

炭黑与丁腈橡胶界面作用的研究

刘 莉^{1,2}, 张保岗², 陈冬梅², 杨 槐^{1*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042)

摘要:采用傅里叶变换红外光谱仪研究炭黑与丁腈橡胶(NBR)的界面作用。结果表明:与未添加填料的 NBR 混炼胶相比,炭黑/NBR 混炼胶的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰和亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰均发生红移,而二氧化钛/NBR 混炼胶的上述振动峰无变化;炭黑品种对炭黑/NBR 混炼胶各基团的红外特征峰影响不大。小分子模拟试验表明炭黑表面的羧基、羧酸基团及炭黑的大苯环体系对其与 NBR 的相互作用贡献较大;氨解试验表明炭黑与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的作用不同于与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的氢键作用。

关键词:红外光谱法;丁腈橡胶;炭黑;界面相互作用

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)01-0016-04

填料补强橡胶在很大程度上取决于填料与基体界面的相互作用,这种相互作用包括物理作用(范德华力、氢键、酸碱作用和机械咬合等)和化学作用(化学反应)^[1-2]。自炭黑补强橡胶成功以来,已有填料与基体界面相互作用研究的诸多报道^[3-5],但基体橡胶主要集中在天然橡胶^[6-7]、丁苯橡胶^[8]和顺丁橡胶^[9]等非极性橡胶,对极性橡胶与填料的作用研究较少。

丁腈橡胶(NBR)由丁二烯与丙烯腈共聚制得,在较宽的温度范围内对汽油、柴油和其他燃料油具有很高的稳定性,已经成为典型的耐油橡胶。炭黑作为最重要的补强剂之一,与基体间的界面作用在不同介质中的稳定性不同。

本工作采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪研究炭黑粒径、用量和表面基团等对炭黑/NBR 界面相互作用的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号为 3345,丙烯腈质量分数为 0.334,

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2010E1020)

作者简介:刘莉(1970—),女,山东潍坊人,青岛科技大学副教授,北京科技大学在读博士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

* 通信联系人

门尼粘度[ML(1+4)100 °C]为 47,德国朗盛公司产品;炭黑,青岛赢创德固赛化学有限公司产品;纳米二氧化钛,粒径为 50 nm,北京纳辰科技发展有限公司产品;甲基丙烯酸镁,西安有机化工厂产品。

1.2 试验配方

NBR 100,填料(变品种) 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 DM 1。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型两辊开炼机,上海机械技术研究所产品;GT-M2000-A 型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;SK-1608 型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;HAAKE Rheocord 90 型转矩流变仪,德国哈克公司产品;Tensor 27 型 FTIR 仪,德国 Bruker 公司产品。

1.4 试样制备

在温度为 80 °C、转子转速为 65 r·min⁻¹的转矩流变仪中加入 NBR 塑炼 4 min,然后加入硬脂酸、氧化锌等小料混炼 2 min,再加入 1/2 的填料混炼 2 min,最后加入剩余的 1/2 填料混炼 4 min,得一段混炼胶。一段混炼胶停放 12 h 后在开炼机上进行二段混炼,辊筒温度为 40 °C,胶料包辊 2 min 后加入硫黄混炼 2 min(割 3/4 刀 3 次),将辊距调至 1 mm,打三角包薄通 5 次,胶料包辊下片(1 min)。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

采用 FTIR 仪在全反射式模式下对胶料进行红外光照射,扫描次数为 100。

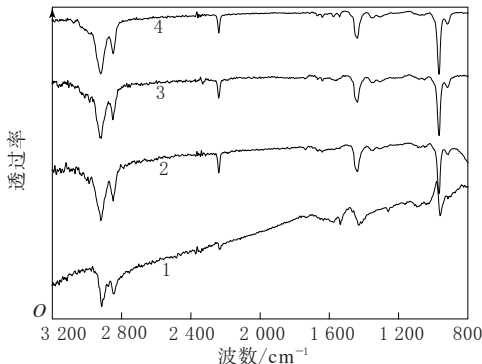
1.5.2 氨解

混炼胶在室温下停放 24 h 后,准确称取约 0.5 g,剪成小块,用滤纸包好后再用 37 μm 钢丝网包好,放在装有 100 mL 甲苯溶剂的敞口瓶中,置于密闭氨气气氛中,在室温下连续浸泡,每天更换新溶剂,3 d 后将甲苯溶剂换成 100 mL 丙酮,浸泡 2 d 以除去甲苯溶剂,然后置于烘箱内干燥至恒质量。

2 结果与讨论

2.1 填料的影响

NBR 塑炼胶、未填充 NBR 混炼胶、二氧化钛/NBR 混炼胶和炭黑 N330/NBR 混炼胶的 FTIR 谱如图 1 所示。



1—NR 塑炼胶;2—未填充 NBR 混炼胶;3—二氧化钛/NBR 混炼胶;4—炭黑 N330/NBR 混炼胶。

图 1 NBR 塑炼胶、未填充 NBR 混炼胶、二氧化钛/NBR 混炼胶和炭黑 N330/NBR 混炼胶的 FTIR 谱

从图 1 可看出,与 NBR 塑炼胶相比,未填充 NBR 混炼胶在 2 237 cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰和 967 cm^{-1} 处的反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰未移动,说明 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰和反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰不受助剂和加工条件的影响。亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰峰位略有变化。

为减少加工条件等因素对胶料 FTIR 谱图的影响,重点考察 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰和亚甲基

$\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰峰位的变化。与未填充 NBR 混炼胶相比,二氧化钛/NBR 混炼胶的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰和亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰峰位未发生变化;炭黑/NBR 混炼胶的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰红移至 2 234 cm^{-1} ,反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰红移至 962 cm^{-1} ,亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰红移至 1 433 cm^{-1} 。这说明炭黑的表面基团与上述 3 种基团发生了界面相互作用,引起其键力常数减小,振动向低频方向移动。

2.2 炭黑品种的影响

表 1 所示为炭黑品种对炭黑/NBR 混炼胶 FTIR 谱特征峰的影响。

表 1 炭黑品种对炭黑/NBR 混炼胶 FTIR 谱特征峰的影响 cm^{-1}

炭黑品种	A	B	C
空白	2 237	1 438	967
N220	2 232	1 430	959
N330	2 234	1 433	962
N550	2 232	1 428	959
N660	2 234	1 429	962
N774	2 234	1 428	960
N990	2 233	1 429	961

注:A,B 和 C 分别为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰和反式 1,4-丁二烯基团 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰。

从表 1 可以看出,不同品种炭黑填充 NBR 混炼胶各基团的红外特征峰位相近。红外谱图的峰位变化反映的是炭黑表面与 NBR 界面作用引起 NBR 分子中电子分布的变化,改变键力常数使键或基团的特征频率发生红移或蓝移。由于所填充炭黑的表面基团和基本结构相似,因此其对 NBR 红外谱图的影响相近。

从表 1 还可以看出,高结构炭黑 N220 和 N550 对 NBR 特征峰的影响较大,这可能是由于其结构度高,在加工过程中易形成新的表面和自由基,易与 NBR 形成较强的相互作用。

2.3 炭黑用量的影响

表 2 所示为炭黑 N330 用量对炭黑 N330/NBR 混炼胶 FTIR 谱特征峰的影响。

从表 2 可以看出,随着炭黑 N330 用量的增大, $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团

表2 炭黑 N330 用量对炭黑 N330/NBR 混炼胶
FTIR 谱特征峰的影响 cm^{-1}

炭黑 N330 用量/份	A	B	C
0	2 237	1 438	967
20	2 236	1 434	964
30	2 235	1 434	963
40	2 234	1 432	961
50	2 233	1 426	957
70	2 231	1 427	955

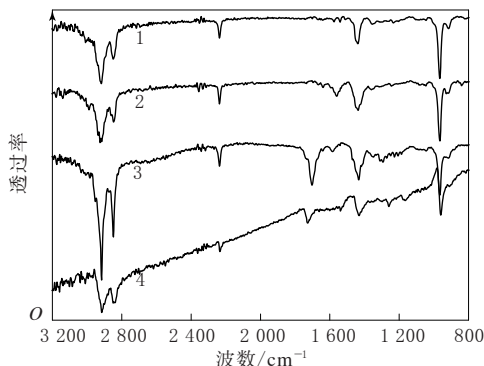
注:同表1。

C—H 键的弯曲振动峰和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰峰位呈红移趋势。当炭黑用量为 70 份时,反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰以及 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰分别红移 12,11 和 6 cm^{-1} 。炭黑用量增大,炭黑与 NBR 界面增大,炭黑表面基团总量增多,与 NBR 间的物理和化学作用增强,对 NBR 分子电荷分布及其振动键角的影响增大,使频率降幅增大。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰的峰位变化最小是由于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 电子云密度和键力常数较大所致,峰位受环境影响较小。

2.4 炭黑表面基团与 NBR 的相互作用

2.4.1 功能小分子模拟

以硬脂酸、酚醛树脂和甲基丙烯酸镁作为模拟小分子,考察羟基、羧基、酯基对 NBR 混炼胶 FTIR 谱的影响,如图 2 所示。



1—酚醛树脂;2—硬脂酸;3—甲基丙烯酸镁;4—炭黑 N330。

图2 羟基、羧基、酯基对 NBR 混炼胶 FTIR 谱的影响

从图 2 可以看出,添加硬脂酸后 NBR 混炼胶的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰均发生变化, $2\,237\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰增强、增宽,这是产生了氢键作用的表

现, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰与炭黑 N330/NBR 混炼胶一致, 960 cm^{-1} 处的反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰略向低波数处偏移;添加甲基丙烯酸镁后仅影响了 NBR 混炼胶的亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰,与硬脂酸类似,但较硬脂酸弱。据此推测羧基、羧酸基团与 $-\text{CH}_2-$ 存在相互作用,使其振动能量多样化,但羧酸基团羧酸的作用小于羧基。此外,羧基还与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 发生氢键作用;添加酚醛树脂后 NBR 混炼胶 $2\,237\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰略微变宽,对反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰无任何影响。据此推测羟基与 NBR 无相互作用,而苯环与 $\text{C}\equiv\text{N}$ 发生了共轭效应。根据以上研究,可推测炭黑表面的羧基、羧酸基团及炭黑的大苯环体系对与 NBR 相互作用的贡献较大,其他基团及因素的影响有待进一步研究。

2.4.2 氨解的影响

氨解对炭黑 N330/NBR 混炼胶 FTIR 谱的影响如图 3 所示。

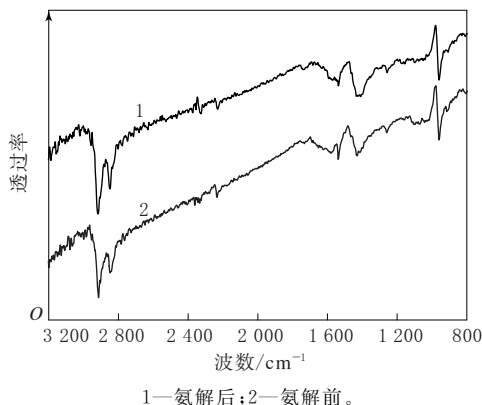


图3 氨解对炭黑 N330/NBR 混炼胶 FTIR 谱的影响

从图 3 可以看出,炭黑/NBR 混炼胶氨解前后 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰分别处于 $2\,234$ 和 $2\,231\text{ cm}^{-1}$,这是由于氨的极性大于炭黑表面基团,氨更易与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 发生氢键缔合,且作用更强,使得 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动能进一步降低。这种氢键置换现象再次证明了炭黑与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 发生的是氢键作用。

氨解对反式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 弯曲振动峰和 $-\text{CH}_2-$ 振动峰无影响,说明氨不影响炭黑与

—CH=CH— 和 —CH₂ 的相互作用,即炭黑与 —CH=CH— 和 —CH₂ 的作用不同于与 —C≡N 的氢键作用。

3 结论

(1)添加二氧化钛对 NBR 混炼胶的 C≡N 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰峰位无影响,但添加炭黑后, C≡N 伸缩振动峰、反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰的振动频率均降低。

(2)炭黑品种对 NBR 各基团的红外特征峰位的影响不大,高结构的炭黑对 NBR 特征峰的影响略大一些。随着炭黑 N330 用量的增大,反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键的弯曲振动峰、亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰和 C≡N 伸缩振动峰峰位红移增大。当炭黑用量为 70 份时,反式 1,4-丁二烯基团 C—H 键和亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰以及 C≡N 伸缩振动峰分别红移 12,11 和 6 cm⁻¹。

(3)小分子模拟试验表明,炭黑表面的羧基、羧酸及炭黑的大苯环体系对与 NBR 相互作用的贡献较大,其他基团及因素的影响有待进一步研究。氨解试验表明炭黑与 —CH=CH— 和

—CH₂ 的作用不同于与 —C≡N 的氢键作用。

参考文献:

- [1] George Wypych. 填料手册[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社, 2000:244.
- [2] Wolff S. Chemical Aspect of Rubber Reinforcement by Fillers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(3):325-346.
- [3] Donnet J B. 炭黑[M]. 王梦蛟,译. 北京:化学工业出版社, 1982:65.
- [4] Peng C C, Gopfert A, Drechsler M, et al. "Smart" Silica-Rubber Nanocomposites in Virtue of Hydrogen Bonding Interaction[J]. Polymer Advanced Technology, 2005, 16 (11/12): 770-782.
- [5] Frohlich J, Niedermeier W, Lufinsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(4):449-460.
- [6] 张士齐,文威,贾红兵,等. 白炭黑与 NR 的相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(3):141-144.
- [7] 韩晶杰,何雪莲,李秋影,等. HAF/NR 复合材料中填料/基体界面相互作用的控制及其对橡胶补强的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34(5):680-683.
- [8] Choi S S. Filler-Polymer Interactions in both Silica and Carbon Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(4):439-445.
- [9] Choi S S, Kim I S. Filler-Polymer Interactions in Filled Polybutadiene Compounds[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(6):1265-1269.

收稿日期:2012-07-10

Interfacial Interaction of Carbon Black and NBR

LIU Li^{1,2}, ZHANG Bao-gang², CHEN Dong-mei², YANG Huai¹

(1. University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The interfacial interaction of carbon black/NBR was investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that, compared with unfilled NBR compound, the C≡N stretching vibrational absorption, C—H bending vibrational absorption of trans 1, 4-butadiene groups and C—H bending vibrational absorption of methylene of carbon black/NBR compound showed red-shift, but those vibrational absorptions of titanium dioxide/NBR compound showed no shift. The type of carbon black had little influence on the FTIR spectrum of carbon black/NBR compound. The simulation experiments of small function molecules showed that carboxylic acid, carboxyl groups and big benzene ring system of carbon black had large contribution to the interfacial interaction of NBR and carbon black. The ammonolysis experiments showed that the interaction between carbon black and —CH=CH— and —CH₂ was different from the hydrogen-bond interaction between carbon black and —C≡N.

Key words: FTIR; NBR; carbon black; interfacial interaction