



偶联剂 KH—792 对淀粉/SBR 复合材料 结构和性能的影响

齐 卿^{1,2}, 吴友平², 田 明², 梁桂花^{1,2}, 沈 玲^{1,2}, 张立群^{1,2}*

- (1. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029;
2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029;)

摘 要:使用氨基硅烷偶联剂 KH—792 制备了淀粉/SBR 复合材料, 对比考察了 2 种工艺中 KH—792 的不同用量对材料硫化性能、力学性能和微观相态结构的影响。结果表明, KH—792 应用工艺的不同使得其反应性发生变化, 突出体现于材料硫化性能的差异, 但 2 种应用工艺下 KH—792 能在一定程度上提高复合材料的力学性能: 在工艺 I 中, 能有效提高复合材料的定伸应力; 在工艺 II 中, 能够赋予复合材料更加优异的拉伸强度和撕裂强度。SEM 显示, 工艺 II 中填料在橡胶基体中的分散更为精细, 界面结合更好。

关键词:淀粉; 丁苯橡胶; 偶联剂

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1005—4030(2006)02—0001—05

绿色轮胎具有低滚动阻力、高抗湿滑性、低二氧化碳排放量的优点, 可大大提高汽车的安全性和操纵性。自 1991 年法国米其林公司大力开发绿色轮胎以来, 研制新型胎面胶和寻找新型补强体系是目前绿色轮胎发展的关键所在^[1~3]。

绿色轮胎的理想填料应具有质轻、粒径小、分散性好、与橡胶间的界面结合好等特点, 以达到低的粘弹滞后效果和低的驱动能量需求效果, 但现有的填料尚不能满足这一要求^[4]。淀粉具有资源丰富、价廉、可再生、不枯竭、无污染的特点和优异的可生物降解性能, 越来越受到高分子新材料科学工作者的青睐。在塑料工业中, 已大量应用淀粉及其衍生物开发出各种可降解的塑料产品^[5~8]; 在橡胶工业中, 通过一些改性技术将淀粉用作橡胶的新型补强剂则是十分新颖和创新的工作。由于淀粉是多羟基聚合物, 它与橡胶之间的结构和极性相差悬殊, 从热力学和胶体力学的观

点看, 它们相容性差, 得不到分子共容的均相体系, 也不会共混过程中形成诱导和乳化的过渡层。因此, 将淀粉用于橡胶中的关键是要使淀粉精细地分散在橡胶基体中并获得强的界面结合^[9~13]。本课题组发明的乳液共沉—共凝聚法已经使得淀粉在橡胶基体中的分散较之直接共混法有了很大程度的提高, 可见相关报道^[14]。在进行界面改善的研究中, 亦发现氨基硅烷偶联剂 KH—550, KH—792 对于改善淀粉与橡胶基体间的界面结合、提高淀粉/SBR 复合材料的力学性能有着优异的效能。本文在以前的工作基础上, 重点探讨了 KH—792 与复合材料的混合方式对复合材料结构和性能的影响, 获得了一些有价值的结论。

1 实验部分

1.1 原材料

丁苯胶乳, SBR1502, 苯乙烯质量分数为 0.235, 固含量 20.3%, 吉林石化公司; 支链淀粉, 100 目, 吉林大成特种玉米淀粉股份有限公司; RF(间苯二酚甲醛树脂)实验室自制; KH—792, N— β (氨基乙基)— γ —氨基丙基三甲氧基硅烷, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 纯度大于 97%, 南京曙光化工集团有限公司产品; 其他配合剂, 化学纯, 市售商品。

收稿日期: 2005—06—06

基金项目: 教育部博士点基金(20020010011); 北京化工大学青年教师奖励基金(QN0302); 北京市教委重点学科建设基金(JD100100526)。

作者简介: 齐 卿(1980—), 女, 福建邵武人, 硕士研究生。

* 通讯联系人。

1.2 淀粉/橡胶复合材料的制备

配方: SBR, 100; 淀粉, 10; 间苯二酚甲醛树脂, 1.2; KH-792, 变量(0, 1, 2, 3, 4); 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 防老剂 4010NA, 1; 防老剂 RD, 1; 促进剂 CZ, 1.2; 硫黄, 1.8。

淀粉糊的制备: 将适量淀粉水悬浮液(量浓度约 5%), 在一定温度下搅拌至其充分糊化为呈半透明状的凝胶液。

RF 溶液的制备: 将甲醛溶液与间苯二酚以摩尔比 3:1 称量, 共置于小烧杯中, 微量氢氧化钠催化, 即得所需的 RF 溶液。

改性淀粉糊的制备: 按照配比将一定量 RF 溶液加入制备好的淀粉糊中, 继续恒温搅拌, 即得改性的淀粉糊。

淀粉/SBR 复合物的制备: 按照配比将一定量制备好的淀粉糊或改性淀粉糊加入 SBR 胶乳中, 于搅拌状态下混合, 制成淀粉/SBR 混合液, 以氯化钙溶液使其絮凝, 于 80℃ 条件下干燥, 得淀粉/SBR 复合物。

KH-792 应用工艺:

工艺 I: 即在淀粉/SBR 复合物干燥后于双辊开炼机混炼时, 将一定量 KH-792 先于其他配合剂加入。

工艺 II: 即先将一定量的 KH-792 用适量水稀释后加入 SBR 胶乳中搅拌一定时间, 再加入制备好的改性淀粉糊, 共同混合搅拌后絮凝、干燥。

1.3 分析与测试

硫化性能测试, 采用北京环峰化工机械试验厂生产的 P3555B₂ 型硫化仪测试胶料的硫化曲线及各硫化特性参数, 硫化温度: 150℃。

力学性能测试, 采用深圳 SANS 计量技术公司生产的 CMT4104 型电子拉力机, 按照相应的 ASTM D412 和 ASTM D624 标准测试硫化胶的拉伸性能和撕裂性能。

微观相态分析, 采用英国 Cambrid1 公司生产的 S-250-III 扫描电子显微镜(SEM)观察淀粉/SBR 复合材料的拉伸断裂面的微观相态。

2 结果与讨论

2.1 对硫化性能的影响

橡胶是一个涉及交联反应的复杂体系, 任何界面改性剂的加入都有可能影响橡胶的硫化, 从

而影响复合材料的性能。在前面的研究中已经发现氨基硅烷偶联剂对于硫黄硫化体系的橡胶复合材料的硫化反应动力学会产生比较大的影响, 可见相关报道。

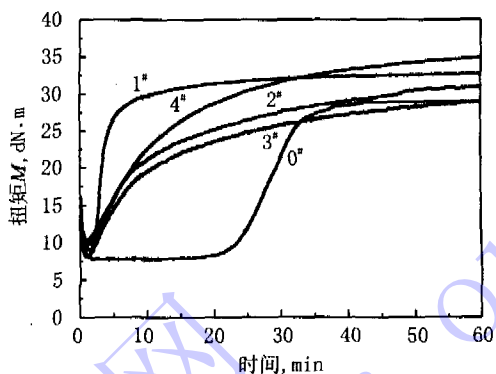


图 1 不同 KH-792 用量的淀粉/SBR 硫化曲线

KH-792 应用工艺 I

用量: 0#—0; 1#—1; 2#—2; 3#—3; 4#—4。

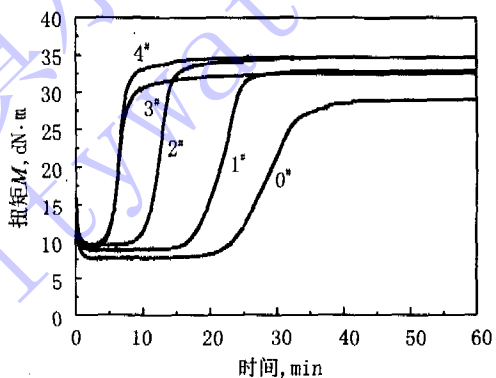


图 2 不同 KH-792 用量的淀粉/SBR 硫化曲线

KH-792 应用工艺 II

用量: 0#—0; 1#—1; 2#—2; 3#—3; 4#—4。

图 1, 图 2 为 2 种应用工艺下不同 KH-792 用量的淀粉/SBR 复合材料的硫化曲线图; 表 1, 表 2 为其相对应的硫化特性数据。对比图 1 和图 2 后发现, 2 种工艺对所制备的橡胶复合材料的硫化过程产生了不同的影响: 使用工艺 I 时, 加入 1 份 KH-792 就能大大缩短焦烧期, 促进硫化; 当 KH-792 用量 ≥ 2 份, 硫化速度又有所减慢, 硫化不易达到平衡, 因而延长了正硫化时间。使用工艺 II 时, KH-792 同样具有明显促进硫化的作用, 且随着其用量的增加, 正硫化时间逐渐缩短, 硫化速度稳定。氨基硅烷对硫化的显著促进作用主要来源于其造就的碱性环境的影响, 但对硫化动力学整体特征的影响, 则较为复杂。工艺 I 中, KH-792 与其他配合剂相继加入, 有可能与促进剂间形成氢键作用, 其碱性虽可催化交联活性, 但

也可能拖曳促进剂参与交联反应;工艺Ⅱ中KH—792先于填料加入,且经历了80℃下长时间的干燥阶段,与淀粉和RF之间的相互作用时间比较长,也就削弱了它与其他配合剂间的作用。从图1和图2还可以看出,无论工艺Ⅰ还是工艺Ⅱ,KH—792的介入都显著提高了复合材料的交联程度,特别是在KH—792加入量较多、硫化时间较长时。

表1 KH—792对淀粉/SBR硫化性能的影响

试样编号	0#	1#	2#	3#	4#
KH—792,份	0	1	2	3	4
$M_L, dN \cdot m$	7.65	8.98	9.80	8.02	10.30
$M_H, dN \cdot m$	29.29	32.74	31.06	29.80	34.90
$T_{SI}, min : s$	21 : 21	2 : 03	2 : 10	2 : 00	2 : 04
$T_{10}, min : s$	23 : 10	2 : 21	2 : 55	2 : 35	3 : 04
$T_{50}, min : s$	28 : 26	3 : 23	9 : 00	9 : 02	10 : 07
$T_{90}, min : s$	34 : 37	12 : 29	38 : 42	43 : 13	34 : 22

注:应用工艺Ⅰ。

2.2 对静态力学性能的影响

图3为2种工艺下不同KH—792用量对材料静态力学性能影响的对比图。从图3中可以看

出,2种工艺下偶联剂KH—792的应用都能使得淀粉/橡胶复合材料的力学性能有了一定程度的提高。这一方面是由于偶联剂强化了淀粉粒子与橡胶间的界面粘合,另一方面是由于偶联剂提高了基体橡胶的交联密度。使用工艺Ⅱ时,材料的拉伸强度、撕裂强度相对较高,而使用工艺Ⅰ时,能显著提高材料的定伸应力。采用工艺Ⅰ时,KH—792对复合材料的交联影响较大,能够在更大程度上提高材料的交联程度。因此,工艺Ⅰ复合材料的定伸应力略高于工艺Ⅱ,伸长率略低于工艺Ⅱ,拉伸强度和撕裂强度也低于工艺Ⅱ。

表2 KH—792对淀粉/SBR硫化性能的影响

试样编号	0#	1#	2#	3#	4#
KH—792,份	0	1	2	3	4
$M_L, dN \cdot m$	7.65	8.75	9.40	9.17	9.52
$M_H, dN \cdot m$	29.29	32.91	34.60	32.46	34.74
$T_{SI}, min : s$	21 : 21	16 : 29	9 : 19	4 : 33	4 : 31
$T_{10}, min : s$	23 : 10	17 : 49	10 : 21	5 : 06	5 : 10
$T_{50}, min : s$	28 : 26	21 : 47	12 : 31	6 : 26	6 : 29
$T_{90}, min : s$	34 : 37	24 : 35	14 : 48	9 : 15	8 : 40

注:应用工艺Ⅱ。

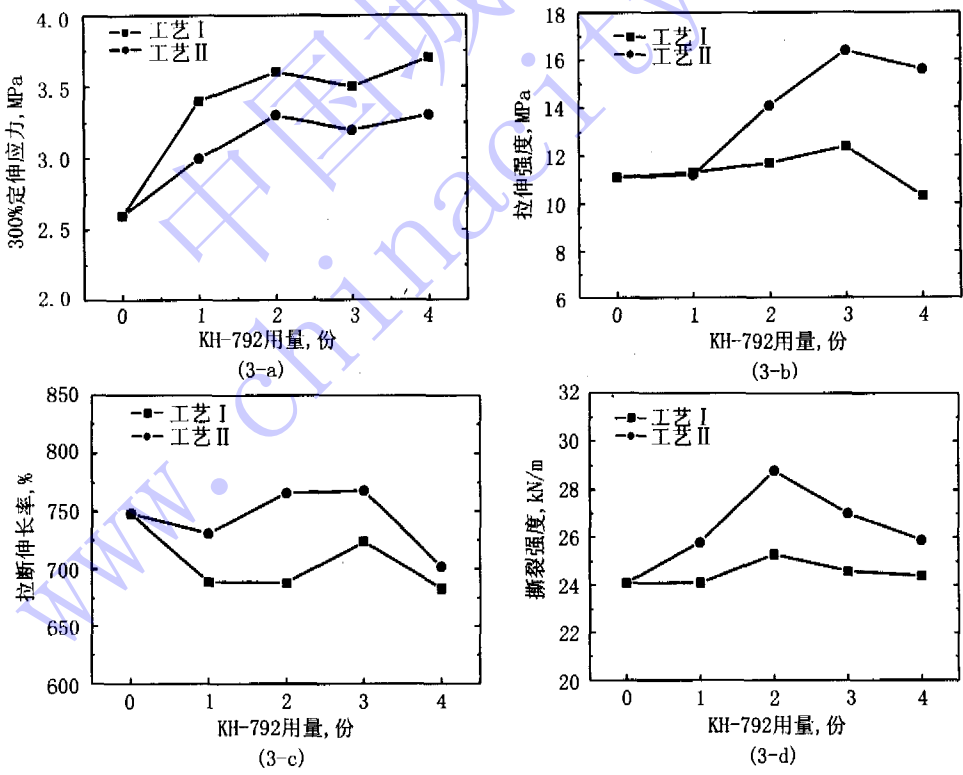


图3 KH—792对淀粉/SBR复合材料力学性能的影响

2.3 微观相态分析

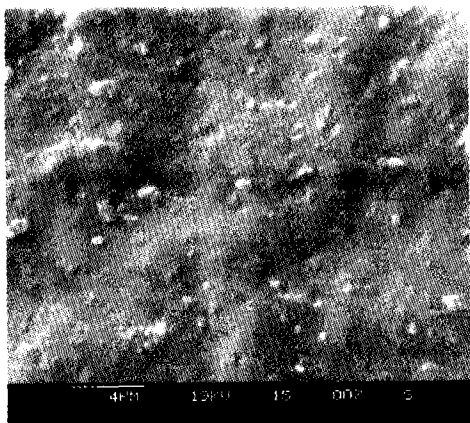
为更好地了解偶联剂KH—792对淀粉/橡胶复合材料的作用,对2种工艺下不同KH—792

用量的复合材料拉伸断裂面进行了SEM测试,见图4。研究表明,偶联剂KH—792的加入提高了淀粉与橡胶基体间的界面结合,尤其是使用工

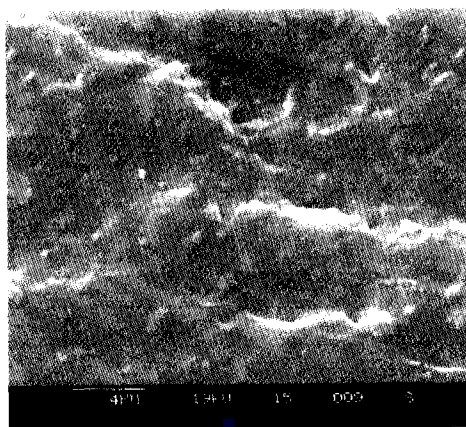


艺Ⅱ时,淀粉粒子的分散更加精细,包埋更深。这可能是因为 KH—792 在水相中水解后,增强了

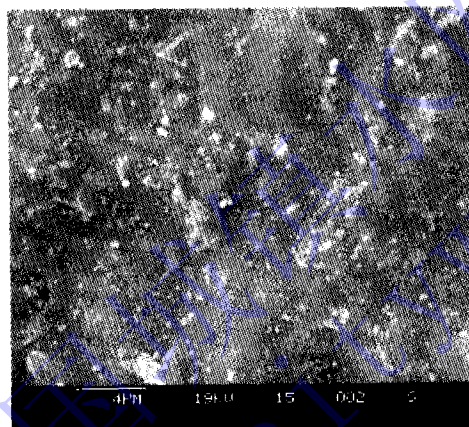
淀粉大分子与乳胶粒子间的亲和性,使 2 者在共凝聚时相分离得到有效地抑制所致。



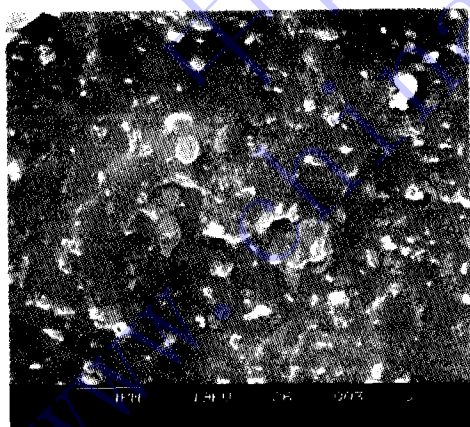
KH-792应用工艺 I, 1份



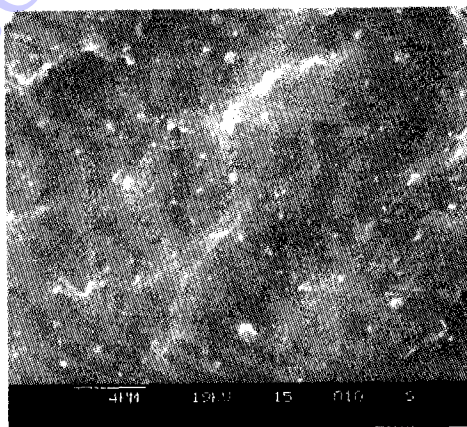
KH-792应用工艺Ⅱ, 1份



0份



KH-792应用工艺 I, 3份



KH-792应用工艺Ⅱ, 3份

图 4 KH—792 在 2 种工艺下的淀粉/SBR 硫化胶拉伸断裂面的 SEM

3 结论

(1)氨基硅烷偶联剂 KH—792 对橡胶复合材料的硫化性能产生了较大的影响,且随着其应用工艺的不同,产生的影响也有所不同。

(2)氨基硅烷偶联剂 KH—792 的加入能够

在一定程度上提高材料的力学性能。使用工艺 I 时,能有效地提高复合材料的定伸应力,而使用工艺Ⅱ时,能够使复合材料表现出更加优异的拉伸强度和撕裂强度。SEM 测试显示,使用工艺Ⅱ时,填料在橡胶基体中的分散更为精细,界面结合更好。