

原位聚合纳米 PZDMA 补强 POE 材料的研究

伍社毛, 卢咏来, 刘力, 顾亮, 张立群

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 利用显微镜观察和热分析方法研究了原位聚合纳米聚甲基丙烯酸锌(PZDMA)补强乙烯- α 辛烯共聚物(POE)材料(简称 PZDMA 补强材料)的纳米分散相结构的生成历程和补强机理, 探讨了 PZDMA 补强材料的应力-应变特性及拉伸强度与温度的关系。结果表明, PZDMA 补强材料的纳米分散相(聚甲基丙烯酸锌)是硫化过程中 ZDMA 发生原位聚合反应生成的; PZDMA 补强材料强度高的主要原因是纳米 PZDMA 分散相与 POE 分子间的物理吸附松弛特性比化学吸附松弛特性好; PZDMA 补强材料的应力-应变特性与炭黑补强 POE 胶料有明显差异, PZDMA 补强材料的常温拉伸强度显著高于、高温拉伸强度低于炭黑补强 POE 胶料。

关键词: 聚甲基丙烯酸锌; 乙烯- α 辛烯共聚物; 原位聚合; 补强; 分散相

中图分类号: TQ334.9; TQ330.1⁺4; Q330.38⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)12-0709-07

目前, 制备有机-无机纳米复合材料的方法主要有两种。一种是直接共混法, 即将纳米粉体直接混入有机基体中获得纳米复合材料。这种方法的主要优点是工艺简单, 可利用现有设备实施, 且粉体的品种十分丰富; 缺点是由于纳米粉体的聚集效应, 较难获得良好的纳米分散相结构。二是原位聚合法, 即复合体系的分散相(基体)或连续相(基体)在复合加工前不存在, 而在复合加工过程中在另外一相存在的条件下生成。这种方法的优点是生成的纳米分散相结构十分均匀; 缺点是工艺条件较苛刻, 难于工业化生产, 且适用的体系也较少。开发工艺简单、分散操作方便的原位聚合复合技术以获得高性能的纳米复合材料, 一直是纳米材料研究人员努力的方向。从 20 世纪 90 年代初开始, 日本就进行了一系列原位聚合纳米聚不饱和羧酸金属盐补强 HNBR 的研究^[1-6], 研制出的纳米聚甲基丙烯酸锌(PZDMA)补强 HNBR 材料的拉伸强度高达 55~60 MPa, 且该材料可以直接用传统的橡胶加工设备制备。

基金项目: 国家自然科学基金项目(05173003); 北京市科技新星计划项目(H010410010112); 国家“九五”攻关(军工)项目(计国防 95-HG-08)

作者简介: 伍社毛(1951-), 男, 广东丽水人, 北京化工大学副教授, 学士, 从事动态硫化热塑性弹性体和聚合物基纳米复合材料的研究。

本课题利用显微镜观察和热分析方法, 研究了原位聚合纳米 PZDMA 补强乙烯- α 辛烯共聚物(POE)(简称 PZDMA 补强材料)的纳米分散相结构的生成历程和补强机理, 并探讨了 PZDMA 补强材料的物理性能。

1 实验

1.1 原材料

POE, 牌号 Engage 8180, 杜邦-陶氏化学公司产品; 甲基丙烯酸锌(ZDMA), 牌号 SR634, 粉末状, 美国沙多玛公司产品; 炭黑 N234, 天津海豚炭黑有限公司产品; 其它原材料均为市售品。

1.2 配方

(1) PZDMA 补强材料配方: POE 100; ZDMA 30; 硫化剂双 25 6。

(2) 炭黑补强 POE 胶料(简称炭黑补强胶料)配方: POE 100; 氧化锌 5; 硬脂酸钙 0.5; 抗氧剂 1010 2; 炭黑 234 60; 硫化剂双 25 6。

1.3 加工工艺

混炼在 $\Phi 154.2$ mm 开炼机上进行, 混炼辊温为 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 。硫化在 15 t 平板硫化机上进行, 硫化条件为 175 $^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 仪器和设备

H-800-1 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品; S-250-II 型扫描电子显微镜(SEM),

英国剑桥公司产品; DSC-2C 和 PARIS-I 型差示扫描量热仪 (DSC) 及 TGS-1 型热失重分析仪 (TG), 气氛为氮气, 美国 PE 公司产品; 60SXB 型傅立叶转换红外光谱仪 (FTIR), 美国尼高力公司产品; Instron-1185 型万能材料实验机, 英国 Instron 公司产品。

1.5 测试

各项性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 PZDMA 补强材料的结构

2.1.1 ZDMA 的微观形态

ZDMA 的 SEM 照片见图 1。从图 1 可以看出, ZDMA 颗粒呈棒状。经测试确定, ZDMA 颗粒的棒长为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$, 棒径为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 即 ZDMA 粉末属微米级尺寸材料。

2.1.2 PZDMA 补强材料的微观结构

(1) 混炼胶

混炼胶切面的 SEM 照片见图 2。从图 2 可以看出, 切面存在大量的孔洞。经测试确定, 这些

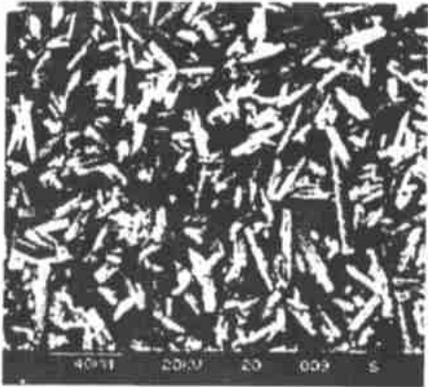


图 1 ZDMA 的 SEM 照片

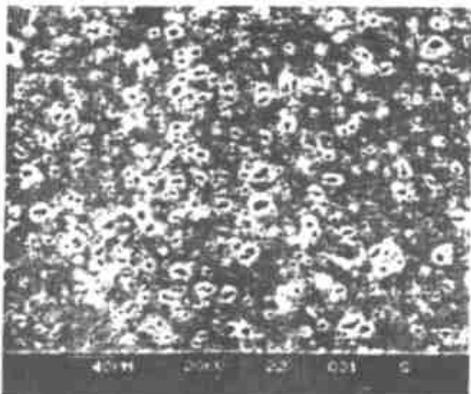


图 2 混炼胶切面的 SEM 照片

孔洞的直径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 其数量级与 ZDMA 原生颗粒的直径数量级相同。

混炼胶切面的 TEM 照片见图 3。从图 3 可以看出, 混炼胶存在大量的孔洞, 分散相结构的尺寸均为微米级。

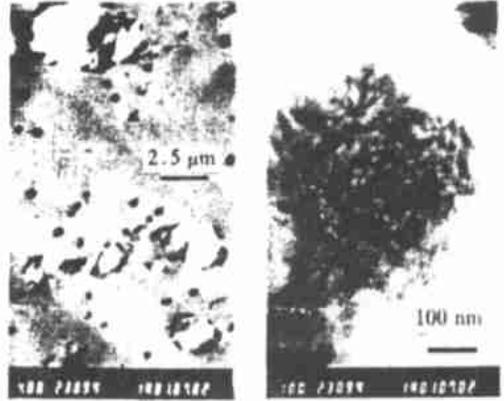


图 3 混炼胶的 TEM 照片

上述分析表明, 混炼并不能有效地减小 ZDMA 颗粒尺寸, 且 ZDMA 粒子与 POE 分子之间的浸润性差, ZDMA 粒子与 POE 弹性体之间的相互作用力很弱, 因而在 SEM 试样制备过程中 ZDMA 粒子大部分脱落, 结果从 SEM 照片上看到大量的孔洞结构且 ZDMA 的粒子数目很少。

(2) 硫化胶

硫化胶的 TEM 照片见图 4。从图 4 可以看出, 放大倍数 (1 万倍) 较小的照片不能清楚显示出分散相结构, 只显示出少量深灰色或黑色分散区域。经测试确定, 这些分散区域的尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ 。放大倍数较大 (10 万倍) 的照片显示出纳米级分散结构。分析认为, ZDMA 的基本分散相结

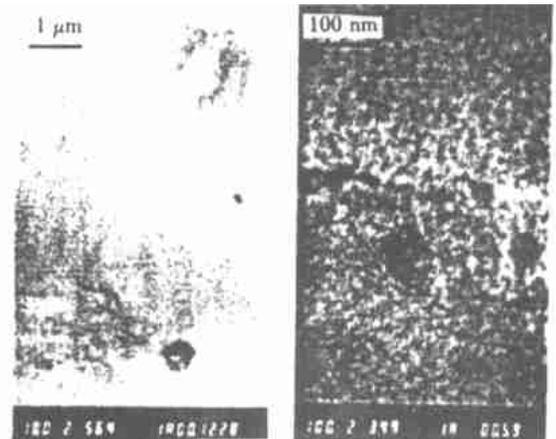


图 4 硫化胶的 TEM 照片

构尺寸为 10 ~ 20 nm, 聚集结构尺寸为几十至上百纳米。对放大倍数小的 TEM 照片的深灰色区域进行放大观察发现, 这些区域的分散相也是纳米分散相, 只是该区域的 ZDMA 粒子分布密度比其它区域大。

综上所述, PZDMA 补强材料的纳米分散相结构是在硫化过程中形成的。

2.2 纳米分散相的生成机理

目前, 对 PZDMA 补强材料中纳米分散相的生成机理主要有两种推测⁴: ①ZDMA 粉体在硫化过程中熔融细化, 当硫化胶冷却后, 细化的颗粒凝固形成稳定的纳米分散相结构。②ZDMA 粉体在与弹性体基体混合后, 部分 ZDMA 以分子形式分散在基体中; 在硫化过程中, 这些分子受自由基引发, 发生原位聚合反应; 随着反应的进行, ZDMA 含量减小, ZDMA 分子在基体中的扩散平衡被破坏, ZDMA 颗粒中的 ZDMA 分子又向基体扩散, 参与原位聚合反应。以上过程反复进行, 使 ZDMA 逐渐以分子的形式扩散到弹性体基体中。原位聚合生成的 PZDMA 与弹性体基体之间的极性差异较大, 因而 PZDMA 与弹性体分相, 形成纳米分散相结构。

2.2.1 ZDMA 的热分析

ZDMA 的 TG 曲线见图 5。从图 5 可以看出, ZDMA 有两个热质量损失过程: 在 100 ~ 300 °C 的范围内, 质量损失约为 20%; 300 ~ 570 °C 范围内, 质量损失约为 40%。

ZDMA 的二次扫描 DSC 曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出, 第 1 次扫描曲线有 2 个热效应峰, 一个是在 371 K (98 °C) 附近的小吸热峰, 另

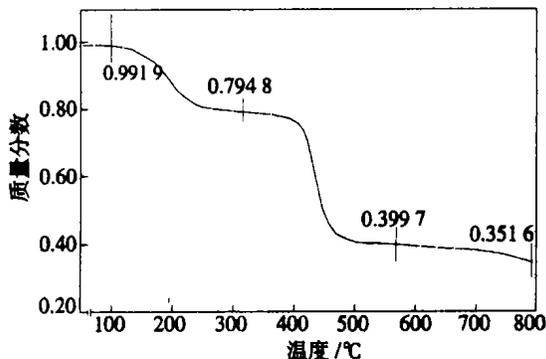


图 5 ZDMA 的 TG 曲线

试样质量为 3.213 mg; 扫描速率为 10 °C·min⁻¹

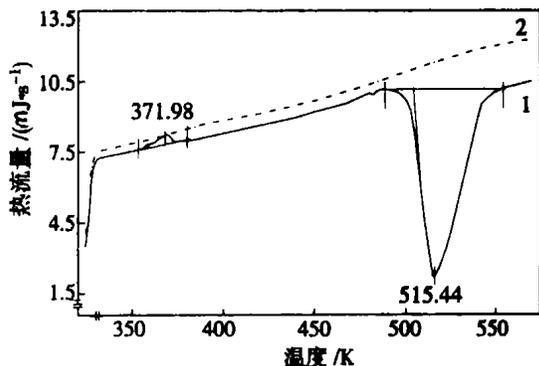


图 6 ZDMA 的二次扫描 DSC 曲线

试样质量为 5.85 mg; 扫描速率为 10 K·min⁻¹。

1—第 1 次扫描曲线; 2—第 2 次扫描曲线

一个是在 515 K (242 °C) 附近的大放热峰; 第 2 次扫描曲线 (测试条件与第 1 次扫描曲线相同) 上则没有热效应峰。这表明, 前面两个热效应峰由不可逆的转变过程引起。因此, 在胶料加工温度范围内不存在 ZDMA 的熔融现象, 从而排除了纳米分散相由 ZDMA 熔融细化形成这一推测。

分析认为, 第 1 次扫描曲线的小吸热峰可能由 ZDMA 分解或小分子物质挥发造成, 而大放热峰可能与部分未结晶的 ZDMA 重结晶有关。

对 TG 和 DSC 曲线分析得出, 在胶料加工温度范围内存在着热质量损失和热转变过程。为探讨这些过程是否会引起 ZDMA 发生化学结构变化, 在 180 °C × 80 min 和氮气气氛条件下对 ZDMA 进行了 FTIR 测试, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, ZDMA 热处理前后的 FTIR 曲线形状基本相同, 两条曲线都存在以下特征: 1 650 cm⁻¹ 附近有 C=C 双键伸缩振动特

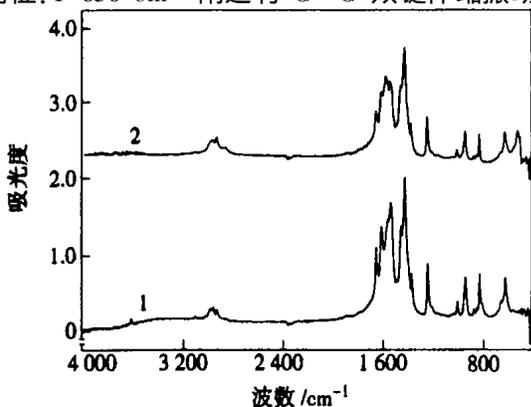


图 7 ZDMA 的 FTIR 曲线

1—热处理前; 2—热处理后 (180 °C × 2 h, 氮气气氛)

征谱带 $\nu_{(C=C)}$; 在 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有羧酸金属盐的羰基伸缩振动强吸收谱带 $\nu_{(C=O)}$; 在 943 和 830 cm^{-1} 附近有 $C=C$ 双键端的 CH_2 基团面外弯曲振动吸收谱带 $\nu_{(C-H)}$ 。这表明, 从 100°C 开始的热转变造成的热质量损失并没有使 ZDMA 化学结构发生显著变化, 因此在研究纳米分散相的生成机理时可以不考虑 ZDMA 发生了化学结构变化。

2.2.2 PZDMA 补强材料的热分析

PZDMA 补强材料在 DSC 测试中的高温扫描过程等同硫化过程。从图 8 可以看出, 混炼胶存在两个热转变过程, 在 45°C 附近的小吸热峰 (F_1) 是 POE 的乙烯单元微晶区的熔融吸热峰, 在 180°C 处的大放热峰 (F_2) 可能是 ZDMA 在自由基引发下发生聚合反应的放热峰, 硫化胶不存在高温放热过程, 但存在熔融吸热峰 (F_3), 且熔融峰的热焓量与混炼胶相同。

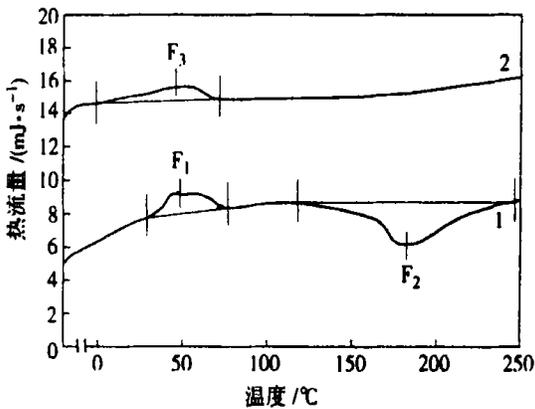


图 8 PZDMA 补强材料的 DSC 曲线

1—混炼胶 2—硫化胶

为进一步确定硫化前后的化学结构变化, 对混炼胶和硫化胶进行 FTIR 测试, 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 混炼胶与硫化胶的 FTIR 曲线的最大差别是硫化胶的 $\nu_{(C=C)}$ 和 $\nu_{(C-H)}$ 显著弱化, 这表征硫化过程中 ZDMA 中的 $C=C$ 双键减少, 这是 ZDMA 单体在硫化过程中发生原位聚合反应最有力的证据。

2.2.3 不同硫化程度的 PZDMA 补强材料微观结构

不同硫化时间的 PZDMA 补强材料的 SEM 照片如图 10 所示。从图 10 可以看出, 随着硫化时间的延长, 胶料中的微米级分散相结构逐

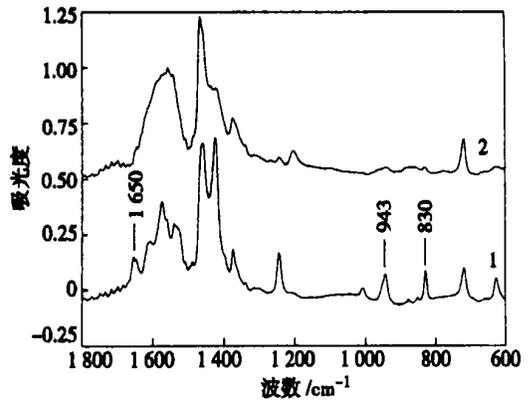


图 9 PZDMA 补强材料的 FTIR 曲线

注同图 8

渐减少, 特别是在 $1 \sim 5 \text{ min}$ 时间段内, 这种相态的转变最为显著。

不同硫化时间的 PZDMA 补强材料的 TEM 照片如图 11 所示。从图 11 可以看出, 随着硫化时间延长, 胶料微米分散相结构减少, 这与 SEM 照片所得结果相同。

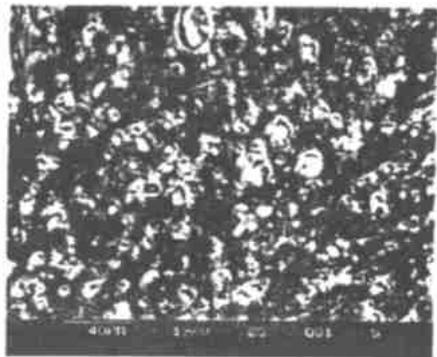
综合上述分析可以得出完整的 ZDMA 纳米分散相结构生成机理。混炼胶中, 由于 ZDMA 与 POE 之间的极性差异, ZDMA 分子在基体中的扩散量极少, ZDMA 主要以微米级尺寸粒子分散在 POE 基体中。硫化初期, 硫化剂双 25 热解产生的自由基在 ZDMA 颗粒表面引发原位聚合反应, 生成结构稳定、能量低的 PZDMA。受原位聚合反应化学驱动力的作用, 分散相表面的 ZDMA 分子克服离子对静电引力对的束缚, 向 POE 基体扩散。这些扩散出的 ZDMA 分子立即被 POE 基体中的自由基引发聚合, 同时也迅速降低了 ZDMA 粒子与其周围 POE 基体之间的极性差异, 促进了 ZDMA 分子向 POE 基体中的扩散。由于 ZDMA 自由基聚合具有反应速度快的特点, 使得以上过程在硫化初期反复进行, 导致 ZDMA 分子迅速扩散到 POE 基体中, 最终形成纳米分散相。

2.3 PZDMA 补强材料的物理性能

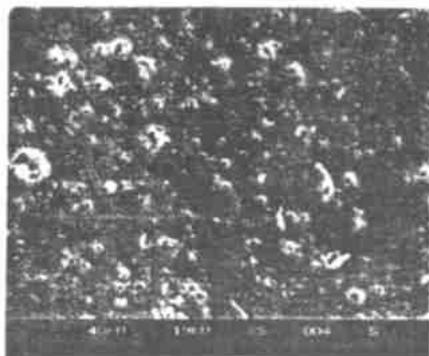
2.3.1 应力-应变特性

PZDMA 补强材料和炭黑补强胶料的应力-应变曲线如图 12 所示。从图 12 可以看出:

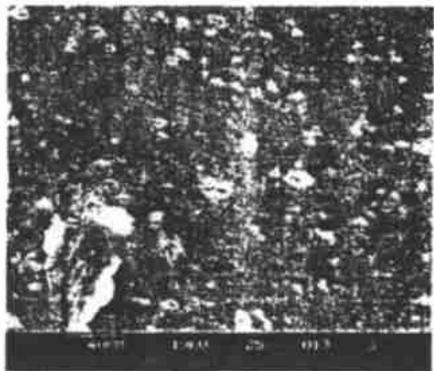
(1) PZDMA 补强材料的应力-应变曲线形状与炭黑补强胶料明显不同, 但它们的应力-应



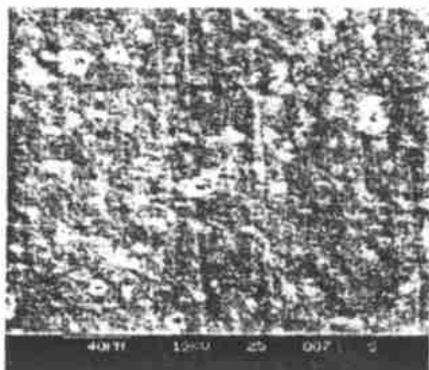
(a) 1 min



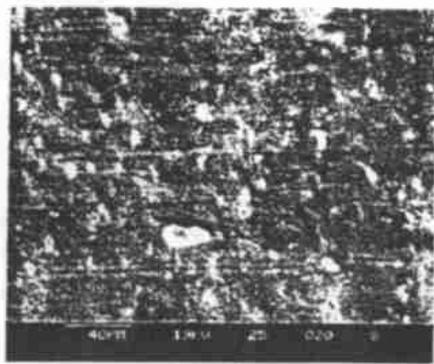
(b) 3 min



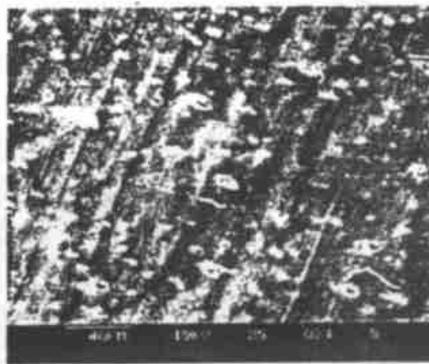
(c) 5 min



(d) 9 min



(e) 15 min



(f) 20 min

图 10 不同硫化时间的 PZDMA 补强材料 SEM 照片

变过程均可以分为 3 个阶段: ①应变(0~15%)初期: 应变增大, 应力大幅度提高; ②应变中期: 应变增大, 应力基本不变; ③应变后期至材料破坏: 应变增大, 应力迅速提高 (POE 分子链发生高度取向), 直到材料发生断裂。

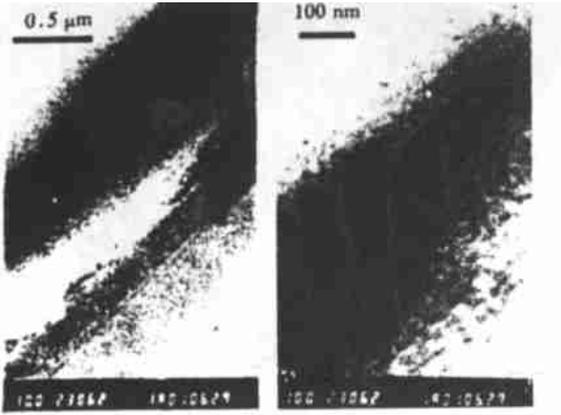
(2) PZDMA 补强材料应变中期的应变范围(15%~300%)比炭黑补强胶料应变中期的应变范围(15%~75%)宽很多。

(3) 在应变后期, PZDMA 补强材料应力随应变增大而提高的幅度大大高于炭黑补强胶料。

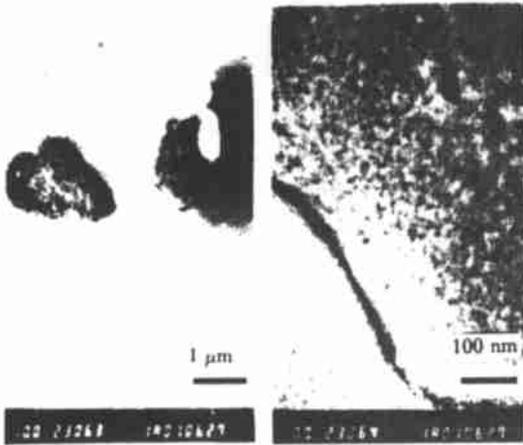
2.3.2 拉伸强度与温度的关系

PZDMA 补强材料与炭黑补强胶料拉伸强度与温度的关系如图 13 所示。从图 13 可以看出:

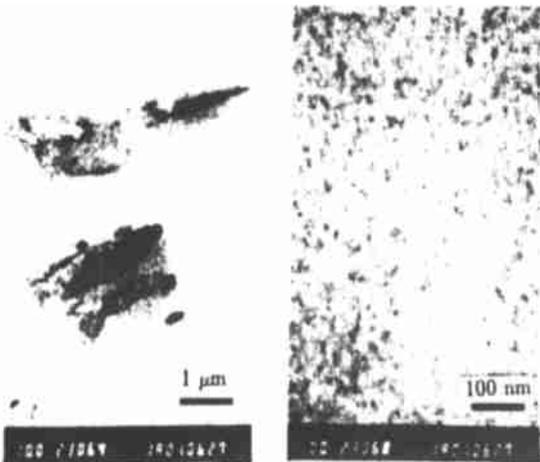
(1) 温度从 30 °C 升至 40 °C, PZDMA 补强材料的拉伸强度迅速减小, 减小幅度几乎达到 10 MPa, 炭黑补强胶料的拉伸强度也有较大幅度减



(a) 1 min



(b) 3 min



(c) 5 min

图 11 不同硫化时间的 PZDMA 补强材料 TEM 照片小, 但减小幅度比 PZDMA 补强材料小。PZDMA 补强 POE 拉伸强度减小的原因主要是 POE 中的聚乙烯微晶区热解。根据拉伸强度减小的幅度, 可以推断炭黑补强胶料的聚乙烯结晶度要小于 PZDMA 补强材料。

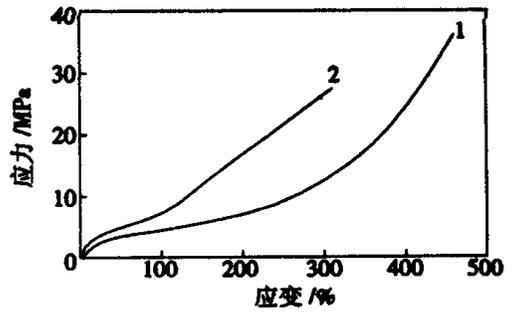


图 12 PZDMA 补强材料和炭黑补强胶料的应力-应变曲线

1—PZDMA 补强材料; 2—炭黑补强胶料

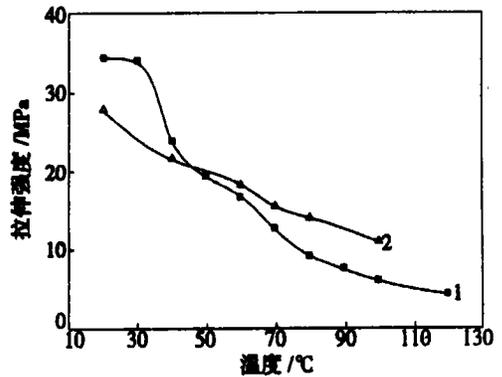


图 13 PZDMA 补强材料和炭黑补强胶料拉伸强度与温度的关系

注同图 12

(2) 温度从 40 °C 升至 80 °C, PZDMA 补强材料的拉伸强度继续以较大幅度减小, 且其值已经比炭黑补强胶料小。

(3) 温度从 80 °C 升至 120 °C, PZDMA 补强材料的拉伸强度减小幅度趋缓, 但拉伸强度已经很低, 不足 5 MPa; 而炭黑补强胶料在 100 °C 时的拉伸强度约为 12 MPa。

ZDMA 对 POE 的补强机理是:

(1) 在 PZDMA 补强材料中存在着大量分布均匀的 PZDMA 纳米粒子, 这些粒子具有极高的比表面积, 对 POE 基体大分子有一定的物理吸附作用, 可以承载应力, 因而在常温条件下可以有效补强基体, 且补强效果明显超过传统活性补强剂。

(2) ZDMA 分子含有不饱和双键, 而 POE 分子主链是饱和的, 在硫化过程中, 自由基引发 ZDMA 原位聚合的反应活性要高于自由基交联 POE 的反应活性, 因而致使 PZDMA 补强材料中 C—C 键的交联密度较小, POE 分子链具有较高

的活动能力。在应力作用下, POE 分子链容易沿应变方向滑移取向; 同时, 纳米补强粒子与基体大分子之间的物理吸附松弛特性比化学结合松弛特性好, 这样既可保证对应力的有效承载和传递, 又不会限制 POE 链段沿应变方向取向。因此, PZDMA 补强材料在较小应变 ($< 300\%$) 条件下应力较小, 而随应变增大应力提高幅度不大; 但在较大的应变条件下, POE 大分子主链发生高度取向, 应力会迅速提高。可以得出, PZDMA 补强材料拉伸强度高的必要条件是扯断伸长率大。

(3) 随着温度升高, PZDMA 纳米粒子与 POE 基体分子之间的物理吸附作用逐渐减弱, 其应力承载和传递作用也同时减弱, 使得材料在较低应变条件下就发生断裂, 而在此应变条件下 POE 分子主链尚未发生高度取向, 因此材料的高温断裂应力非常低。

3 结论

(1) 利用原位聚合法可以制备常温性能优良的 PZDMA 补强材料, 且工艺操作简便, 易于实施。

(2) PZDMA 补强材料的 ZDMA 纳米分散相形成机理是: 硫化反应初期, 大部分 ZDMA 分子扩散到 POE 基体中, 通过自由基聚合引发的原位

聚合, 使 ZDMA 生成 PZDMA, 再进而形成纳米分散相起补强作用。

(3) PZDMA 补强材料常温拉伸强度很高, 但高温拉伸强度较低。

参考文献:

- [1] 齐藤孝臣, 浅田美佐子, 西村浩一, 等. メタアクリル酸亜鉛の重合挙動[J]. 日本ゴム協会誌, 1994, 67(12): 867-872
- [2] 野村显正, 高野仁, 丰田明宣, 等. ポリメタアクリル酸亜鉛増強 HNBR の構造解析[J]. 日本ゴム協会誌, 1993, 66(11): 830-838.
- [3] 西村浩一, 前田明夫. 超微分散技術により超高強度ゴム HNBR/ポリメタアクリル酸亜鉛 ナノコンポジット[J]. ポリファイル, 1998, 35(8): 43-45.
- [4] 池田隆治, 櫻井慎也, 中野健次, 等. HNBR 中メタクリル酸亜鉛/含フッ素モノマーの in situ 共重合[J]. 日本ゴム協会誌, 1996, 69(6): 423-429.
- [5] Takaharu Ikeda, Bunichiro Yamada, Masaki Tsujii, et al. In situ copolymerization behavior of zinc dimethacrylate and 2-(N-ethylperfluoro-octanesulphonamido) ethyl acrylate in hydrogenated nitrile-butadiene rubber during peroxide crosslinking[J]. Polym. Int., 1999, 48(6): 446-454.
- [6] Takaharu Ikeda, Bunichiro Yamada. Simulation of the in situ copolymerization of zinc methacrylate and 2-(N-ethylperfluoro-octanesulphonamido) ethyl acrylate in hydrogenated nitrile rubber[J]. Polym. Int., 1999, 48(5): 367-372

收稿日期: 2002-06-16

In-situ polymerized nano-PZDMA/POE composite

WU She-mao, LU Yong-lai, LIU Li, GU Liang, ZHANG Li-qun

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

Abstract: The development process and reinforcing mechanism of the nano-dispersion phase structure in the in-situ polymerized nano-PZDMA/POE were investigated by micro-scopy and thermogravimetric analysis and the dependence of the stress-strain behavior and tensile strength of PZDMA/POE composite on the temperature was also studied. The results showed that the nano-dispersion phase (PZDMA) was formed by the in-situ polymerization of ZDMA during vulcanization; the higher strength of PZDMA/POE composite was mainly contributed by the physical adsorption relaxation between nano-PZDMA dispersion phase and POE molecule rather than their chemical adsorption relaxation; and the stress-strain curve of PZDMA/POE composite was quite different from that of carbon black/POE compound, i.e. the PZDMA/POE composite gave the much higher tensile strength at the room temperature in contrast to the lower tensile strength at the elevated temperature when compared to carbon black/POE compound.

Keywords: PZDMA; POE; in-situ polymerization; reinforcement; dispersion phase