

环氧化天然橡胶对天然橡胶/炭黑复合材料的改性作用

许体文¹, 贾志欣^{1*}, 罗远芳¹, 贾德民¹, 彭 政²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 农业部天然橡胶加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

摘要:采用环氧化天然橡胶(ENR)作为界面改性剂,研究其用量对天然橡胶(NR)/炭黑复合材料加工性能、动态力学性能和物理性能的影响。结果表明:少量 ENR 可以改善 NR/炭黑复合材料的加工性能,改善炭黑粒子在橡胶基体中的分散,提高结合胶质量分数,同时改善硫化胶的动态力学性能、物理性能和耐老化性能。当改性剂 ENR 用量为 3~4.5 份时,NR/炭黑复合材料的综合性能最佳。橡胶加工分析和动态力学分析结果表明,ENR 能够显著提高 NR/炭黑复合材料的抗湿滑性能,但滚动阻力略有增大。

关键词:环氧化天然橡胶;天然橡胶;炭黑;改性;性能

中图分类号:TQ332.1⁺2;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)04-0202-06

炭黑是橡胶中应用最广泛的补强性填料。由于炭黑粒子与烃类橡胶表面能的差异,它在橡胶基体中易团聚,致使分散变差,进而影响橡胶复合材料的使用性能,因此有效地减少炭黑粒子的团聚,增强炭黑粒子与橡胶基体之间的界面相互作用,一直是人们关注的研究课题^[1]。通过对炭黑进行表面改性可以达到改善填料分散的目的,其主要方法有原位接枝^[2-3]、等离子体改性^[4]、脂肪酸改性^[5-7]、电化学处理^[8]等。

环氧化天然橡胶(ENR)是由天然橡胶(NR)在过酸^[9-10]条件下反应制备。除保留 NR 部分优异性能外,ENR 还具有优良的耐油和气体阻隔性、高抗湿滑及低滚动阻力等特点。近年来,能源危机日趋严重,节能环保理念越来越受到重视。在橡胶轮胎领域,具有节能、环保、安全、耐用等特性的高性能轮胎(如低滚阻轮胎、绿色轮胎)成为当前国内外轮胎工业的发展方向。高性能轮胎在

行驶过程中必须具备低滚动阻力、高抗湿滑及高耐磨等特性,炭黑表面改性是制备高性能轮胎的关键技术之一。

本工作采用 ENR 作为界面改性剂,研究其用量对 NR/炭黑复合材料加工性能、动态力学性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,泰国 3[#]烟胶片,广州橡胶工业研究所提供;ENR-25,环氧化度为 25%,中国热带农业科学院农产品加工研究所产品;炭黑 N330,广州巨龙橡胶原料销售服务有限公司提供。

1.2 试验配方

NR/ENR 100,炭黑 N330 30,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 DM 0.5。

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机,江都市精诚测试仪器有限公司产品;KSH R100 型平板硫化机,东莞科盛实业有限公司产品;GT-7012-A 型阿克隆磨耗机和 GT-7011-D 型屈挠试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;UT-2080 型电子拉力试验机、UD-3801 型压缩疲劳试验机、UA-207 1B 型

基金项目:“973”计划前期研究专项基金资助项目(2010CB635109);中国博士后基金资助项目(2012M511554);国家自然科学基金-广东省联合基金资助项目(U1134005)

作者简介:许体文(1986—),男,安徽旌德人,硕士,主要从事高分子复合材料的改性及应用研究,现在中化国际(控股)股份有限公司工作。

* 通信联系人

老化试验箱和 UR-2030 型硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;EPLEXOR 500N 型动态力学分析仪(DMA),德国 GABO 公司产品。

1.4 试样制备

NR、炭黑、ENR 及其他配合剂按照常规混炼工艺在开炼机上进行混炼,混炼胶停放过夜。混炼胶在硫化仪中测试硫化特性,硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 分析测试

1.5.1 RPA 分析

采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,试验条件为:扫描温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描频率 1 Hz ,应变范围 $0.7\% \sim 210\%$ 。

1.5.2 DMA 分析

动态力学性能采用动态力学分析仪进行分析,试验条件为:频率 10 Hz ,温度 $-80 \sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 物理性能

拉伸性能和撕裂强度分别按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,试样为直角形。耐磨性能按照 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。压缩疲劳性能按照 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第2部分:压缩屈挠试验》进行测试。耐屈挠性能按照 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测试。耐热空气老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试。

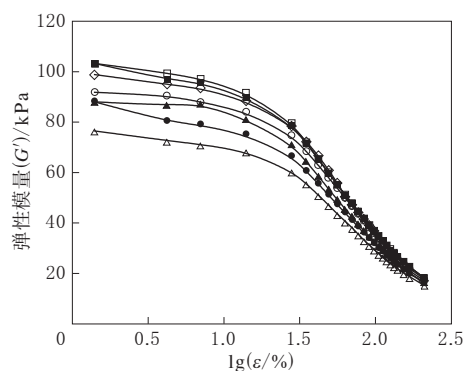
2 结果与讨论

2.1 混炼胶

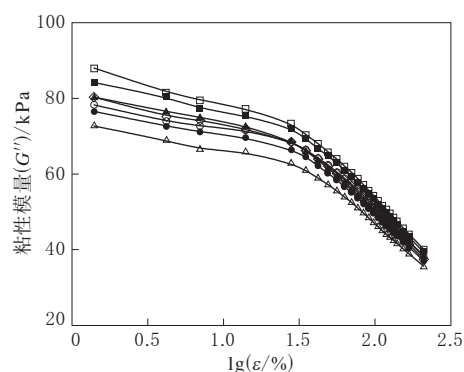
2.1.1 RPA 分析

ENR 改性 NR/炭黑复合材料混炼胶的应变(ϵ)扫描曲线如图 1 所示。

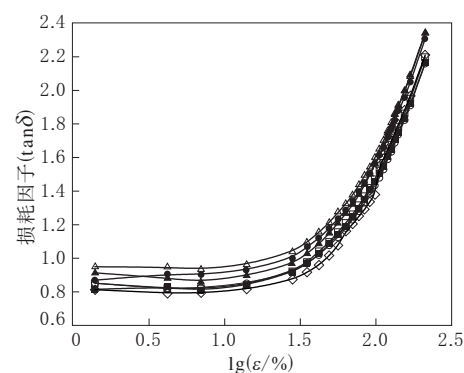
从图 1(a)可以看出:随着应变的增大,NR/



(a) G' - $\lg \epsilon$ 曲线



(b) G'' - $\lg \epsilon$ 曲线



(c) $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

ENR 用量/份: $\circ$ —0; $\bullet$ —1.5; $\triangle$ —3; $\blacktriangle$ —4.5;
 $\square$ —6; $\blacksquare$ —7.5; $\diamond$ —9。

图 1 ENR 改性 NR/炭黑复合材料混炼胶的应变扫描曲线

炭黑复合材料混炼胶的 G' 逐渐减小,达到某一应变值时, G' 急剧减小,表现出明显的 Payne 效应^[11],反映出填料网络随着应变增大逐渐减弱直到突然破坏的过程。随着 ENR 用量的增大,混炼胶的 G' 先减小后增大,Payne 效应先减弱后增强。当 ENR 用量为 3 份时,Payne 效应最弱,即填料之间的相互作用最小,混炼胶的加工性能最

好。从图 1(b)可以看出, G'' 随着应变和 ENR 用量的变化规律类似于 G' 。从图 1(c)可以看出: 混炼胶的 $\tan\delta$ 随着应变的增大而增大, 到某一应变时由于填料网络的破坏而突然急剧增大; 随着 ENR 用量的增大, 同等应变下的 $\tan\delta$ 先增大后减小, 当 ENR 用量为 3 份时, $\tan\delta$ 达到最大值。 $\tan\delta$ 是表征材料加工性能的重要参数之一, 其值越大则胶料的粘性越大, 弹性越小, 即加工性能越好。由此可知, 加入适量的 ENR 可以改善 NR/炭黑混炼胶的加工性能。

ENR 分子链上含有极性的环氧基, 而炭黑粒子表面含有多种极性基团, 因此非极性的 NR 基体中的 ENR 优先在炭黑粒子表面吸附, 导致炭黑一次结构粒子之间相互作用的减弱和分散的改善, 填料网络效应即 Payne 效应也随之减弱。当 ENR 用量达到 3 份时, 炭黑粒子表面基本被 ENR 饱和, 炭黑粒子间相互作用最弱, 导致混炼胶的 G' 和 G'' 最小, $\tan\delta$ 最大, Payne 效应最弱, 混炼胶的加工性能最好; ENR 用量继续增大, 过多的 ENR 进入炭黑粒子周围的橡胶基体中, 并与 NR 产生相分离, 形成新的团聚体炭黑/ENR, 导致混炼胶的 G' 和 G'' 趋于增大, $\tan\delta$ 趋于减小。

2.1.2 结合胶质量分数

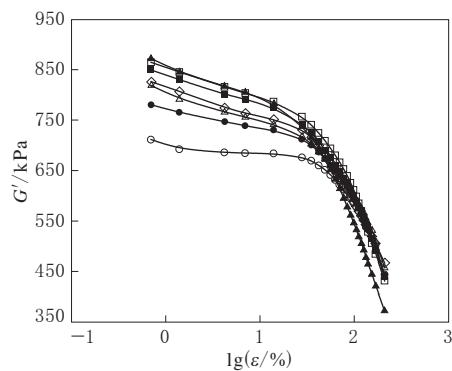
结合胶是填料与橡胶界面层中的橡胶, 它可用来衡量炭黑的补强能力, 结合橡胶多则补强性好^[12]。当 ENR 用量分别为 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5 和 9 份时, NR/炭黑混炼胶的结合胶质量分数分别为 0.251, 0.259, 0.289, 0.344, 0.280, 0.265 和 0.245。随着 ENR 用量的增大, 结合胶质量分数先增大后减小, 并在 ENR 用量为 4.5 份时出现最大值。在 ENR 改性的 NR/炭黑复合材料中, 结合胶主要是由炭黑粒子与 ENR 和 NR 分子链之间在混炼过程中的力化学作用下形成的。在混炼过程中, ENR 优先在炭黑粒子表面吸附, 并通过力化学反应形成化学键结合, 因此当 ENR 用量较小时, 结合胶质量分数随着 ENR 用量的增大而增大, 并当 ENR 用量为 4.5 份时达到最大值。ENR 用量继续增大时, 由于炭黑表面吸附已经饱和, ENR 不能继续与炭黑形成化学结合, 只是聚集在炭黑粒子周围并形成团聚体, 因而结合胶质量分数逐渐减小。

2.2 硫化胶

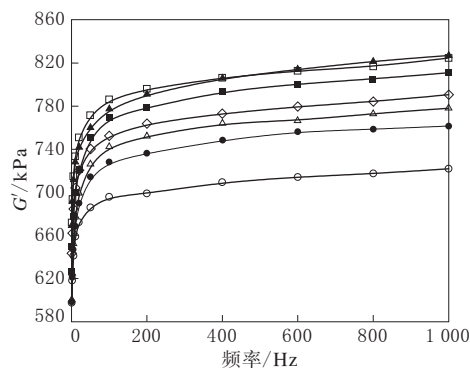
2.2.1 RPA 分析

ENR 改性 NR/炭黑复合材料硫化胶的 RPA 分析曲线如图 2 所示。

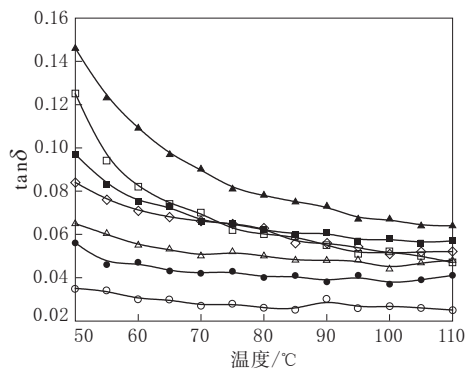
从图 2(a)可以看出: NR/炭黑复合材料硫化胶的 G' 随着应变的增大而减小, 达到某一应变值时急剧减小, 表现出明显的 Payne 效应; 随着



(a) 应变扫描



(b) 频率扫描



(c) 温度扫描

注同图 1。

图 2 ENR 改性 NR/炭黑复合材料硫化胶的 RPA 分析曲线

ENR 用量的增大, G' 呈先增大后减小趋势, 当 ENR 用量为 4.5~6 份时出现最大值。硫化胶的 G' 主要取决于网络的交联密度, 包括橡胶和填料网络的交联密度。当 ENR 用量小于 4.5 份时, 尽管 ENR 在炭黑表面的覆盖作用削弱了炭黑网络作用, 但由于 ENR 分子链上的环氧基与炭黑表面的羟基等极性基团发生开环反应形成共价键结合, 同时 ENR 分子链上的 $C=C$ 双键与 NR 之间形成交联键, 因而导致硫化胶交联密度增大^[13]。ENR 用量超过 4.5 份时, 由于炭黑表面已被 ENR 饱和覆盖, ENR 与炭黑粒子表面的相互作用减弱, 因而 G' 不再增大甚至出现减小。从图 2(b) 可以看出, G' 随着 ENR 用量的增大呈先增大后减小趋势, 并在 ENR 用量为 4.5~6 份时达到最大值。从图 2(c) 可以看出: 当温度为 50~110 ℃ 时, ENR 的加入使硫化胶的 $\tan\delta$ 增大, 并在 ENR 用量为 4.5 份时达到最大值; 继续增大 ENR 用量时, $\tan\delta$ 有所减小并趋于稳定。通常 0 ℃ 附近的 $\tan\delta$ 与橡胶材料的抗湿滑性能有关, 而 60 ℃ 附近的 $\tan\delta$ 则与橡胶材料的滚动阻力相关。ENR 的加入在一定程度上使 NR/炭黑硫化胶的滚动阻力增大。这是因为 ENR 的极性比 NR 大而引起硫化胶滞后损失增大的缘故。

2.2.2 DMA 分析

ENR 改性 NR/炭黑复合材料的 DMA 曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出: 随着 ENR 用量的增大, NR/炭黑复合材料的 $\tan\delta$ 在 -20~-10 ℃ 附近逐渐出现 1 个新峰, 接近于 ENR 的玻璃化转变;

-50 ℃ 附近 NR 的玻璃化转变峰值随着 ENR 用量的增大而减小, 与文献[14]关于 NR/ENR 共混物的研究结果一致。ENR 可明显改善 NR/炭黑复合材料硫化胶的抗湿滑性能。60 ℃ 附近的 $\tan\delta$ 变化不明显, 但从 RPA 分析结果可知, ENR 使 60 ℃ 附近硫化胶的 $\tan\delta$ 明显增大, 这表明 ENR 对降低复合材料的滚动阻力是不利的。

2.2.3 物理性能

ENR 用量对 NR/炭黑复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出: NR/炭黑复合材料的定伸应力随着 ENR 用量的增大而先增大后减小, 在 ENR 用量为 3~4.5 份时出现最大值; 拉伸强度和撕裂强度均随着 ENR 用量的增大略有减小, 并在 ENR 用量为 4.5 份时趋于稳定, 这是由于炭黑网络作用的削弱和新的团聚引起的, 但性能降幅不大。

随着 ENR 用量的增大, NR/炭黑复合材料的阿克隆磨耗量减小, 并在 ENR 用量为 3 份时出现最小值; 继续增大 ENR 用量, 磨耗量增大, 当 ENR 用量超过 6 份时, 复合材料的磨耗量大于未改性硫化胶。这是因为当 ENR 用量小于 3 份时, 耐磨性能的改善主要由结合胶质量分数的增大所致。结合胶质量分数越大, 炭黑与橡胶的相互作用越强, 材料耐磨性能越好; 当 ENR 用量超过 3 份时, 结合胶质量分数减小, 多余的 ENR 使炭黑粒子团聚并产生相分离, 从而导致耐磨性能变差。

随着 ENR 用量的增大, NR/炭黑复合材料的压缩疲劳温升先减小后增大, 且当 ENR 用量为 3~4.5 份时达到最小值。这显然是 ENR 改善了炭黑的分散及其与橡胶基体结合从而导致滞后损失减少的结果。当 ENR 用量超过 4.5 份时, 一方面炭黑的分散及其与橡胶基体的结合变差, 另一方面极性的 ENR 分子链也会增加滞后损失, 两种因素均会促使复合材料的压缩疲劳温升增大。

当 ENR 用量为 4.5 份左右时, NR/炭黑复合材料的拉伸强度和拉断伸长率变化率均达到最小值, 这表明适量的 ENR 可以改善复合材料的耐老化性能, 且该耐老化性能的改善与体系中结合胶质量分数的变化规律相一致。

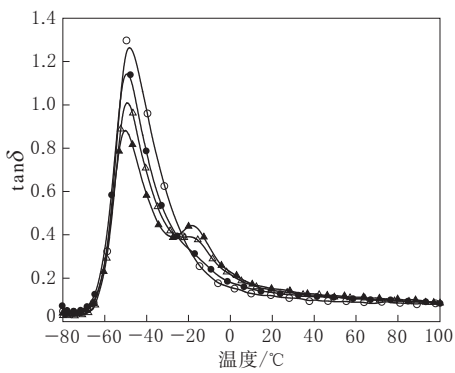


图 3 ENR 改性 NR/炭黑复合材料的 DMA 曲线

表 1 ENR 用量对 NR/炭黑复合材料物理性能的影响

项 目	ENR 用量/份						
	0	1.5	3	4.5	6	7.5	9
邵尔 A 型硬度/度	57	59	56	58	58	58	58
300%定伸应力/MPa	11.57	11.96	12.28	12.63	12.35	12.21	12.02
拉伸强度/MPa	30.55	30.23	29.75	28.25	28.11	28.23	28.33
拉断伸长率/%	526	508	495	482	477	475	470
拉断永久变形/%	28	28	26	24	24	25	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	56	59	60	55	61	60
阿克隆磨耗量/cm ³	2.42	2.31	2.25	2.34	2.49	2.55	2.55
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	10.3	9.3	8.8	8.6	10.5	9.9	10.4
6 级屈挠裂口次数×10 ⁻³	95.0	95.0	93.5	85.0	80.0	82.5	82.5
100℃×72 h 热空气老化后							
拉伸强度变化率/%	-45.1	-45.5	-45.6	-37.9	-39.6	-40.4	-46.4
拉断伸长率变化率/%	-45.6	-45.3	-46.1	-41.5	-41.3	-43.4	-45.5

注:1)试验条件为温度 50℃,冲程 4.45 mm,负荷 245 N,时间 25 min,频率 30 Hz。

随着 ENR 用量的增大,NR/炭黑复合材料的 6 级屈挠龟裂次数不断减小。这表明加入 ENR 后,复合材料的耐屈挠性能变差,且用量越多,耐屈挠性能越差。

3 结 论

(1)随着 ENR 用量的增大,NR/炭黑复合材料的 G' 和 G'' 先减小后增大,Payne 效应先减弱后增强,当 ENR 用量为 3 份时, G' 和 G'' 出现最小值, $\tan\delta$ 出现最大值,炭黑粒子的分散改善,混炼胶的加工性能最好。

(2)当 ENR 用量为 3~4.5 份时,NR/炭黑复合材料的综合物理性能和耐老化性能最好,定伸应力和老化后性能变化规律与体系的结合胶质量分数的变化一致,拉伸强度和拉断伸长率较改性前略有减小。

(3)当 ENR 用量为 3~4.5 份时,NR/炭黑复合材料的阿克隆磨耗量最小,压缩疲劳温升最低,仍能保持较好的耐屈挠性能。RPA 和 DMA 分析结果表明,ENR 改性 NR/炭黑复合材料的抗湿滑性显著改进,但滚动阻力略有增大。

(4)当改性剂 ENR 用量为 3~4.5 份时,NR/炭黑复合材料的综合性能最优。

参考文献:

[1] 陈坤,吴驰飞.混炼工艺对白炭黑补强 NR/BR 并用胶性能的影响[J].橡胶工业,2009,56(1):29-32.
[2] 张喜亮.固态原位接枝改性炭黑的研究及碳纳米片层的发现[D].广州:华南理工大学,2001.

[3] 李卫青,傅伟文,贾德民,等.接枝炭黑填充粉末丁腈橡胶(PNBR/HAF)的制备与性能[J].华南理工大学研究生学报,2002,5(16):54-59.
[4] Takada T,Nakahara M,Kumagai H,et al.Surface Modification and Characterization of Carbon Black with Oxygen Plasma[J].Carbon,1996,34(9):1087-1091.
[5] Kundu P P,kukreja T R.Surface Modification Carbon Black by Vegetable Oil—Its Effect on the Rheometric,Hardness,Abrasion,Rebound Resilience,Tensile,Tear,and Adhesion Properties[J].Journal of Applied Polymer Science,2002,84(2):256-260.
[6] Soo-Jin Park,Jeong-Soon Kim.Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Black and Rubber in a Composite System[J].Journal of Colloid and Interface Science,2000,232(2):311-316.
[7] 关兵峰,陈兵勇,马国富,等.蓖麻油酸改性炭黑对 NR 性能的影响[J].橡胶工业,2010,57(2):90-93.
[8] Soo-Jin Park,Jeong-Soon Kim.Modification Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Microstructures and Interfacial Properties[J].Carbon,2001,39(13):2011-2016.
[9] 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,1994,10(5):66-69.
[10] 肖发荣,刘芳.天然橡胶胶乳环氧化[J].华南理工大学学报,1994,22(6):31-35.
[11] Ramakrishna S,Mayer J,Wintermantel E,et al.Biomedical Applications of Polymer-composite Materials;a Review[J].Composites Science and Technology,2001,61(9):1189-1224.
[12] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997:194-197.
[13] Jia Z X,Luo Y F,Yang S Y,et al.Styrene-Butadiene Rubber/Halloysite Nanotubes Composites Modified by Epoxidized Natural Rubber[J].Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2011,11(12):10958-10962.
[14] 贾德民,赵旭升,罗远芳.NR/NBR/环氧化天然橡胶共混物的动态力学性能[J].橡胶工业,2001,48(2):80-82.

Properties of NR/Carbon Black Composites Modified by ENR

XU Ti-wen¹, JIA Zhi-xin¹, LUO Yuan-fang¹, JIA De-min¹, PENG Zheng²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Agricultural Ministry Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The influence of the content of ENR on the processability, dynamic mechanical properties and physical properties of NR/carbon black composites were investigated. It was found that the processability of the composites was improved by adding appropriate amount of ENR. ENR acted as a compatibilizer in the composites, the dispersion of carbon black in rubber matrix was improved, the bound rubber content increased, and the dynamic mechanical properties, physical properties and aging resistance of the vulcanizates were improved. When the addition level of ENR was 3~4.5 phr, the NR/carbon black composites possessed the best comprehensive properties. The test results by RPA and DMA indicated that, the wet skid resistance of NR/carbon black composites could be significantly improved with ENR, but the rolling resistance increased only slightly.

Key words: ENR; NR; carbon black; modification; property

“吃”地沟油原料“添”改性新功能 ——集成工艺“升值”橡胶隔离剂

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

2014年2月8日从青岛科技大学传出消息,殷树梅教授研发的新型环境友好型功能化橡胶隔离剂集成生产工艺在青岛一化工企业完成一年的试生产,产品各项指标均达到橡胶隔离剂要求。这种新一代功能型液体隔离剂产品以地沟油为主要原料,通过化学改性及颗粒原位处理包覆转化新工艺,赋予了传统隔离剂产品改性的新功能。

据了解,这种新型橡胶隔离剂具有优异的隔离效果,在应用过程中无粉尘,不腐蚀设备,不含有毒物质,且对硫化后橡胶制品的性能有一定提升作用。

橡胶隔离剂是橡胶加工中的一类操作型助剂,隔离剂本身与橡胶的互容性差异较大,当胶片浸涂了隔离剂后,胶片之间形成一层薄薄的隔离层,其主要作用是防止胶片或半成品表面的相互粘结,常用于生胶和胶料的塑炼、混炼、压片及成型等操作工序。

随着我国橡胶工业的不断发展,橡胶隔离剂也不断更新换代,先后出现了硅橡胶、滑石粉、皂

类隔离剂和粉状隔离剂等四代隔离剂。但硅橡胶隔离剂产品毒性大,滑石粉隔离剂粉尘污染严重,皂类隔离剂易凝固,粉状隔离剂使用时有粉尘且成本较高,不能满足大中型橡胶制品企业清洁生产工艺的需求。殷树梅教授带领团队在深入研究橡胶连续化生产技术与工程实践的基础上,提出了环境友好型功能化橡胶隔离剂的集成生产工艺和关键技术。

这一技术是将地沟油去除杂质后,加入催化剂,使其主要成分脂肪酸酯在一定温度下反应转化为水溶性脂肪酸盐,再添加润滑剂、表面活性剂、偶联剂等助剂,然后利用此活性基团对有机高分子颗粒进行包覆,从而得到水溶性橡胶隔离剂。通过这种工艺使隔离剂的隔离性能显著提高,并且通过改性使橡胶性能也有一定提升,从而具有更高的应用价值。

从2011年下半年起,橡胶制品企业出于清洁生产的需求,已逐渐减少甚至停止使用粉尘污染较大的以滑石粉为原料的橡胶隔离剂,因此环境友好型橡胶隔离剂的市场需求将越来越大,市场前景广阔。

(摘自《中国化工报》,2014-02-10)