

# 原位生成甲基丙烯酸锌对天然橡胶补强的研究

陈玉坤, 贾德民, 王小萍, 贾志欣, 丁剑平

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**在天然橡胶(NR)混炼过程中加入氧化锌与甲基丙烯酸(MAA),在橡胶基体中原位生成甲基丙烯酸锌(ZDMA),并在硫化剂过氧化二异丙苯作用下制备 NR/ZnO/MAA 硫化胶。用扫描电镜、透射电镜研究了硫化胶的形态,并研究了制备条件对硫化胶力学性能的影响,结果表明,在 155℃硫化温度,DCP 用量为 1.5~2.0 质量份(phr)条件下,NR 硫化胶具有较佳的力学性能。随着 ZnO/MAA 用量的增加,硫化胶定伸应力、拉伸强度和撕裂强度显著增加,表现出显著的补强作用。

**关键词:**天然橡胶;甲基丙烯酸锌;补强;交联

中图分类号:TQ330.38

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)04-0039-04

## Study on natural rubber vulcanizates reinforced by in-situ preparing zinc dimethacrylate

CHEN Yu-kun, JIA De-min, WANG Xiao-ping, JIA Zhi-xin, DING Jian-ping

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Zinc dimethacrylate (ZDMA) was in-situ prepared in a mixing process of natural rubber with ZnO and methacrylic acid (MAA) and used to obtain NR/ZnO/MAA vulcanizate in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as a curing agent. The morphology of the vulcanizates was studied by SEM and TEM, and the effects of preparing conditions on the mechanical properties of vulcanizates were investigated. The results showed, the NR vulcanizates can get the best mechanical properties in 1.5~2.0 phr DCP and at curing temperature of 155℃. With the increasing of ZnO/MAA, the modulus, tensile strength and tear strength of NR vulcanizates were greatly increased indicating ZnO/MAA had excellent reinforcing effect for NR vulcanizates. The mechanical properties of NR vulcanizates were greatly influenced by the ionic bond and the ionic crosslink density of the vulcanizates.

**Key words:** natural rubber; zinc dimethacrylate; reinforcement; crosslink-network

不饱和羧酸金属盐是一类优良的橡胶改性剂,在过氧化物硫化体系作用下,不饱和羧酸金属盐既能与橡胶结合,本身又能均聚,并因分子结构中具有由金属阳离子和羧酸根阴离子形成的离子键,从而对硫化胶的网络结构及性能产生重要影响,改善橡胶工艺性能和提高硫化胶物理机械性能。20世纪60年代,不饱和羧酸金属盐用作橡胶/过氧化物体系的交联助剂,不仅能提高交联效率,而且可增大交联密度<sup>[1]</sup>。20世纪80年代,甲基丙烯酸锌(ZDMA)、丙烯酸锌(ZDAA)被应用于高尔夫球芯的制造<sup>[2]</sup>,以ZDMA为主的不饱和羧酸金属盐被用于丁腈橡胶、氯化丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯化聚乙烯等极性的饱和及非饱和橡胶中<sup>[3-6]</sup>。近年来,相继有原位生成不饱和羧酸金属盐对丁苯橡胶、三元乙丙橡

胶等增强的研究<sup>[7-10]</sup>;然而不饱和羧酸盐对天然橡胶补强的研究,迄今未见详细的研究论文。笔者采用原位生成ZDMA作为补强剂,过氧化二异丙苯(DCP)作为硫化剂,详细研究了不同温度、不同DCP用量条件下,ZDMA对天然橡胶的补强作用,确定了最佳的硫化温度和DCP用量,并对该体系硫化胶中不同类型交联键的交联密度进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

天然橡胶(NR),泰国3#烟片胶;DCP,化学纯,上海化学试剂站中心化工厂,使用前用无水乙醇重结晶提纯;氧化锌(ZnO),分析纯,广州市东红化工厂;甲基丙烯酸(MAA),化学纯,天津市化学试剂研

收稿日期:2005-01-23

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(编号59933060);广东省自然科学基金团队项目(39172)资助

作者简介:陈玉坤(1971-),男,博士生;贾德民(1941-),男,研究生,教授,博士生导师,主要从事高分子材料合成、制备与改性的研究,通讯联系人,psdmjia@scut.edu.cn。

究所;无水乙醇,分析纯,天津市北方化玻采购销售中心。

硫化胶基本配方(单位为质量份 phr,指橡胶质量为 100 份时,其他物质相对于橡胶质量的份数): NR 100 phr,DCP 1~3 phr,ZnO/MAA(ZnO 与 MAA 摩尔比 0.5) 0~45 phr。

### 1.2 混炼及硫化

在 Φ160 双辊开炼机上制备混炼胶,滚筒速比为 1:1.22。将 ZnO、MAA、DCP 依次加入到 NR 中混炼,采用优肯 UR-2030 硫化仪测定混炼胶料的正硫化时间( $t_{90}$ ),硫化温度分别为 155、160、160、165℃,采用 25 t 液压平板硫化机制备试样。

### 1.3 测试

拉伸性能测定按 GB/T 528—1998 标准执行,试样为哑铃形,在优肯 UT-2060 电子拉力机上测试,拉伸速率为 500 mm/min;撕裂性能测定按 GB/T 529—1999 标准执行,试样为直角形,在优肯 UT-2060 电子拉力机上测试,拉伸速率为 500 mm/min;Shore A 型硬度的测定按 GB/T 531—1999 标准执行,使用 XY-1 型橡胶硬度计(上海化工机械四厂)。

扫描电子显微镜(SEM)分析采用 XL-30FEG 扫描电子显微镜(Philips),硫化胶试样液氮脆断,断面经喷金处理。

透射电子显微镜(TEM)分析硫化胶在 LKB-2088 型超薄切片机上在 -150℃ 下的冷冻切片,在 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM)下观察硫化胶形态。

交联密度的测定采用溶胀法,将已知质量( $m_a$ )的试样在甲苯中溶胀至平衡,称取溶胀后试样质量( $m_b$ ),按下式计算硫化胶的表观交联密度( $V_r$ ):

$$V_r = [1 + (\frac{m_b}{m_a} - 1) \times \frac{\rho_r}{\alpha\rho_s}]^{-1}$$

其中  $\rho_r$  为生胶密度,  $\rho_s$  为溶剂密度(甲苯密度为 0.865),  $\alpha$  为配方中生胶质量分数,  $m_a$  为溶胀前试样质量,  $m_b$  为溶胀后试样质量。

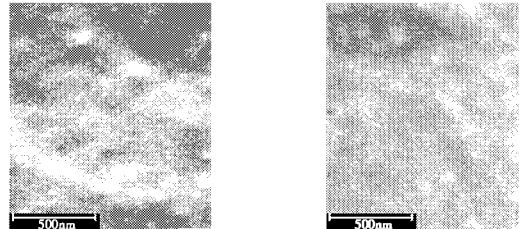
取试样浸入氯乙酸-甲苯溶液中浸泡 5 d,破坏试样中的离子交联键后,转移至甲苯中溶胀,达溶胀平衡后由上述公式计算硫化胶共价键的交联密度( $V_{r1}$ )。以  $V_r - V_{r1}$ ,即得硫化橡胶中离子键的交联密度  $V_{r2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NR/ZnO/MAA 纳米复合体系的 SEM 分析

从图 1 可以看出,在 ZnO/MAA 加入量为 40、45

phr 的 NR 复合材料的橡胶基体中分布着大量 100 nm 以下的粒子,表明添加 ZnO/MAA 的 NR 混炼胶,经过硫化,有聚甲基丙烯酸锌(PZDMA)纳米粒子生成,形成了 NR/ZnO/MAA 的纳米复合体系,同时也观察到少量 PZDMA 粒子的团聚结构。

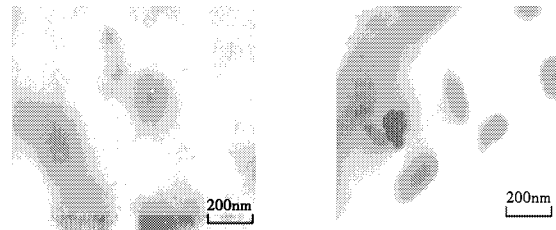


(a)ZnO/MAA 为 40 phr (b)ZnO/MAA 为 45 phr

图 1 样品的 SEM 形貌图(放大 4 万倍)

### 2.2 NR/ZnO/MAA 纳米复合体系的 TEM 分析

图 2 是 ZnO/MAA 加入量为 30、40 phr 的 NR/ZDMA 纳米复合材料的 TEM 照片。在放大 4 万倍条件下,可以看出橡胶基体中存在少量 200 nm 左右的团聚结构,其中仍然可见许多 100 nm 以下的纳米粒子,与图 1 的扫描电镜照片一致,但未团聚的纳米粒子在 TEM 的条件下难以显示。

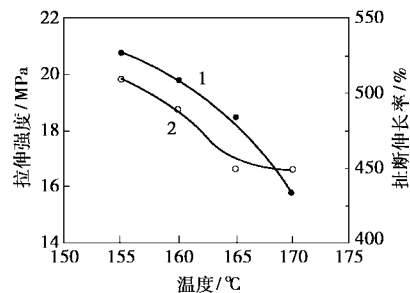


(a)ZnO/MAA 为 30 phr (b)ZnO/MAA 为 40 phr

图 2 样品的 TEM 形貌图(放大 4 万倍)

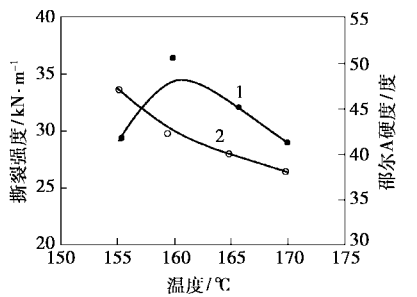
### 2.3 硫化温度对硫化胶力学性能的影响

图 3 是 NR/(ZnO/MAA)/DCP(质量比 100:10:1.5)体系在 155、160、165、170℃ 和  $t_{90}$  条件下硫化胶的力学性能。

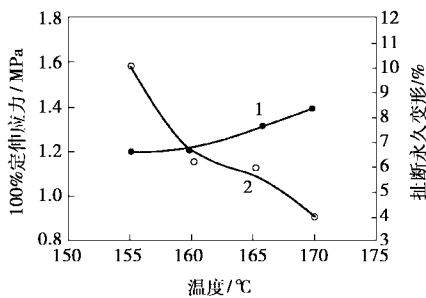


1—拉伸强度;2—扯断伸长率

(a)拉伸强度和扯断伸长率



1—撕裂强度;2—邵尔 A 硬度  
(b)撕裂强度和邵尔 A 硬度



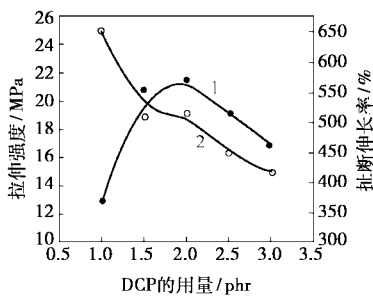
1—100%定伸应力;2—扯断永久变形  
(c)100%定伸应力和扯断永久变形

图3 温度对NR硫化胶力学性能的影响

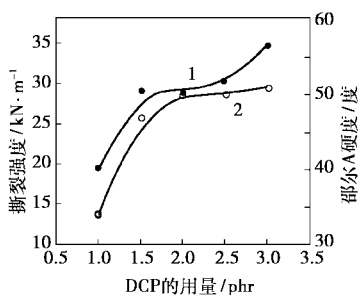
由图3可知,随着硫化温度的提高,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、邵尔A硬度逐渐下降,100%定伸应力逐渐增大。综合考虑,在本实验硫化温度范围内,155℃的硫化温度得到的硫化胶力学性能最好。

2.4 DCP用量对硫化胶力学性能的影响

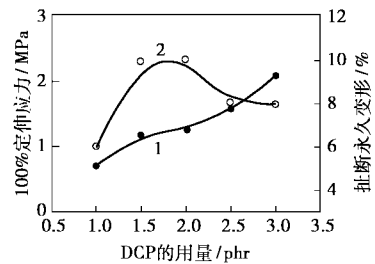
图4是20 phr的ZnO/MAA添加量时,在155℃硫化温度下,不同DCP用量的NR硫化胶的力学性能。



1—拉伸强度;2—扯断伸长率  
(a)拉伸强度和扯断伸长率



1—撕裂强度;2—邵尔 A 硬度  
(b)撕裂强度和邵尔 A 硬度



1—100%定伸应力;2—扯断永久变形  
(c)100%定伸应力和扯断永久变形

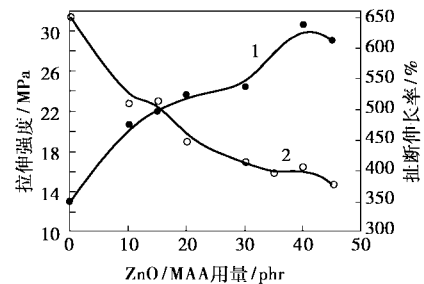
图4 DCP用量对NR硫化胶力学性能的影响

随DCP用量的增加,NR硫化胶的拉伸强度在DCP用量为1.5~2.0 phr时出现最大值,撕裂强度、100%定伸应力、邵尔A硬度逐渐增大,而扯断伸长率则逐渐下降。综合考虑各项力学性能指标,可以认为在155℃硫化温度下,DCP的用量选取1.5~2.0 phr较适宜。

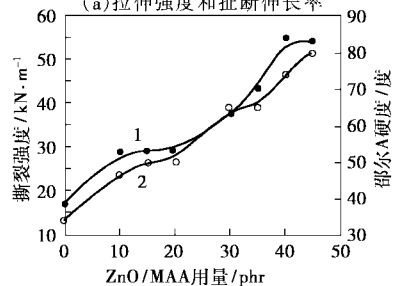
2.5 ZnO/MAA添加量对NR硫化胶的影响

2.5.1 对NR硫化胶力学性能的影响

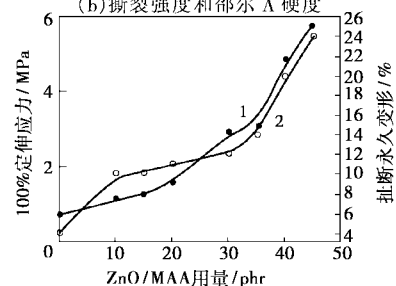
图5是在DCP用量1.5 phr、155℃硫化温度下,不同ZnO/MAA添加量的NR硫化胶的力学性能。



1—拉伸强度;2—扯断伸长率  
(a)拉伸强度和扯断伸长率



1—撕裂强度;2—邵尔 A 硬度  
(b)撕裂强度和邵尔 A 硬度



1—100%定伸应力;2—扯断永久变形  
(c)100%定伸应力和扯断永久变形

图5 ZnO/MAA用量对NR硫化胶力学性能的影响

随着 ZnO/MAA 添加量的增加,硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力、撕裂强度、邵尔 A 硬度随之增加,在 40 phr 的 ZnO/MAA 添加量时,拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率分别为 30.6 MPa、54.7 kN·m<sup>-1</sup>和 410%,表现出显著的补强作用。这是由于随着 ZnO/MAA 添加量的增加,经过混炼和硫化过程,在硫化胶中形成了许多纳米级 PZDMA 粒子,ZDMA 分子在自聚的同时,也会与 NR 的大分子链发生接枝反应,从而形成具有 AB 交联结构的纳米复合材料,不仅导致体系交联密度增加,而且使 PZDMA 纳米粒子与橡胶基体之间产生了紧密的化学结合,显著提高了复合材料力学性能。

### 2.5.2 对 NR 硫化胶交联密度的影响

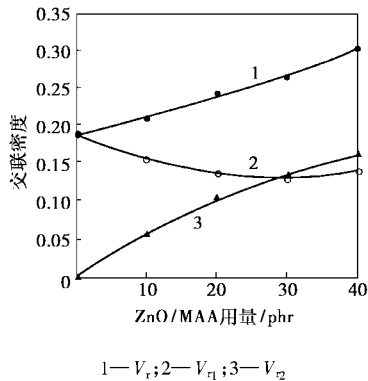


图 6 ZnO/MAA 用量对 NR 硫化胶交联密度的影响

由图 6 可以看出,随着 ZnO/MAA 添加量的增加,硫化胶的表观交联密度  $V_r$  和离子键交联密度  $V_{r2}$  逐渐增加,而共价键交联密度  $V_{ri}$  则减少。将图 6 中交联密度的变化与图 5 中硫化胶的力学性能的变化

化进行比较,可看出,硫化胶的 100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度等性能随着 ZnO/MAA 添加量的增加而显著提高,与  $V_r$ 、 $V_{r2}$  的变化规律一致,说明硫化胶中的离子键及其交联密度对力学性能的提高起着关键的作用。

### 3 结语

在天然橡胶混炼过程中添加 ZnO/MAA 原位生成 ZDMA,在硫化剂 DCP 作用下,可对硫化胶产生显著的补强作用。在 155℃硫化温度,1.5~2.0 phr DCP 用量的条件下,硫化胶的力学性能较佳。硫化胶中离子键的交联密度对硫化胶的力学性能有着重要的影响。

### 参考文献

- [1] The B F Goodrich Company. Curing olefin polymers[P]. BP 1091818, 1967.
- [2] Uniroyal Inc. Solid golf ball[P]. US 4266772, 1981-05-12.
- [3] Klingender R C, Oyama M, Saito Y. [J]. Rubber World, 1990, 202(3): 26-31.
- [4] Bridgestone Corporation. High modulus low hysteresis rubber compound for pneumatic tires[P]. US 5464899, 1995-11-07.
- [5] Bridgestone Corporation. Pneumatic tire with air retention carcass[P]. US 5484005, 1996-01-16.
- [6] 袁新恒,张隐西,张勇,等. [J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(1): 55.
- [7] Peng Z L, Zhang Y, et al. [J]. Polymer & Polymer Composites, 2001, 9(4): 275-582.
- [8] 彭宗林,梁讯,张勇,等. [J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(2): 110.
- [9] 杜爱华,彭宗林,张勇,等. [J]. 弹性体, 2002, 12(4): 7-11.
- [10] Peng Zonglin, Liang Xun, Zhang Yinxi, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(7): 1339-1345. ■

(上接第 38 页)

力,使涂覆后的碳纤维抗拉强度升高。分析表明,连续涂层型镍纤维单丝强度比国产 T300 碳纤维提高 10.7%。

### 3 结语

通过 EDTA 和 CA 分别与金属盐通过低温(60~80℃)聚合形成具有一定黏度的先驱体螯合型溶胶,得到了制备溶胶的最佳配方为  $n(\text{Ni}):n(\text{EDTA})=2:1$  或  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:2$ ,溶液 pH 值分别为 6.7、2.7 时,所得溶胶稳定性最好。所得溶胶在陈化 2.5 h 后,进行超声浸涂效果较好,超声时间控制在 0.5 h

内对溶胶黏度影响小,黏度不同时涂层厚度有所不同,在 160~200 nm 之间。改进型螯合溶胶凝胶法涂层法制得的金属镍纤维比国产碳纤维结构更完整,微孔和沟槽要少,单丝抗拉强度提高 10.7%。

### 参考文献

- [1] Shui X P, Chung D D L. [J]. J Electronic Mater, 1995, 24(2): 107-113.
- [2] National Science Council. Method of synthesizing nickel fibers and the nickel fibers so prepared[P]. US 6375703, 2002-04-23.
- [3] 陈学泽. 无机及分析化学[M]. 北京:中国林业出版社, 2000. 143-144.
- [4] Thouless M D. [J]. Acta Metall, 1988, 36(12): 31-32. ■