理性能

项 目	引发剂 APS 单体质量分数		
	0.005	0.010	0.015
邵尔 A 型硬度/度	62	65	68
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.4
300%定伸应力/MPa	2.5	2.4	2.2
拉伸强度/MPa	10.2	9.3	4.5
拉伸伸长率/%	622	665	623
拉伸永久变形/%	10	20	32

(3) MStAN 纳米微球具有较好的补强效果,与 EPM 纯胶相比, MStAN/EPM 复合材料物理性能显著提高。

(4) MStAN 纳米微球表面双键含量越大,对橡胶的补强效果越好。

参考文献:

- [1] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71-77.
- [2] Zhang L Q, Jia D M. The Nano-reinforcing Technique and Science of Rubber[A]. Symposium of International Rubber Conference 2004[C]. Beijing: The Chemical Industry and Engineering Society of China, 2004: 46-56.
- [3] Lu M, Zhou J, Wang L S, et al. Design and Preparation of Cross-linked Polystyrene Nanoparticles for Elastomer Reinforcement[J]. Journal of Nanomaterials, 2010(2010): 1-8.
- [4] Lu M, Zhou J, Wang L S, et al. Design and Preparation of Cross-linked A-Methylstyrene-Acrylonitrile Copolymer Nano-particles for Elastomer Reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(4): 24, 59-67.
- [5] Lu M, He B, Wang L S, et al. Preparation of Polystyrene-

- Polyisoprene Core-Shell Nanoparticles for Reinforcement of Elastomers[J]. Composites Part B, 2012, 43(1): 50-56.
- [6] 王连盛, 陆明, 张立群, 等. 纳米聚合物填料的制备及其增强橡胶性能研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(4): 197-202.
 - [7] Edwards D C. Polymer-Filler Interactions in Rubber Reinforcement[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(10): 4175-4185.
 - [8] Wang Z H, Liu J, Wu S Z, et al. Novel Percolation Phenomena and Mechanism of Strengthening Elastomers by Nanofillers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010(12): 3014-3030.
 - [9] Okubo M, Katayama Y, Yamamoto Y. Preparation of Micro-size Monodisperse Polymer Microspheres having Crosslinked Structures and Vinyl Group[J]. Colloid Polym. Sci., 1991(269): 217-221.
 - [10] Malinsky J, Klaban J, Dusek K. Vinyl-Divinyl Copolymerization: Copolymerization and Network Formation from Styrene and *p*- and *m*-Divinylbenzene[J]. Journal of Macromolecular Science, 1971, A5(6): 1071-1805.
 - [11] 王连盛. 新型核壳乳胶粒子填料的制备及其填充橡胶的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.

收稿日期: 2013-01-20

Preparation of Crosslinked Nanospheres of α -Methyl Styrene and Acrylonitrile Copolymer and Investigation of Interfacial Interaction between Nanospheres and Rubber

ZHANG Hui-mei, LU Ming, HE Bo, ZHANG Li-qun, LIU Ya-kang

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The α -methyl styrene and acrylonitrile copolymer nanospheres (MStAN) were prepared by emulsion polymerization of α -methyl styrene (α -MSt) and acrylonitrile (AN), and using divinyl benzene (DVB) as crosslinking agent. The properties of the MStAN nanospheres were then investigated. The dispersion of MStAN nanospheres in EPM was good, and the pendant vinyl groups on the surface of nanospheres could participate in the crosslinking reaction in the vulcanization process. As the content of crosslinking agent DVB increased, the surface vinyl groups content of nanospheres increased at first and then decreased. As the content of initiator APS increased, the surface vinyl group content of nanospheres decreased. Compared with those of EPM vulcanizates, the physical properties of MStAN/EPM composites were significantly improved. When the content of surface vinyl groups was higher, the reinforcing effect of MStAN nanospheres on the rubber was better.

Key words: nanosphere; EPM; crosslinking reaction; curing behavior; physical property

启事 《第 17 届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售, 纸质版每本 200 元, 光盘版每张 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010) 51338152。