

研究简报

纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶相互作用的研究

高小铃, 黄 玮, 陈晓军, 许云书, 王和义, 傅依备

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

摘要: 用 Kraus 方程、IR 光谱和交联密度等手段研究了纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶间的相互作用。Kraus 曲线显示纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶之间存在着相互作用; 红外光谱的结果表明纳米二氧化硅与橡胶分子发生了化学反应, 生成了化学键。用平衡溶胀法测定了纳米二氧化硅填充辐射硫化三元乙丙橡胶的交联密度, 发现当填料含量低于 40phr 时, 填充辐射胶的总交联密度随填料用量增加而提高; 继续增加填料含量, 总交联密度不再继续提高; 物理交联密度也呈现出相同的变化趋势。同时, 纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶的相互作用增强, 使得硫化胶的力学性能随着相互作用的加强而得到改善。

关键词: 纳米二氧化硅; 辐射硫化; 三元乙丙橡胶; 相互作用

由于纯硫化橡胶的拉伸强度、模量、耐磨及抗剪切破坏等性能远不能适应需求, 必须加入填料补强才具有使用价值。纳米填料作为一种新型的补强填充剂, 具有较大的相界面面积和独特的量子尺寸效应、表面与界面效应等, 其粒径和结构上的变化使得将其填充到橡胶中会带来良好的补强性能, 可成功地实现橡胶的高性能化^[1~4]。

在前期研究中^[3], 以纳米二氧化硅(SiO_2)等为填料, 用 ^{60}Co γ 射线为辐照源制备了纳米填充型辐射硫化三元乙丙橡胶(EPDM)。研究发现, 加入纳米二氧化硅可以使辐射硫化胶的力学性能有较大的提高, 起到了补强的作用, 而且辐射硫化胶的性能与纳米粒子在胶中的分散状况密切相关。由于粒子的形态直接影响着填料粒子与橡胶基体之间的相互作用, 而相互作用正是填料补强橡胶的关键因素, 因此只有对填料粒子与橡胶基体之间相互作用有深入的研究才能更好的理解填料对橡胶的补强。

橡胶网络分子链与填料粒子之间的相互作用主要来自两方面^[4~6]: 一是在填料表面与高聚物分子之间产生的物理结合, 如范德华力、物理缠结等; 另一方面则是两者之间直接产生的化学吸附作用。本文将从 Kraus 方程、红外光谱分析和交联密度等角度来讨论纳米二氧化硅与三元乙丙橡胶间的相互作用。

1 实验部分

1.1 原材料及试剂

实验所用的主要原材料: EPDM, 牌号 4045, 生胶门尼粘度 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}} = 42 \pm 5$, 日本 Mitsui 公司产; 纳米 SiO_2 , 粒径 10~30nm, 比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$, 德国 Wacker 公司产; 二甲苯, 分析纯, 重庆北碚精细化工厂。

1.2 试样制备

在开放式双辊塑炼机上将 EPDM 和纳米填料混炼均匀。前辊温度为 100°C , 后辊温度为 80°C , 混炼时间约为 30min。用公称合模力 1MN(兆牛顿)的平板硫化机通过平板模具将混炼好的样品热压成约 2mm 厚的薄片, 将制好的样品薄片在空气中用 ^{60}Co γ 射线源辐照至选定剂量硫化制成橡胶片材成品。

1.3 表征与测试

红外光谱(IR)表征: 将未硫化的填充胶与溴化钾混合压片后, 采用 VECTOR-22 型 FTIR 光谱仪进行

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金面上资助项目(20040539);

作者简介: 高小铃(1978-), 女, 四川仁寿人, 硕士, 主要从事放化分析与材料研究。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

测试。

平衡溶胀实验: 选用 0~60phr(组分百分比) 纳米二氧化硅填充的辐射硫化三元乙丙橡胶进行实验。在约 2mm 厚的片材上剪取 1mm×1mm 的正方形试样, 在电子天平上称原始重量。将称好的样品放入 100mL 的二甲苯中进行溶胀, 三天后换一次溶剂, 直至达到溶胀平衡, 取出样品在多层滤纸上静置 20s, 立即放入磨口称量瓶内, 称得样品湿重, 再放入真空烘箱中烘干至恒重。

1.4 交联密度的计算

用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度, 采用如下的公式计算溶胀试样中橡胶相的体积分数 V_r , 用 V_r 代表硫化胶的交联密度^[4] :

$$V_r = \frac{1}{1 + \frac{\rho_r}{\rho_s} \times \left(\frac{m_1}{m_0} - 1 \right) \times \frac{1}{\varphi}}$$

(1)

式中, V_r 为硫化胶达到平衡溶胀时试样中橡胶相的体积分数, φ 为溶胀前硫化胶的橡胶质量分数, ρ_r 为三元乙丙橡胶的密度, ρ_s 为溶剂的密度, m_0 为辐射硫化三元乙丙橡胶的原始质量, m_1 为溶胀胶达到平衡溶胀时的湿重。

2 结果与讨论

2.1 Kraus 方程

力学性能和扫描电镜结果表明^[3], 纳米二氧化硅能补强辐射硫化三元乙丙橡胶是由于纳米填料粒径小, 比表面积大, 粒子表面活性点多, 可能与辐射硫化胶之间存在物理或化学作用。辐射硫化胶与纳米 SiO₂ 填料之间的相互作用除了体现在力学性能和分散形貌上, 还可以用其它实验方法进行表征, 比如 Kraus 曲线。

将 10kGy 吸收剂量下得到的辐射硫化胶试样浸泡在二甲苯中使其达到溶胀平衡, 在假定填料不发生溶胀的前提下, 硫化胶在溶剂中的溶胀程度遵循 Kraus 方程^[4,7] :

$$V_{r0}/V_{rf} = 1 - n\phi/(1 - \phi)$$

(2)

上式中, ϕ 为填料在填充硫化胶中的体积分数, V_{r0} 为橡胶相在未填充硫化胶的溶胀凝胶中的体积分数, V_{rf} 为橡胶相在填充硫化胶的溶胀凝胶中的体积分数, n 为填料与橡胶基体相互作用的特性常数。公式中 V_{r0} 和 V_{rf} 即为平衡溶胀法测定的交联密度。

通过 Kraus 曲线偏离直线 $V_{r0}/V_{rf}=1$ 的程度可以作为衡量填料和橡胶基体之间相互作用力大小的依据^[4], 若曲线向下偏离, 填料与橡胶之间存在作用力, 而且偏离程度越大, 作用力越强; 若曲线向上偏离, 说明填料与橡胶基体间作用力很小或没有作用力。

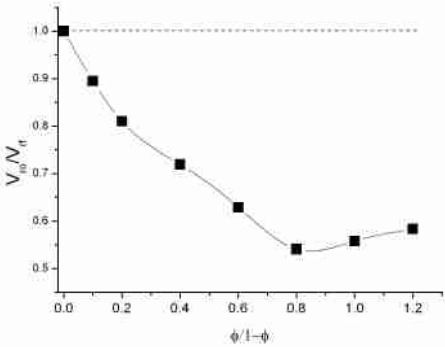


图 1 不同含量纳米 SiO₂ 填充辐射硫化三元乙丙橡胶的 Kraus 曲线

Figure 1 Kraus curve of different concentration of nano-SiO₂ filled radiation vulcanized EPDM

图 1 为辐射硫化胶的 V_{r0}/V_{rf} 与纳米二氧化硅填充量 $\phi/(1-\phi)$ 的 Kraus 曲线。从图可见, 所得的 Kraus

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

曲线向下偏离($n > 0$), 说明纳米二氧化硅填料与三元乙丙橡胶之间存在一定的相互作用力, V_{i0}/V_{if} 的值随纳米二氧化硅含量的增加而减小, 表明辐射硫化胶偏离直线 $V_{i0}/V_{if} = 1$ 的程度变大, 说明纳米二氧化硅和橡胶之间的相互作用力越大, 辐射硫化胶的力学性能也就越好。当填料的填充量达到 40phr 时, V_{i0}/V_{if} 的值达到最大, 说明当纳米 SiO_2 含量达到一定量时, 填料与橡胶之间的相互作用也达到最大值, 因此 V_{i0}/V_{if} 值不再增加。

2.2 红外光谱(IR)谱图分析

Kraus 曲线表明纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶之间存在着相互作用。为了进一步探讨纳米二氧化硅与三元乙丙橡胶之间的相互作用本质, 采用红外光谱分析未经辐射硫化的纳米二氧化硅填充胶, 并与未硫化的无填料三元乙丙橡胶和纳米二氧化硅做对比。

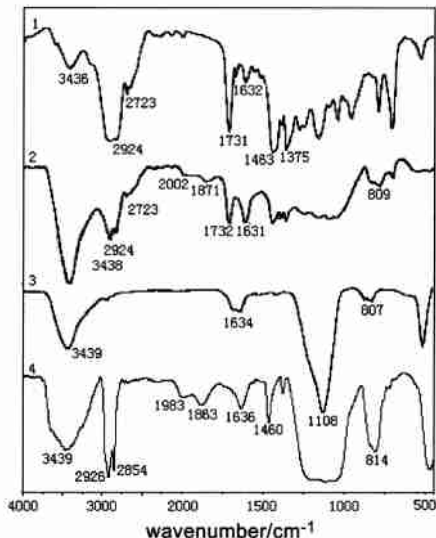


图 2 未硫化三元乙丙橡胶和纳米二氧化硅的 IR 谱图

Figure 2 IR graphs of unvulcanized EPDM and nano- SiO_2

1—EPDM, 2—EPDM- SiO_2 , 3— SiO_2 , 4— SiO_2 -2

图 2 为未硫化三元乙丙橡胶和纳米二氧化硅的红外谱图, 其中曲线 1 为无填料三元乙丙橡胶, 2 为 40phr 纳米二氧化硅填充三元乙丙橡胶, 3 为纳米二氧化硅, 4 为 40phr 纳米二氧化硅填充胶浸泡在四氢呋喃中足够长时间后, 脱去溶剂后所得粉末。从图上可知, 无填料 EPDM (见曲线 1) 在 2924cm^{-1} 附近有强的吸收峰, 该峰为乙丙橡胶侧链上不饱和烃基的伸缩振动引起的, 在 1463cm^{-1} 和 1375cm^{-1} 处出现的强吸收峰是 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动, 1731cm^{-1} 吸收峰是橡胶表面处理剂脂肪酸酯中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。纳米二氧化硅在 3439cm^{-1} 和 1634cm^{-1} 附近有吸收峰, 表明样品表面含有吸附在单硅醇基上水中的羟基, 即二氧化硅表面含单硅醇基, 该基团的活性很大, 具有较强的化学吸附活性。当 40phr 的纳米二氧化硅加入三元乙丙橡胶中后(见曲线 2), 在 1871cm^{-1} 附近出现一明显的吸收峰, 这一特征峰在 EPDM 和纯的纳米二氧化硅中均没有, 说明纳米二氧化硅与橡胶分子发生了反应, 生成了化学键, 这是三元乙丙橡胶表面处理剂中的 $\text{C}=\text{O}$ 与纳米二氧化硅表面的单硅醇基发生化学吸附反应而引起的, 这使得填料与基体间的界面相互作用增强, 有利于填料粒子的补强。曲线 4 在 2926cm^{-1} 、 2854cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 出现三元乙丙橡胶的特征吸收峰, 且在 1863cm^{-1} 仍有明显的吸收峰, 可见纳米二氧化硅填充胶在四氢呋喃中浸泡足够长的时间后, 仍然有相当数量的乙丙橡胶未能被良溶剂溶掉, 说明纳米二氧化硅与三元乙丙橡胶之间的相互作用较强, 这种相互作用即使在乙丙橡胶的良溶剂中也不易被破坏。

2.3 交联密度

从 Kraus 曲线和 IR 光谱结果可知, 纳米二氧化硅与三元乙丙橡胶之间存在着较强的相互作用。为了进一步分析填料与橡胶基体间的相互作用本质, 分别测定了硫化胶在二甲苯和氨气气氛下二甲苯中达到

溶胀平衡时的交联密度, 通过分析物理交联密度、化学交联密度及其比率来分析纳米二氧化硅与辐射硫化胶的相互作用^[8~10]。

采用平衡溶胀法分析 10kGy 吸收剂量下不同含量纳米 SiO₂ 填充硫化胶体系, 并用公式 (2) 计算出辐射硫化胶的 V_r , 由 Flory 关于橡胶弹性统计理论的推导公式^[9] 可知, V_r 与橡胶的交联密度成正比关系, 因此用 V_r 代表硫化胶的交联密度 x , 测试结果列于表 1。

表 1 不同含量纳米 SiO₂ 填充辐射硫化 EPDM 的交联密度
Table 1 The cross-linking density of different content nano SiO₂ filled radiation-vulcanized EPDM

SiO ₂ content (phr)	x	x_1	x_1/x (%)	x_2	x_2/x (%)
0	0.163	0.161	98.7	0.002	1.3
10	0.203	0.196	96.5	0.007	3.5
20	0.227	0.212	93.5	0.015	6.5
30	0.259	0.242	93.5	0.017	6.5
40	0.302	0.274	90.9	0.027	9.1
50	0.290	0.263	90.5	0.028	9.5
60	0.280	0.253	90.3	0.027	9.7

表中 x 代表辐射硫化乙丙橡胶在二甲苯中达到平衡溶胀时测得的表观交联密度, x_1 表示辐射硫化胶在二甲苯—氨气气氛下到达平衡溶胀时测得的表观交联密度, x_2 为 $(x-x_1)$ 差值。 x 即为填充胶的总交联密度, x_1 代表了化学交联密度, 它包括橡胶分子链的交联、死缠结以及纳米二氧化硅和乙丙橡胶分子之间可能存在的化学交联, 而 x_2 代表了二氧化硅与乙丙橡胶之间的氢键和其他的物理相互作用。同时表中也分别列出了化学交联密度和物理交联密度占硫化胶总密度的比率 x_1/x 、 x_2/x 。

上表的数据显示随着填料含量的增加, 三种交联密度的变化趋势分为两个阶段: 当填料含量低于 40phr 时, 填充胶的总交联密度 (x) 增加, 在填料含量为 40phr 时达到最大, 继续增加填料含量, 总交联密度变化不大; 而化学交联密度 (x_1) 和物理交联密度 (x_2) 也呈现出相同的变化趋势。

考察化学交联密度和物理交联密度占硫化胶总密度的比率可知, 其化学交联密度比率 (x_1/x) 随着填料的增加而降低, 而物理交联密度比率 (x_2/x) 则随填料的增加而增加。物理交联密度的增加则说明纳米二氧化硅与辐射硫化乙丙橡胶之间既存在着一定的相对于“化学交联”较弱的相互作用, 如物理吸附等作用, 并且随着含量的增加物理吸附作用所占比例明显增加。可见在纳米二氧化硅在乙丙橡胶基体内既存在化学作用也存在物理作用, 并主要以物理吸附作用为主。

相关的力学性能数据表明^[3], 纳米二氧化硅在用量为 40phr 时, 辐射硫化乙丙橡胶的补强效果最好。将交联密度与力学性能结合起来分析, 填充硫化胶的总交联密度越高, 其力学性能越好, 说明力学性能与硫化胶的总交联密度密切相关, 也表明纳米二氧化硅与乙丙橡胶之间的相互作用 (包括物理结合和化学作用) 越强, 辐射硫化胶的力学性能越好。

3 结论

- (1) Kraus 曲线表明纳米二氧化硅与乙丙橡胶间存在着相互作用, 并在纳米 SiO₂ 含量为 40phr 时达到最大;
- (2) 红外分析结果显示纳米二氧化硅表面处理剂的羟基与三元乙丙橡胶表面处理剂的羰基发生了化学吸附反应, 其作用较强, 即使在乙丙橡胶的良溶剂中也不易被破坏;
- (3) 用平衡溶胀法考察辐射硫化胶的交联密度, 数据显示纳米二氧化硅与乙丙橡胶基体间既存在化学作用也存在物理作用, 并主要以物理吸附作用为主;
- (4) 纳米二氧化硅与乙丙橡胶之间的相互作用 (包括物理结合和化学作用) 越强, 辐射硫化胶的力学性能越好。

- [36] Arvanitoyannis I S. J Macromol Sci-Pol R, 1999, 39(2): 205~271
- [37] Coffin D R, Fishman M L. USP 5451673, 1995—09—19.
- [38] Coffin D R, Fishman M L. J Appl Polym Sci, 1994, 54(9): 1311~1320.
- [39] Averous L. J Macromol Sci, Part C-Polym R, 2004, C44(3): 231~274
- [40] 马晓飞, 于九皋. 高分子通报, 2003, 2: 15~22
- [41] 张钦, 赵裕荣. 化工新型材料, 1999, 27(6): 3~8
- [42] Bastioli C. Polym Degrad Stabli, 1998, 59(1-3): 263—272.
- [43] 张捷, 于九皋. 中国塑料, 1995, 9(6): 17~24.
- [44] Averous L, Fringant C. Polym Degrad Stabli, 2001, 41(5): 727~734.
- [45] Kalambur S, Rizvi S S H. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 1072~1082
- [46] Vargha V, Truter P. Eur Polym J, 5, 41: 715~726

Preparation, Properties and Application of Thermoplasticized Starch (TPS)

YANG Jin-hui, YU Jiu-gao, MA Xiao-fei

(School of Science, Tianjin University 300072, China)

Abstract: Starch, a natural material, has caught the worldwide attention because of its biodegradability, reproducibility and low cost. In this paper the development of TPS in recent years is reviewed, and the preparation, mechanical properties and application of TPS are mainly discussed.

Key words: TPS; Biodegradable materials; Preparation; Properties; Application

(上接第 39 页)

参考文献:

- [1] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71~77.
- [2] Usuki A, Tukigase A, Kato M. Polym, 2002, 43: 2185~2189.
- [3] 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 化工新型材料, 2006, 34(1): 57~60.
- [4] 彭娅, 傅强. 纳米碳酸钙填充室温硫化硅橡胶性能及其补强机理的研究. 成都: 四川大学, 2004.
- [5] Bagir S, Kathab A A, Nazockdast H. J Appl Polym Sci, 2004, 92(3): 2000~2007.
- [6] Choi S S, Nah C, Jo B W. Polym Inter, 2003, 52(8): 1382~1389.
- [7] 唐孝先. 世界橡胶工业, 2004, 31(3): 5~10.
- [8] 唐讼超, 陆冲, 李学岱, 等. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 289~292.
- [9] 许云书. 二元乙丙共聚物的辐射交联. 绵阳: 中国工程物理研究院, 1990.
- [10] 胡东红, 吴季怀, 沈振. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19(4): 375~379.

Interaction Between Nano-SiO₂ and Radiation-vulcanized EPDM

GAO Xiao-ling, HUANG Wei, CHEN Xiao-jun, WANG He-yi, XU Yun-shu, FU Yi-bei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyan 621900, China)

Abstract: The interaction between nano-SiO₂ and radiation-vulcanized EPDM rubber has been characterized by Kraus equation, IR and crosslinking density. Kraus curve shows that there was interaction between the filler and EPDM rubber. IR results exhibit that the interactions between the filler and EPDM rubber are chemical adsorption, which is difficult to be destroyed in tetrahydrofuran. The crosslinking density obtained by swelling to balance indicates that there is physical and chemical adsorptions, and the interaction may be mainly composed of physical adsorption.

Key words: Nano-SiO₂; EPDM; Radiation vulcanization; Interaction