

SiO₂/EPDM 复合材料微观形态与动态力学性能的关系

林 桂 钱燕超 吴友平 田 明 刘 力 张立群*

(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)

摘 要: 利用 DMTA 方法研究了分散剂、硅烷偶联剂以及二者并用对二氧化硅增强乙丙橡胶复合材料动态力学性能的影响,采用扫描电镜和橡胶加工分析仪测试了填料在橡胶基体中的分散和填料在基体中形成的填料网络结构,利用结合胶测试研究了复合材料中填料-橡胶之间的相互作用程度。实验结果表明:按照空白样和采用分散剂、硅烷偶联剂、分散剂+硅烷偶联剂对 SiO₂ 进行表面处理,填料在橡胶基体中的分散程度提高,填料-填料的相互作用逐渐弱化,填料网络结构逐渐减弱,橡胶复合材料在低应变下的储能模量逐渐降低,抗滚动阻力性能逐渐提高。同时,结合胶含量逐渐提高,玻璃化转变峰逐渐变宽,复合材料的抗湿滑性能逐步提高。分散剂与硅烷偶联剂并用改性二氧化硅对橡胶复合材料性能提高有协同作用。

关键词: 分散剂;硅烷偶联剂;二氧化硅;动态力学性能;填料-填料相互作用;填料-橡胶相互作用;结合胶

中图分类号: TQ334.4

二氧化硅具有可大幅度降低胎面滚动阻力又保持较好的牵引性能、耐久性、胎面耐磨性等特性,被看作第二大类填料广泛应用于轮胎工业中^[1-4]。然而,沉淀法二氧化硅属于纳米填料,其颗粒微细(原生粒子尺寸 20~50 nm),表面富含硅羟基等极性高的基团,表面能高,自身团聚性很强。未经表面处理的二氧化硅往往以絮凝体的形态存在于橡胶基体中,不能充分发挥对橡胶的增强作用。

S. S. Choi 等^[2-3]采用添加聚氯丁二烯、丙烯酸-丁二烯共聚物等极性橡胶于二氧化硅/天然橡胶/丁苯橡胶体系中以提高二氧化硅的分散。发现橡胶极性越高,提高分散的效果越明显。宁凯军等^[4]采用丁腈橡胶改善了天然橡胶/顺丁橡胶体系中的分散性,提高了结合胶,从而改善了抗湿滑性和滚动阻力等动态性能。硅烷偶联剂通过化学改性可以有效地提高二氧化硅表面和聚合物之间的相互作用,从而削弱了填料-填料之间的相互作用^[1]。当前,分散剂应用也开始逐步引起人们的重视^[5]。直接添加少量的分散剂是一种改善二氧化硅在橡胶中分散的方便且有效方法^[6]。然而,限于分散剂分子的结构特

征,又不能有效增强纳米二氧化硅与橡胶之间的化学结合。因此提出利用分散剂提高填料分散,同时利用硅烷偶联剂提高填料与聚合物间的相互作用来提高聚合物复合材料的性能。分散剂及其与硅烷偶联剂并用改性对橡胶复合材料的动态力学性能影响的研究尚未见报导。

本文研究了脂肪类分散剂和硅烷偶联剂并用对二氧化硅增强橡胶复合材料动态力学性能的影响,考察了二氧化硅在橡胶中的分散、填料-填料相互作用、填料-橡胶相互作用,分析了填料分散性与复合材料动态性能间的相互关系,期望对具有高抗湿滑性、低滚动阻力的绿色轮胎等制品的生产有所裨益。

1 实验部分

1.1 原材料

乙丙橡胶(EPDM),牌号 EP33,日本 JSR 株式会社出品;纳米二氧化硅粉体(nano-SiO₂) Ultrasil-VN3,日本 Degussa AG, Aerosil & Silanes Produktion AS-FA-PS 出品, BET 表面积 145~180 m²/g;分散剂, B-52, 青岛昂记橡塑科技有限公司;硅烷偶联剂 TESPT, 南京曙光化工总厂 KH-845;氧化锌、硬脂酸、促进剂、交联剂等均为市售产品。

1.2 基本配方

按橡胶质量 100 g 计:EPDM 100 g, 氧化锌 5 g, 硬脂酸 1 g, 促进剂 TMTD 2 g, 促进剂 CZ 2 g, 促进剂 DTDM 2 g, 硫磺 1.0 g, 防老剂 RD 1 g, 二氧化硅

收稿日期: 2004-02-17

基金项目: 教育部博士基金课题(0020020010004);北京市自然科学基金重点课题(2031001)

第一作者: 男, 1977 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: linguicolin @sohu.com

50 g, 分散剂变量, 硅烷偶联剂变量。其中试剂 A 中不含改性剂; 试样 B 含分散剂 B52 2 g; 试样 C 含 TESPT 5 g; 试样 D 含分散剂 B52 2 g 及 TESTP 5 g。

1.3 加工工艺

常温下在开炼机上将分散剂或硅烷偶联剂与橡胶混合均匀, 再加入白炭黑、防老剂混匀, 混炼温度 $30 \sim 50$ 。而后在高温热辊 (150 ± 2) 下混合热处理 10 min, 冷却后再在常温开炼机上加入其它配合剂, 混匀, 由 P3555B2 盘式硫化测试仪 (北京环峰化工机械制造厂) 确定混炼胶的硫化特性, 在 160 下硫化成型。

1.4 测试方法及仪器

A 动态热机械性能 (DMTA) 测试: PE7 型动态粘弹测试仪, 美国 PE 公司制造。为降低正弦应变产生的影响, 采用低应变下拉伸模式温度扫描。频率为 10 Hz, 应变 0.01 %, 温度范围为 -100 到 100 , 升温速度 $3^\circ/\text{min}$ 。

B 填料在橡胶中分散形态和破裂断裂源观测: 使用扫描电子显微镜 (SEM) (S-250 型 SEM, 英

国剑桥公司制造) 观察胶料的拉伸断面和切割断面, 观测白炭黑聚集体的分散和分布形态结构以及白炭黑聚集体与橡胶之间的粘合情况。

C 橡胶基体中填料-填料相互作用测试: 橡胶加工分析仪 (RPA 2000, Alpha Technology Inc 公司), 测试条件: 温度 60 , 频率 1 Hz, 硫化胶的应变扫描在 $0.28\% \sim 100\%$ 下测定得动态储能模量和力学滞后角。取低应变下的储能模量 G' 值为填料在橡胶中的分散指数。

D 结合胶测试: 取 0.5 g 混炼胶剪成细块放于 0.025 mm (600 目) 的钢网内浸泡于甲苯中 72 h, 每 24 h 换一次溶剂, 而后在真空干燥箱中干燥 12 h 以上, 称质量。计算结合胶含量。

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能

图 1 为四种配合体系硫化胶的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、力学损耗 $\tan \delta$ 随测试温度的变化规律。

从图 1 中可以看出, 与未表面处理 SiO_2 填充体

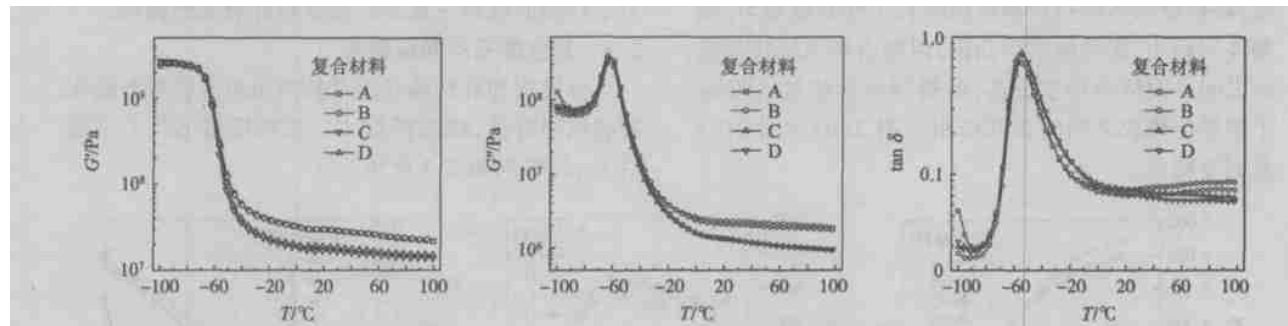


图 1 分散剂和硅烷偶联剂并用改性二氧化硅增强橡胶复合材料的动态机械性能对温度依赖性

Fig. 1 Plot of the dynamic mechanical properties versus temperature of silica-filled EPDM compounds modified by the dispersant together with silane coupling agent

系比较, 在低于力学滞后峰值 (T_g) 的温区, 分散剂和硅烷偶联剂以及二者的配合使用对动态性能基本没有影响。在 T_g 时, 偶联剂或者偶联剂/分散剂并用体系的 $\tan \delta$ 有所增加。但在高于力学滞后峰值温区, 改性剂的加入使体系储能模量 G' 和损耗模量 G'' 下降, 其影响顺序是空白样 < 分散剂 < 偶联剂 < 分散剂 + 偶联剂; 同时, 力学滞后峰逐渐变宽, 即在力学滞后峰值和 0 之间温区, 同一温度下的力学滞后值逐渐增大, 表面改性剂的影响顺序同上。在高于 20 的高弹态, 力学滞后值却表现出逐渐下降的趋势, 硅烷与分散剂并用体系的 $\tan \delta$ 值最低, 未表面处理填充体系的 $\tan \delta$ 值最高。

大量研究结果表明^[7], 弹性体复合材料在 T_g 值的 $\tan \delta$ 表征材料的耐磨性, 在 0 或 -20 下的 $\tan \delta_1$ 值表征抗湿滑性, 而在 60 下的 $\tan \delta_2$ 值表征生热性能。

以上结果表明, 采用不同方法对 SiO_2 进行表面处理, 均可改善硫化胶的抗湿滑性能, 同时也提高了其抗滚动阻力和材料耐磨性, 改性效果为分散剂 + 偶联剂 > 偶联剂 > 分散剂。这对设计含二氧化硅的绿色轮胎工业具有非常重要的意义。

2.2 复合体系的微观形态

四种复合体系的拉伸断裂面 SEM 照片如图 2。

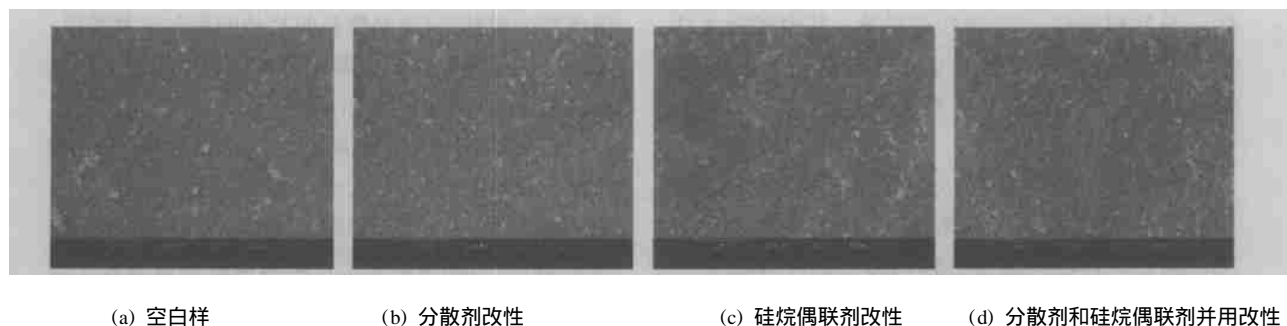


图 2 分散剂和硅烷偶联剂改性的二氧化硅增强橡胶复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM of silica agglomerations in silica-filled EPDM compounds modified by the dispersant and silane coupling agent

图 2(a) 可以发现,虽然二氧化硅聚集体结构较为均匀的分散于橡胶基体中,但仍然存在许多二次聚集结构,拉伸断裂后的填料颗粒表面凸出,说明填料聚集体与橡胶之间相互作用不强。图 2(b)与图 2(a)相比较,可以发现橡胶基体中大颗粒白炭黑填料明显减少,颗粒小且分布均匀,但仍然出现填料颗粒凸出现象,说明分散剂提高了填料的分散但没有提高填料聚集体与橡胶之间相互作用,对加强固定橡胶分子链的活动能力的作用不大。图 2(c)可以发现,在橡胶基体中白炭黑填料颗粒小且分散均匀,聚集体间距小,聚集体很少凸出,说明白炭黑填料与橡胶之间界面结合程度提高,硅烷偶联剂的加入提高了填料与橡胶之间的相互作用。图 2(d)与图 2(c)差别不明显。

研究表明在玻璃态下,橡胶自身的模量很高,与范德华力形成的填料网络结构的模量相当。复合材料的模量与填料形成的网络结构关系不大。高弹态下,复合材料的储能模量与填料在基体中形成的二次聚集密切相关^[8]。分散剂和硅烷偶联剂等表面活性剂提高了二氧化硅在橡胶体系中的分散,降低了填料-填料相互作用,因而高弹态下复合体系中动态储能模量 G' 和损耗模量 G'' 降低,同时损耗因子 $\tan \delta$ 也降低(如图 1)。这表明了复合材料的动态力学性能的改善主要原因是填料分散度的提高。

2.3 复合体系的网络结构

分散剂和硅烷偶联剂及其共用对复合材料硫化胶的粘弹特性(储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、力学滞后 $\tan \delta$)影响如图 3 所示。

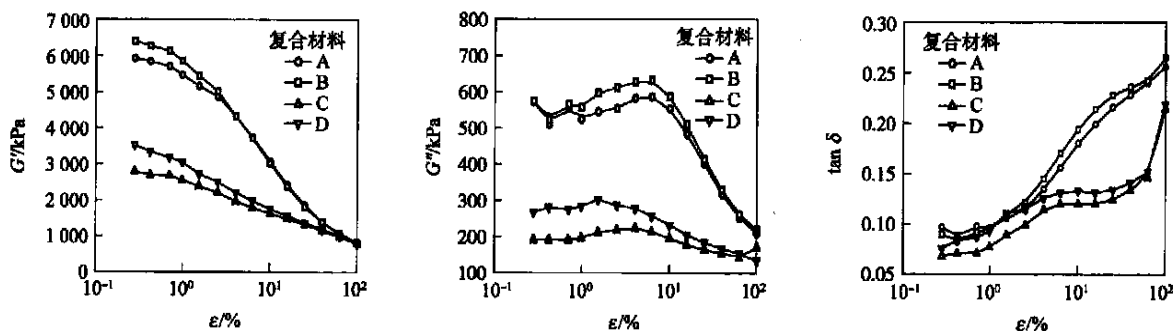


图 3 分散剂和硅烷偶联剂改性对二氧化硅增强 EPDM 复合材料中填料网络结构的影响

Fig. 3 Effect of the dispersant and TESPT on the viscoelastic characteristics of silica-filled EPDM composites

Payne^[9]早期研究认为:填料超过一定用量后在橡胶基体中形成填料-填料相互作用网络结构,对复合体系具有显著的增强作用。当复合材料承受应变时,网络结构发生变形;达到一定形变值时,网络结构被破坏,模量骤减,此现象被称为 Payne 效应。该效应与填料在橡胶基体中所形成的填料网络结构强度直接相关。低应变下储能模量 G_0 和高应变下储能模量 G 的差值与填料网络结构的强度有一定的量化关系。由于填料网络结构与填料分散有一定的

相关性,故一些研究人员提出利用此原理来表征纳米粉体的分散状态^[10-11]。

从图 3 可以看出,复合体系硫化胶的储能模量随着应变的增加显著降低,表现出明显的 Payne 效应。在硫化胶中,填料-填料之间相互作用形成的填料网络结构的强弱顺序为:空白样 < 分散剂 < 偶联剂 < 分散剂 + 偶联剂。文献^[12]表明:分散剂在使用量达到 2 g(按橡胶质量 100 g 计,下同)时分散程度已经很好,过多的分散剂并不能进一步提高填料

分散。采用硅烷偶联剂也可有效改善填料与橡胶之间的浸润,同时还能使填料与橡胶之间的相互作用转化为化学结合,采用量达到 5 g 时效果最佳,过多的硅烷偶联剂也只会充当交联剂的作用,并不能进一步提高填料在橡胶基体中的分散。图 3 表明:采用硅烷偶联剂和分散剂并用改性二氧化硅在橡胶基体中的分散具有叠加的效果。

硫化胶在低应变下的动态粘弹特性结果表明,储能模量 G' 和损耗模量 G'' 以及力学滞后 $\tan \delta$ 与 DMTA 测试相当一致,即按照空白、分散剂、偶联剂、分散剂 + 偶联剂并用的顺序,复合材料的 G' 和 G'' 以及 $\tan \delta$ 逐步降低。这进一步证明了分散剂对改善二氧化硅的分散和加强界面作用的能力不如硅烷偶联剂,但如果将其与硅烷偶联剂并用,效果更好。在大应变时,硫化胶的动态模量趋于一致,表明填料-填料之间相互作用被破坏,体系内存的弹性网络结构消失。与此同时,硫化胶 $\tan \delta$ 逐渐上升,表明内耗随应变增加而加大。但使用硅烷偶联剂和采用硅烷偶联剂/分散剂并用体系,复合材料的损耗上升在一定范围内很慢,这是由于这种体系网络程度不高,填料-橡胶界面结合作用较弱所致。

2.4 复合体系中聚合物与填料作用(结合胶)

结合胶可以用来表征体系内填料及其网络结构对橡胶分子的作用程度,进一步测定分散剂和硅烷偶联剂对白炭黑增强 EPDM 复合体系结构与性能的影响,测定了四个复合体系未硫化胶的结合胶含量,结果如表 1。

表 1 分散剂和硅烷偶联剂改性对二氧化硅增强 EPDM 复合材料结合胶含量的影响

Table 1 Effect of the dispersant and silane on the bound rubber of silica-filled EPDM composite

	A	B	C	D
w(BR) / %	30	35	37.5	42

从表 1 中可以看出,结合胶含量的顺序是:无配合剂 < 分散剂 < 硅烷偶联剂 < 分散剂 + 硅烷偶联剂。分散剂和硅烷偶联剂都提高了填料与橡胶之间的相互作用。Leblanc^[12]将包覆于填料颗粒周围的聚合物高分子链划分为:紧结合的橡胶层、松结合橡胶层、可抽出的橡胶层以及相连的高分子链。将混炼胶用溶解性较好的溶剂抽提后剩余的橡胶部分就是橡胶分子链与填料之间强吸附作用的结果。因此,在给定的填料-聚合物体系中,结合胶含量的高

低是填料与聚合物之间作用强弱最直接的反映,虽然结合胶的形成过程是填料与聚合物高分子链之间相互浸润的动力学过程^[13],长时间剪切场混合和足够长时间停放减少了工艺因素对结合胶含量测定的影响。由于纳米填料会通过范德华力或氢键结合形成二次聚集结构(即填料网络结构)而包含有部分橡胶,并使其不能被溶剂抽出,故实际测试的结合胶中包含填料表面强吸附成分和被填料二次结构包围的非流动胶,如图 4^[14]。因此,可以认为结合胶与填料-橡胶之间相互作用界面(含界面面积和二者之间的物理和化学作用)及填料-填料相互作用形成的二次网络结构(即填料的分散程度)相关。

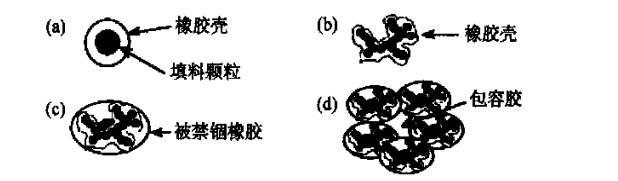


图 4 填料与橡胶之间相互作用形成结合胶的模型
Fig. 4 Models of rubber excluded from rubber matrix

从以上讨论可知,分散剂和硅烷偶联剂有效提高了填料在橡胶基体中的分散性,其结果一方面释放出部分被填料二次聚集结构包围的非流动胶,使得结合胶含量减少;另一方面又有效地提高了填料-橡胶界面相互作用,增进了填料-橡胶之间的浸润。偶联剂还能有效提高填料-橡胶之间的化学作用,提高结合胶的含量。因此,所得结合胶含量是以上两个因素共同作用的结果。从实验结果看,后一因素的影响程度更高一些。

从机理上分析,可以认为分散剂提高了填料颗粒与橡胶高分子链的物理接触面积导致结合胶含量增加,硅烷偶联剂则主要是与白炭黑表面的羟基化学结合,使填料表面有机化以提高填料表面与橡胶高分子间的缠结来提高结合胶的含量。分散剂和硅烷偶联剂并用则是综合了二者提高填料与橡胶之间相互作用的途径,更进一步提高结合胶含量。

结合胶的特征为其链段被部分的固定、链段活动的自由空间小、流动性相对低,松弛过程长,结合胶的存在使橡胶复合材料中高分子链段运动的分散性大。Julien 等^[15]认为,在填料表面与橡胶基体之间存在一不同于橡胶基体的过渡层,对复合材料动态力学性能的影响主要表现在 T_g 峰变宽。结合胶含量越高,相当于在填料表面形成的壳层越厚, T_g 峰变得越宽。本论文结合胶测试结果同 DMTA 结

果也相当一致。可以认为,填料-橡胶之间相互作用的增强提高了复合材料硫化胶的抗湿滑性能。

3 结论

动态力学热分析结果表明:在 T_g 之前, SiO_2 的表面处理对复合材料的动态力学性能影响不大;高于 T_g 后,按照空白样、分散剂、硅烷偶联剂、分散剂 + 硅烷偶联剂的顺序;复合材料中填料的分散性逐渐提高,填料-填料相互作用程度弱化,填料网络结构弱化,抗滚动阻力性能提高。复合体系结合胶含量提高,即填料-橡胶相互作用加强,抗湿滑性能提高。复合材料的力学滞后峰逐渐变宽,抗湿滑性能逐步提高,滚动阻力降低。硅烷偶联剂与分散剂并用改性二氧化硅,复合材料的动态力学性能较单用硅烷偶联剂进一步提高。

参 考 文 献

- [1] 张碧俊,何立中. 白炭黑偶联剂 Si-69 及天然胶相互作用机理的初步探讨[J]. 炭黑工业, 1992(5): 26 - 30
- [2] Choi S S. Improvement of properties of silica-filled natural rubber composites using polychloroprene[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2609 - 2616
- [3] Choi S S. Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds using acrylonitrile-butadiene rubber[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1127 - 1133
- [4] 宁凯军. 改善轮胎胎面材料滚动阻力和湿抓着性能的研究[D]. [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2002
- [5] 张志峰. 橡胶加工助剂的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(1): 15 - 17
- [6] Ismail H, Ishiaku U S, Ishak A A M, *et al.* The effects of a cationic surfactant (fatty diamine) and a commercial silane coupling agent on the properties of a silica filled natural rubber compound[J]. Eur Polym J, 1997, 33(1): 1 - 6
- [7] Karasek L, Meissner B, Asai S, *et al.* Polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers[J]. Polymer Journal, 1996, 28(2): 121 - 132
- [8] Wu G, Asai S, Sumita M, Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements[J]. Colloid Polym Sci, 2000, 278: 220 - 228
- [9] Georg G A Bohm, My N Nguyen. Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1041 - 1050
- [10] Karasek L, Meissner B, Asai S, *et al.* Polymer-filler gel formation, Electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers[J]. Polymer Journal, 1996, 28(2): 121 - 132
- [11] Kluppel M, Schuster R H. Structure and properties of reinforcing fractal filler network in elastomers[J]. Rubber Chem Technol, 1997, 70: 243 - 255
- [12] 林 桂. 纳米粉体在橡胶基体中的聚集与分散的研究[D]. [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2004
- [13] Choi S S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds[J]. Polymer Testing, 2002, 21: 201
- [14] Kohls D J, Beaucage G. Rational design of reinforced rubber[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002(6): 183 - 194
- [15] Berriot J, Montes H, Francois Lequeux, *et al.* Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers[J]. Macromolecules, 2002, 35(26): 9756 - 9762

Relations between morphology and dynamic mechanical properties of SiO_2 /EPDM composites

Lin Gui Qian Yan-chao Wu You-ping Tian Ming Liu Li Zhang Li-qun

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper the dynamic mechanical properties of EPDM composites reinforced by nano-silica untreated and treated by a dispersant, a silane coupling agent (TESPT), the dispersant together with silane cou-

pling agent were investigated. Scan electric microphotograph, rubber processing analyzer and bound rubber testing were also applied to further testify the distribution and dispersion of agglomerates, the filler-filler interactions network and the filler-polymer interactions in the rubber matrix, respectively. The relations between the dynamic mechanical properties and the morphology of the filler in the matrix were discussed. It is shown, from the experimental results, that compared with those of the composite reinforced by untreated silica, the dispersion of the silica and the silica-rubber interaction are both improved by the dispersant and the silane coupling agent, respectively. The better dispersion and the improved bound rubber are responsible for the lower dynamic storage modulus and the better rolling resistance of the rubber composites. A greater improvement in the dynamic mechanical properties of the composites is obtained in the composite treated by the dispersant together with the silane coupling agent. Their effects are additive to some extent.

Key words: dispersant; silane coupling agent; silica; dynamic mechanical properties; filler-filler interaction; filler-polymer interaction; bound rubber

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 63 页)

参 考 文 献

- [1] 赵伟建,余尚先.由专利看柯达公司热交联 CTP 版的发明及改进过程[J].感光材料,1999,增刊:66-69
- [2] 余尚先,杨金瑞,顾江楠,等.热敏 CTP 版材用感热成像材料[J].今日印刷,2002(10):13-16
- [3] 赵伟建,余尚先.热敏 CTP 版材的研究与产业化概述[J].印刷技术,1998(8):20-23
- [4] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin and a novolac resin and use thereof in lithographic printing plates[P]. USA, 5340699. 1994-10-23
- [5] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin, a novolac resin, a latent bronsted acid, an infrared absorber and terephthalaldehyde and use thereof in lithographic printing plates [P]. USA, 5466557. 1995-11-14
- [6] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin, a novolac resin, an infrared absorber and a triazine and use thereof in lithographic printing plates [P]. USA 5663037. 1997-09-02
- [7] 复旦大学化学系高分子教研室. 高分子实验技术[M]. 上海:复旦大学出版社,1983
- [8] 冀克俭,邓卫华,尤瑜升,等.红外光谱法测定酚醛树脂的羟甲基指数[J].化学分析计量,2002,11(5):21-23

Synthesis of resole resin and its application in thermo-crosslinking CTP plate

Chen Zhong-ren Zhang Yu-chuan Zhang Mo-jun

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A thermo-crosslinking CTP plate was prepared with only one resole resin, which is usually prepared by two different types of phenolic resins. Effects of reaction conditions on the molecular weight and methylol group content of the resole resin were studied, and the composition of the plate's thermo-sensitive layer was also studied. The results show that the resole resin whose methylol group index is about 3 and inherent viscosity is about 8 satisfies this system. The optimum composition of the thermo-sensitive layer is m (resole resin) m (diphenyliodonium salt) m (IR absorbing dye) = 1 0.31 0.26.

Key words: thermo-crosslinking; computer to plate; resole resin

(责任编辑 朱晓群)