

纳米淀粉/乙烯-乙酸乙烯酯橡胶复合材料的制备及性能研究

赵喜元¹, 马丕明^{1*}, 宋仕强², 东为富¹, 陈明清¹, 张 勇²

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 上海交通大学 化学与化工学院, 上海 200240)

摘要:通过一步法制备纳米淀粉/乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVM)复合材料,研究偶联剂KH570对复合材料性能的影响。结果表明:在不添加偶联剂KH570时,复合材料的物理性能明显提高,但纳米淀粉与EVM基体的相容性较差;偶联剂KH570的加入可以改善纳米淀粉与EVM基体的相容性;随着偶联剂KH570用量的增大,复合材料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度逐渐增大;在本试验范围内,偶联剂KH570用量为2份时,复合材料的物理性能最佳。

关键词:纳米淀粉;乙烯-乙酸乙烯酯橡胶;偶联剂;复合材料;物理性能;交联结构

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-06

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)中乙酸乙烯酯(VA)质量分数为0.4~0.9时,EVA表现出橡胶特性,通常在橡胶工业中将乙烯-乙酸乙烯酯橡胶称为EVM。EVM结构中不含有不饱和双键,因此具有优异的弹性、耐油性和抗紫外性能^[1-3],在汽车回油管、发动机缸垫、进气胶管、低压通风胶管中的应用日益增多。与大部分合成橡胶类似,EVM的拉伸强度只有2 MPa左右^[4],因此,在工业生产中EVM通常需要交联和补强后才具有实用性。

近年来,环境问题正受到越来越多的关注,并且推动了可再生高分子材料的应用^[5]。淀粉是其中一种可再生、可降解的环境友好型高分子材料,已引起科学工作者的极大兴趣^[6-7]。已有文献^[8-11]报道将淀粉作为补强剂应用在汽车轮胎中,可赋予轮胎优异的性能,如低噪声、低滚动阻力、高抗湿滑性能等,这些都符合“绿色轮胎”的理念。然而,天然淀粉本身粒径较大(几十微米),影响了其作为补强剂的效果和应用,由此纳米淀粉技术随之发展。Angellier等研究了玉米淀粉纳米晶对天然橡胶(NR)性能的影响^[12-13],研究表明,当加入质量分数为0.2的纳米淀粉时,复合材料的松弛模量达到纯NR的75倍。试验证明,纳米淀粉有

补强作用,但由于分子中存在大量羟基,与疏水橡胶基体间的相容性差,因此,导致纳米淀粉基复合材料通常在界面处容易形成应力缺陷,使复合材料性能下降^[14-16]。

本工作采用一步法制备纳米淀粉/EVM复合材料,在纳米淀粉和EVM定量的前提下,着重考察偶联剂KH570用量对复合材料微观形貌和物理性能的影响,并通过交联结构和红外光谱分析等对其补强机理进行探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

EVM,VA质量分数为0.5,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为16,阿朗新科德国有限公司产品;直链淀粉,纯度为90%,相对分子质量为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;偶联剂KH570、硫化剂DCP、司班80、吐温80、乙醇、二甲亚砜和氯仿,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

HJ-3型磁力搅拌器,德国IKA公司产品;JP-080B型超声清洗机,深圳市洁盟清洗设备有限公司产品;JB/T 5374-1991型电子天平,瑞士Mettler Toledo公司产品;GT-M2000-A型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Polylab-OS R600

作者简介:赵喜元(1992—),男,江苏扬州人,江南大学硕士研究生,主要从事高分子材料的共混改性研究。

*通信联系人(p.ma@jiangnan.edu.cn)

型转矩流变仪,美国Thermo Electron Scientific公司产品;ZetaPALS型Zeta电位及纳米粒度分析仪,美国布鲁克海文公司产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立株式会社产品;Nicolet 6700型全反射傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司产品;Instron 5967型万能拉力机,美国Instron公司产品。

1.3 试样制备

纳米淀粉:将二甲亚砜/去离子水(体积/质量比为90/10)混合溶剂加热至90℃后加入直链淀粉,持续加热直至得到澄清透明溶液;溶液冷却至室温后将混有司班80和吐温80(质量比为1:4)的无水乙醇逐滴加入并不断搅拌;悬浊液超声处理30 min后离心、洗涤,最后在80℃下干燥48 h,得到粉末状纳米淀粉。

表面接枝改性的纳米淀粉:纳米淀粉与适量偶联剂KH570在转矩流变仪中于170℃下共混10 min,得到粉末纳米淀粉,最后用无水乙醇洗涤、烘干。

纳米淀粉/EVM复合材料:100份EVM与15份纳米淀粉在转矩流变仪中预混10 min,温度为65℃;随后加入适量偶联剂KH570和3份硫化剂DCP,持续混合10 min,得到分散均匀的胶料,之后在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃×10 min;硫化胶室温放置24 h后裁样备用。

1.4 测试分析

(1) 粒径分析:纳米淀粉粒子分散在质量浓度为0.1 mg·mL⁻¹的去离子水中,测试前经超声处理,使其分散均匀。

(2) 物理性能:按照GB/T 528—2009测试硫化胶的拉伸性能,室温下拉伸速率为500 mm·min⁻¹,试样长25 mm、宽4 mm、厚2 mm,每个配方硫化胶测试5个试样,取平均值。

(3) SEM分析:硫化胶在液氮中脆断并在断面喷金,加速电压为3 kV。

(4) 红外光谱分析:对纳米淀粉和表面接枝改性的纳米淀粉进行红外光谱分析,波数范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

(5) 交联结构分析:基于Flory-Rehner和Huggins理论^[17-19],通过溶胀平衡试验分析纳米淀粉/EVM复合材料的交联结构。准确称量试样

(2 mm×1 mm×2 mm)的初始质量(m_0);将试样在氯仿中浸泡72 h达到溶胀平衡后取出并擦干氯仿后迅速称量溶胀后的质量(m_1);随后将溶胀的试样置于45℃的烘箱中直至质量稳定,此时试样即可认为是“凝胶”状态,称量此时质量(m_2)。溶胀平衡状态下聚合物的体积分数(φ_p)可通过下式计算:

$$\varphi_p = \frac{m_2 \rho_p^{-1}}{m_2 \rho_p^{-1} + m_s \rho_s^{-1}}$$

式中, ρ_p 和 ρ_s 分别为聚合物和溶剂的密度; m_s 为溶胀吸收的溶剂质量, $m_s = m_1 - m_2$ 。

在硫化过程中,纳米淀粉/EVM复合材料中形成了交联结构。根据Flory-Rehner理论,交联点间平均相对分子质量($\overline{M}_c$)的计算公式如下:

$$\overline{M}_c = -V_1 \rho_p \frac{\varphi_p^{1/3} - \varphi_p^{1/2}}{\ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi_1 \varphi_p^2}$$

式中, χ_1 为溶剂与聚合物之间的Flory-Huggins相互作用参数,氯仿与EVM之间的 χ_1 为0.033^[20]; V_1 为溶剂的摩尔体积。

交联密度(ν_e)定义为每摩尔体积的有效交联键数量,可通过下式计算:

$$\nu_e = \rho_p N / \overline{M}_c$$

式中, N 为阿伏伽德罗常数,为6.02×10²³ mol⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 纳米淀粉的粒径分析

通过反向滴定法制备纳米淀粉,图1所示为纳米淀粉的粒径及其分布。

从图1可以看出,纳米淀粉的平均粒径为130 nm左右,且粒径分布较窄。值得一提的是,本方法制备纳米淀粉的粒径比硫酸酸解法制备的纳米淀

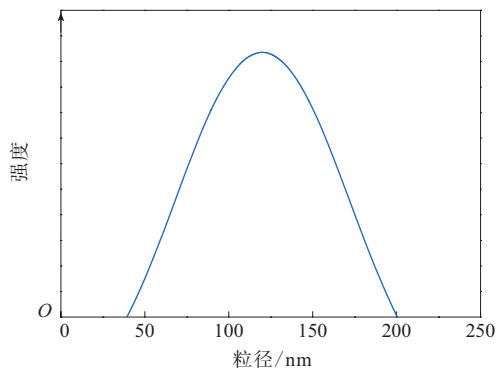


图1 纳米淀粉的粒径及其分布

粉更小,且制备方法更简单,耗时更短^[21]。对于橡胶补强剂,更小的尺寸有望获得更佳的补强效果^[22]。

2.2 物理性能

纯EVM和加入偶联剂KH570的纳米淀粉/EVM复合材料的物理性能如表1所示。

表1 纯EVM和加入偶联剂KH570的纳米淀粉/EVM复合材料的物理性能

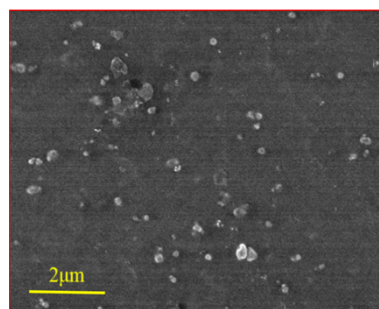
项 目	纯EVM	偶联剂KH570用量/份			
		0	0.5	1	2
邵尔A型硬度/度	42	47	48	50	52
300%定伸应力/MPa	0.9	2.9	4.3	4.7	5.0
拉伸强度/MPa	2.9	9.2	10.1	11.2	13.2
拉伸伸长率/%	880	700	680	670	600

从表1可以看出:纯EVM的拉伸强度为2.9 MPa;当纳米淀粉填充量为15份时,未加偶联剂KH570的复合材料的拉伸强度提高了217%,而拉伸伸长率保持在700%,基本满足EVM在工业中应用的要求,这也证明纳米淀粉可以有效改善EVM胶料的物理性能;保持纳米淀粉/EVM共混比不变,添加偶联剂KH570,复合材料的拉伸强度进一步提高,且随着偶联剂KH570用量的增大而增大;当偶联剂KH570用量为2份时,复合材料的拉伸强度达到13.2 MPa,是未加偶联剂KH570时的1.4倍、纯EVM的4.5倍,此时复合材料的拉伸强度最大。复合材料的邵尔A型硬度和300%定伸应力的变化趋势均与拉伸强度相似。

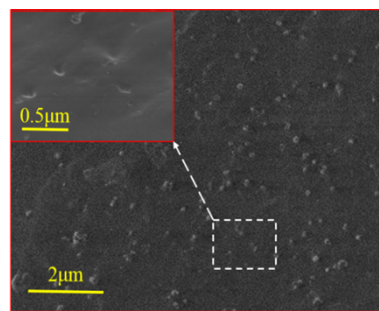
2.3 SEM分析

为了更好地研究偶联剂KH570对纳米淀粉/EVM复合材料性能的影响,采用SEM观察复合材料脆断面的形貌,结果如图2所示。

从图2可以看出,图中白色不规则形状颗粒为纳米淀粉,其粒径在125 nm左右。当未加偶联剂KH570时,纳米淀粉出现团聚现象,粒径较大,且裸露在EVM表面,边界清晰,说明其与EVM基体的相容性较差,该结构特征使复合材料在拉伸应力作用下易剥落形成空穴,进而形成断裂区;加入2份偶联剂KH570后,纳米淀粉的分散性明显改善,粒子的边界模糊,大部分纳米淀粉粒子嵌入EVM基体中而非完全裸露,表明纳米淀粉与EVM基体的界面之间发生了相互作用,当受到纵向拉伸应力时,该界面间的相互作用力使纳米淀粉不



(a) 未加偶联剂KH570



(b) 加2份偶联剂KH570

图2 纳米淀粉/EVM复合材料脆断面的SEM照片
易与EVM基体脱离,从而使拉伸强度提高。

2.4 交联结构分析

偶联剂KH570用量对纳米淀粉/EVM复合材料交联结构参数(交联点间平均相对分子质量和交联密度)的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着偶联剂KH570用量的增大,复合材料的交联点间平均相对分子质量略有增大,交联密度略有减小,说明交联网络中单位体积内交联点的数量减小。这是由于偶联剂KH570的不饱和双键在硫化剂DCP作用下与EVM发生反应,消耗了部分DCP,且随着偶联剂KH570用量的

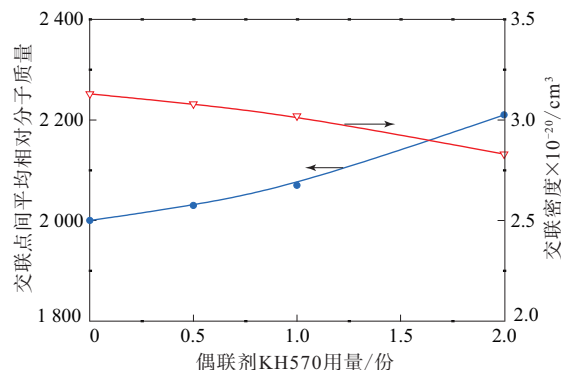


图3 偶联剂KH570用量对纳米淀粉/EVM复合材料交联点间平均相对分子质量和交联密度的影响

增大,用于引发KH570与EVM反应的DCP量增大,而用于有效交联EVM分子链的DCP量则会减小。对于橡胶产品,交联密度的减小通常会导致复合材料物理性能的下降,但是本工作制备的纳米淀粉/EVM复合材料的物理性能并没有随着交联密度的减小而下降,说明淀粉与EVM基体之间形成的相互作用力的补强效果足以弥补交联密度减小带来的影响,甚至能够进一步提高复合材料的物理性能。

2.5 补强机理

基于上述试验结果,本文提出偶联剂KH570改善两相界面相互作用的机理,如图4所示。

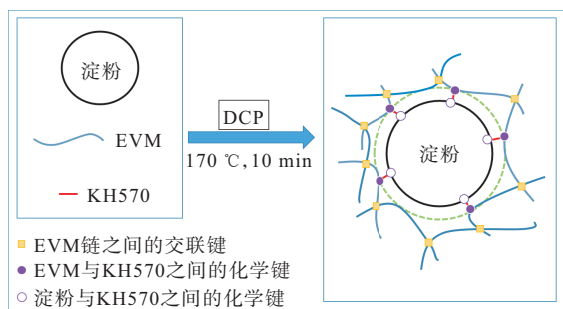


图4 偶联剂KH570改善两相界面相互作用的机理

从图4可以看出,高温下偶联剂KH570与淀粉中的羟基作用使纳米淀粉表面接枝上双键,在硫化过程中,硫化剂DCP引发的EVM与偶联剂KH570双键间的反应实质上是偶联剂KH570充当“分子桥”使淀粉与EVM发生反应。换言之,纳米淀粉在复合材料中不仅起到了物理补强作用,而且在偶联剂KH570和硫化剂DCP的作用下,能够通过化学键作用于EVM分子链上。若每个纳米淀粉粒子表面多个羟基发生反应即接枝上多个双键,当这些双键参与交联时,纳米淀粉粒子作为交联中心交联EVM分子链,起到了第二交联点的作用,从而构建了双重交联网络。在未加偶联剂KH570的复合材料中,纳米淀粉只是惰性补强剂,与EVM基体之间不存在相互作用,反映在复合材料断面上,纳米淀粉颗粒的边界轮廓清晰,裸露在EVM表面;而从添加偶联剂KH570的复合材料断面来看,纳米淀粉颗粒的边界模糊,纳米粒子嵌入EVM基体中,与基体形成连续相,这也说明纳米淀粉粒子与EVM之间通过化学键作用形成了强界面相互作用力,即机理中提出的偶联剂KH570起到

了“分子桥”作用,将纳米淀粉吸附在EVM基体上,并使淀粉具备第二交联点的作用,从而构建双重交联体系。

2.6 红外光谱分析

为了证明纳米淀粉与EVM之间存在化学键合作用,对纳米淀粉和表面接枝改性的纳米淀粉进行红外光谱分析,结果如图5所示。

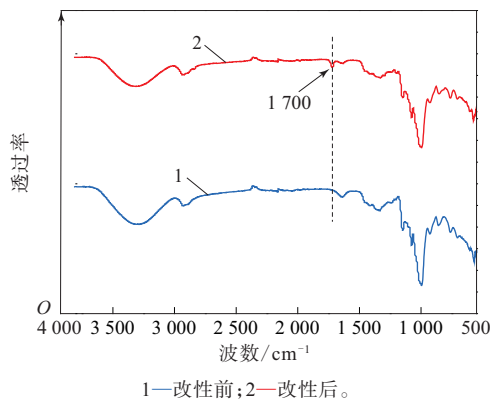


图5 偶联剂KH570改性前后纳米淀粉的红外光谱

从图5可以看出,与纳米淀粉相比,偶联剂KH570改性的纳米淀粉在 1700 cm^{-1} 处出现伸缩振动峰,这是来源于偶联剂KH570结构中双键的伸缩振动峰,表明高温下偶联剂KH570与纳米淀粉之间可以发生化学键合作用。同理,在复合材料的硫化过程中,纳米淀粉与偶联剂KH570之间通过化学键作用使表面接枝上双键,且随着偶联剂KH570用量的增大,淀粉表面可以接枝的双键数量增大,作为交联中心,淀粉在硫化剂DCP引发作用下可交联的EVM链也增多,能够更好地弥补EVM自身交联减少带来的性能下降,显著提升复合材料的物理性能。

3 结论

(1) 采用反向滴定法制备纳米淀粉,其粒径约为 130 nm ,且粒径分布均匀。

(2) 通过一步法制备纳米淀粉/EVM复合材料,在不添加偶联剂KH570时,填充15份纳米淀粉复合材料的拉伸强度比纯EVM提高了217%,纳米淀粉作为补强剂能够明显改善硫化胶的物理性能,但是纳米淀粉表面存在大量羟基,易发生团聚现象,与EVM基体的相容性较差。

(3) 偶联剂KH570的加入可以改善纳米淀粉

粉与EVM基体的相容性,在硫化过程中偶联剂KH570起到“分子桥”作用,将纳米淀粉吸附在EVM基体上,并使淀粉具备第二交联点的作用,从而构建了双重交联体系。随着偶联剂KH570用量的增大,复合材料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度逐渐增大;在本试验范围内,当偶联剂KH570用量为2份时,复合材料的物理性能最佳。

参考文献:

- [1] 蒋龙,吴倩,王倩倩,等. 纤维素增强乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2016,39(4):322-326.
- [2] Ma P, Hristova-Bogaerds D G, Schmit P, et al. Tailoring the Morphology and Properties of Poly (lactic acid) /Poly (ethylene) -co-(vinyl acetate)/Starch Blends via Reactive Compatibilization[J]. Polymer International,2012,61(8):1284-1293.
- [3] Xu P, Ma P, Cai X, et al. Selectively Cross-linked Poly (lactide) / Ethylene-Glycidyl Methacrylate-Vinyl Acetate Thermoplastic Elastomers with Partial Dual-Continuous Network-Like Structures and Shape Memory Performances[J]. European Polymer Journal, 2016,84(11):1-12.
- [4] Ma P, Hristova-Bogaerds D G, Schmit P, et al. Reactive Compatibilization of Ethylene-co-Vinyl Acetate/Starch Blends[J]. Macromolecular Research,2012,20(10):1054-1062.
- [5] Azizi Samir M A,Alloin F,Dufresne A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field[J]. Biomacromolecules,2005,6(2):612-626.
- [6] Ceseracciu L, Heredia-Guerrero J A, Dante S, et al. Robust and Biodegradable Elastomers Based on Corn Starch and Polydimethylsiloxane (PDMS) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(6):3742-3753.
- [7] 李键,刘芳,艾军伟,等. 环氧化天然橡胶改性淀粉/天然橡胶复合材料性能的研究[J]. 橡胶工业,2013,60(3):133-139.
- [8] 艾军伟,刘芳,曾宗强,等. 偶联剂Si69包覆改性淀粉/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2012,59(12):709-715.
- [9] Wang Z F, Peng Z, Li S D, et al. The Impact of Esterification on the Properties of Starch/Natural Rubber Composite[J]. Composites Science & Technology,2009,69(11-12):1797-1803.
- [10] Qi Q, Wu Y, Tian M, et al. Modification of Starch for High Performance Elastomer[J]. Polymer,2006,47(11):3896-3903.
- [11] 陈昊,徐敏,刘畅,等. 淀粉功能化改性及作为轮胎补强填料的研究进展[J]. 橡胶工业,2017,64(12):760-764.
- [12] Hélène A, Sonia M A, Alain D. Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber[J]. Macromolecules,1958,28(38):9161-9170.
- [13] Hélène A, Sonia M, Alain D. Waxy Maize Starch Nanocrystals as Filler in Natural Rubber[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 233(1):132-136.
- [14] Osman M A, Atallah A. High Density Polyethylene Micro and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(17):1540-1544.
- [15] Mishra S,Shimpi N G. Effect of Nano CaCO₃ on Thermal Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) [J]. Journal of Polymer Research,2007,14(6):449-459.
- [16] Arantes T M, Leão K V, Tavares M I B, et al. NMR Study of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and TiO₂ Nanocomposites[J]. Polymer Testing,2009,28(5):490-494.
- [17] Flory P J. Thermodynamics of High Polymer Solutions[J]. Journal of Chemical Physics,2003,2(1):383-402.
- [18] Flory P J, Rehner J J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity[J]. Journal of Chemical Physics, 1943,11(11):521-526.
- [19] Flory P J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures[J]. Journal of Chemical Physics,1950,18(18):108-111.
- [20] Nielsen L E. Cross-Linking-Effect on Physical Properties of Polymers[J]. Journal of Macromolecular Science. Part C. Polymer Reviews,1969,C3(1):69-103.
- [21] Chin S F, Pang S C, Tay S H. Size Controlled Synthesis of Starch Nanoparticles by a Simple Nanoprecipitation Method[J]. Carbohydrate Polymers,2011,86(4):1817-1819.
- [22] Lu Y, Liu J, Hou G, et al. From Nano to Giant? Designing Carbon Nanotubes for Rubber Reinforcement and Their Applications for High Performance Tires[J]. Composites Science & Technology, 2016,137(12):94-101.

收稿日期:2018-01-15

Preparation and Properties of Nanostarch/Ethylene-co-Vinyl Acetate Rubber Composite

ZHAO Xiyuan¹, MA Piming¹, SONG Shiqiang², DONG Weifu¹, CHEN Mingqing¹, ZHANG Yong²

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The nanostarch/ethylene-co-vinyl acetate rubber (EVM) composites were prepared by one-step method, and the effects of coupling agent KH570 on the properties of the composites were investigated.

The results showed that, when unadding coupling agent KH570, the physical properties improved obviously, however the compatibility between nanostarch and EVM matrix was poor. The addition of coupling agent KH570 could improve the compatibility of nanostarch and EVM matrix, as the addition level of coupling agent KH570 increased, the hardness, modulus at 300% elongation and tensile strength of the composites increased gradually. In the rang of this experiment, when the addition level of coupling agent KH570 was 2 phr, the physical properties of the composites were the best.

Key words: nanostarch; ethylene-co-vinyl acetate rubber; coupling agent; composite; physical property; crosslinked structure