

原材料·配方

偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维对天然橡胶复合材料性能的影响

边慧光,张萌,韩德上,朱晓瑶,汪传生

(青岛科技大学机电工程学院,山东青岛 266042)

摘要:以天然胶乳浸润槟榔纤维,制备天然橡胶(NR)复合材料,研究偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维对NR复合材料性能的影响。结果表明:与未改性槟榔纤维的NR复合材料相比,偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的物理性能、耐溶剂性能和抗湿滑性能改善,剪切模量减小,滚动阻力提高;偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的综合性能优于偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的NR复合材料。

关键词:偶联剂Si69;纳米氧化锌;槟榔纤维;天然胶乳;天然橡胶;复合材料;改性

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ331.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)02-0109-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.02.0109



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硅烷偶联剂是一种重要的表面处理剂,其中偶联剂Si69的应用最为广泛,它能够很好地改善两种不同性质的材料之间的相容性。在加热条件下,偶联剂Si69的硅氧烷基团会发生水解反应,生成—SiOH,而—SiOH之间会发生缩合反应,脱水形成低聚硅氧烷^[1-2];低聚硅氧烷中含有大量未反应的一SiOH,其会与无机材料表面的一OH形成分子间氢键,产生初步结合;其后,偶联剂Si69与无机材料表面的一OH发生脱水反应,生成共价键,以分子链的形式完成偶联剂与无机材料表面的连接。而偶联剂Si69中的硫原子参与胶料的硫化反应,与橡胶连接。因此,偶联剂Si69成为槟榔纤维与橡胶基体之间的桥梁,使得橡胶与槟榔纤维紧密结合。本工作以天然胶乳浸润槟榔纤维,制备天然橡胶(NR)复合材料,比较偶联剂Si69-纳米氧化锌改性以及偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维对NR复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳(固形物质量分数为0.6)和槟榔,泰国进口产品;偶联剂Si69,连云港锐巴化工有限公司产品;纳米氧化锌水分散液,质量分数为0.5,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。

1.2 配方

天然胶乳(以干胶计) 100,炭黑N330 40,槟榔纤维 4,粘合剂RA-65 2.5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,纳米氧化锌 变量,偶联剂Si69 变量。

1.3 主要设备和仪器

DY-800Y型多功能制样粉碎机,河南新元煤质分析仪器有限公司产品;QM-QX4型球磨机,南京南大仪器有限公司产品;0.3 L型密炼机,青岛科技大学自主研制;SK-168型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;QLB-400X400X2型平板

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019GGX102018);青创科技计划项目(2019KJB007);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介:边慧光(1982—),男,山东菏泽人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的教学和科研工作。

E-mail:bianhuiguang@163.com

引用本文:边慧光,张萌,韩德上,等.偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维对天然橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(2):109-113.

Citation:BIAN HuiGuang, ZHANG Meng, HAN Deshang, et al. Effect of Areca Fiber Modified by Coupling Agent Si69-Nano Zinc Oxide on Properties of NR Composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(2): 109-113.

硫化机,青岛亚东橡胶有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪和GT-7017-NM型热氧老化试验箱,高铁科技股份有限公司产品;UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;METER-150型动态力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

1.4.1 槟榔纤维

对新鲜的槟榔进行初步处理,去掉果皮和核,自然晾干,然后放入粉碎机中粉碎,得到长纤维,此时得到的长纤维含有大量粉碎纤维残渣,用去离子水进行洗涤。洗涤后的长纤维放入恒温(60℃)干燥箱中干燥8 h^[3-4]。将干燥后的长纤维放入盛有NaOH溶液(固液比为1:10)的球磨罐中,球磨4 h,将溶液过滤,得到的纤维放入恒温(60℃)干燥箱中干燥8 h。之后,将所得纤维放入盛有KOH溶液(固液比为1:20)烧杯中,油浴(140℃)蒸煮8 h,将溶液过滤,得到的纤维放入恒温(80℃)干燥箱中干燥8 h。最后,得到所需槟榔纤维。

1.4.2 NR复合材料

1.4.2.1 未改性槟榔纤维的NR复合材料

未改性槟榔纤维的NR复合材料的制备工艺如下。①在天然胶乳中加入槟榔纤维,超声振荡下低速搅拌2 h^[5],使得槟榔纤维在胶乳中充分浸润。之后,将胶乳倒入大托盘中平铺并烘干,制得槟榔纤维的NR母胶。②将母胶加入密炼机中进行混炼,加料顺序为:母胶(30 s)→炭黑和小料(2 min)→提压砗扫车(1 min)→排胶,得到一段混炼胶。③一段混炼胶与硫黄和促进剂在开炼机上混炼均匀后薄通、打三角包、下片,制得终炼胶。④终炼胶于自然状态下停放6 h后在平板硫化机上硫化,硫化温度为150℃/10 MPa× t_{90} ^[6]。

1.4.2.2 偶联剂Si69改性槟榔纤维的NR复合材料

偶联剂Si69改性槟榔纤维的NR复合材料的制备工艺如下。①将偶联剂Si69加入天然胶乳中,超声波震荡3次,每次3 min,加入槟榔纤维,低速搅拌2 h,使槟榔纤维在胶乳中充分浸润。之后,将混合液倒入大托盘中铺平并烘干,制得偶联剂Si69改性

槟榔纤维的NR母胶。②—④步骤同上。

1.4.2.3 纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料

纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的制备工艺如下。①将纳米氧化锌水分散液加入天然胶乳中,超声波震荡3 min,分次加入槟榔纤维,每次低速搅拌10 min,共进行1 h。之后,将胶乳倒入大托盘中铺平并烘干^[7],制得纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR母胶。②—④步骤同上。

1.4.2.4 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料

偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的制备工艺如下。①将偶联剂Si69加入天然胶乳中,超声波震荡3 min,加入纳米氧化锌超声震荡3次,每次3 min,加入槟榔纤维,低速搅拌2 h,使槟榔纤维在胶乳中充分浸润。之后,将胶乳倒入大托盘中铺平并烘干,制得纳米氧化锌-偶联剂Si69改性槟榔纤维的NR母胶。②—④步骤同上。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

复合材料的物理性能按照相应国家标准进行测试。

1.5.2 溶胀性能

称取30 g复合材料,初始质量记为 m_0 ,浸泡在广口瓶的甲苯中,恒温(30℃)水浴,每隔40 min取出试样,称量质量,直到试样质量恒定,该质量记为 m ,计算复合材料的溶胀度 $Q_m = (m - m_0) / m_0 \times 100\%$ 。

1.5.3 RPA分析

复合材料的应变扫描条件为温度 150℃,频率 0.1 Hz,应变范围 0~40%。

1.5.4 DMA分析

复合材料的温度扫描采用拉伸模式,频率为10 Hz,静态应变为5%,静态应力为70 N,动态应变为0.25%,动态应力为60 N,温度范围为-65~65℃,升温速率为2℃·min⁻¹。

1.5.5 SEM分析

将复合材料拉伸性能测试的哑铃形试样拉断断面进行喷金处理,采用SEM观察短纤维与橡胶的粘附形态。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的物理性能如表1所示。

表1 不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的物理性能
Tab.1 Physical properties of NR composites with different modified areca fiber

项 目	槟榔纤维改性方式			
	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	52	53	53	53
100%定伸应力/MPa	3.56	4.45	4.67	4.71
300%定伸应力/MPa	14.21	16.59	16.28	17.01
拉伸强度/MPa	22.45	27.21	24.66	28.34
拉断伸长率/%	410	443	443	446
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	70	67	72
回弹值/%	70.45	71.32	70.11	72.13
DIN磨耗量/cm ³	0.115	0.091	0.106	0.085

注: 改性方式1—4分别为未改性、偶联剂Si69改性、纳米氧化锌改性和偶联剂Si69-纳米氧化锌改性。

从表1可以看出, 偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的物理性能不如偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的复合材料。这是因为胶乳浸渍使得槟榔纤维被橡胶分子充分包裹, 加入偶联剂Si69后, 硅烷偶联反应使得包裹更加紧密, 槟榔纤维与橡胶基体之间形成均匀的界面相, 粘合更加紧密; 在硫化过程中, 纳米氧化锌起到促进作用, 复合材料的交联密度提高, 交联网络中缺陷减少。偶联剂Si69-纳米氧化锌改性的槟榔纤维的复合材料的物理性能较优。

2.2 溶胀性能

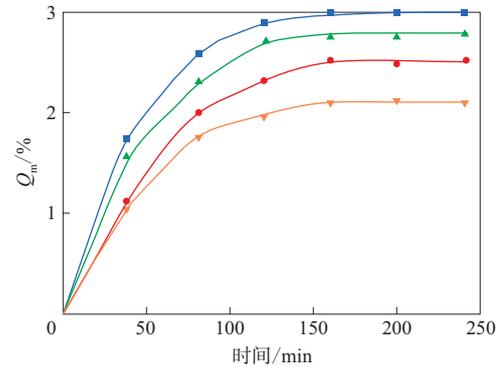
不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的溶胀性能如图1所示。

从图1可以看出, 偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的耐溶胀性能不如偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的复合材料。这是因为加入偶联剂Si69后, 硅烷偶联反应使得槟榔纤维和橡胶基体连接更加紧密, 当溶剂进入橡胶分子链时, 较好的粘合使得橡胶基体的形变受到较大的限制^[8]; 而纳米氧化锌的加入使得复合材料的交联网络均匀, 缺陷减少, 同时致使硅烷偶联反应形成的紧密结合分布均匀, 溶剂的溶胀作用降低。

2.3 RPA分析

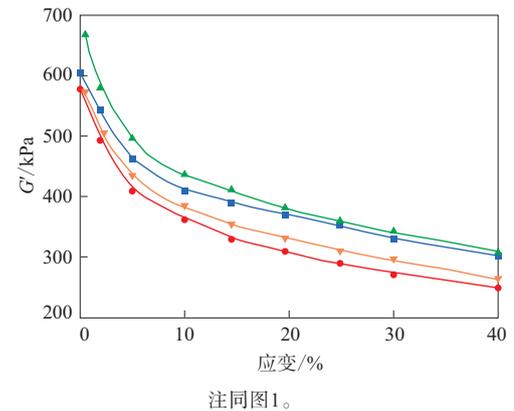
不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的RPA

曲线如图2所示, G' 为剪切模量。



槟榔纤维改性方式: ■—未改性; ●—偶联剂Si69改性; ▲—纳米氧化锌改性; ▼—偶联剂Si69-纳米氧化锌改性。

图1 不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的溶胀性能
Fig.1 Swelling properties of NR composites with different modified areca fiber



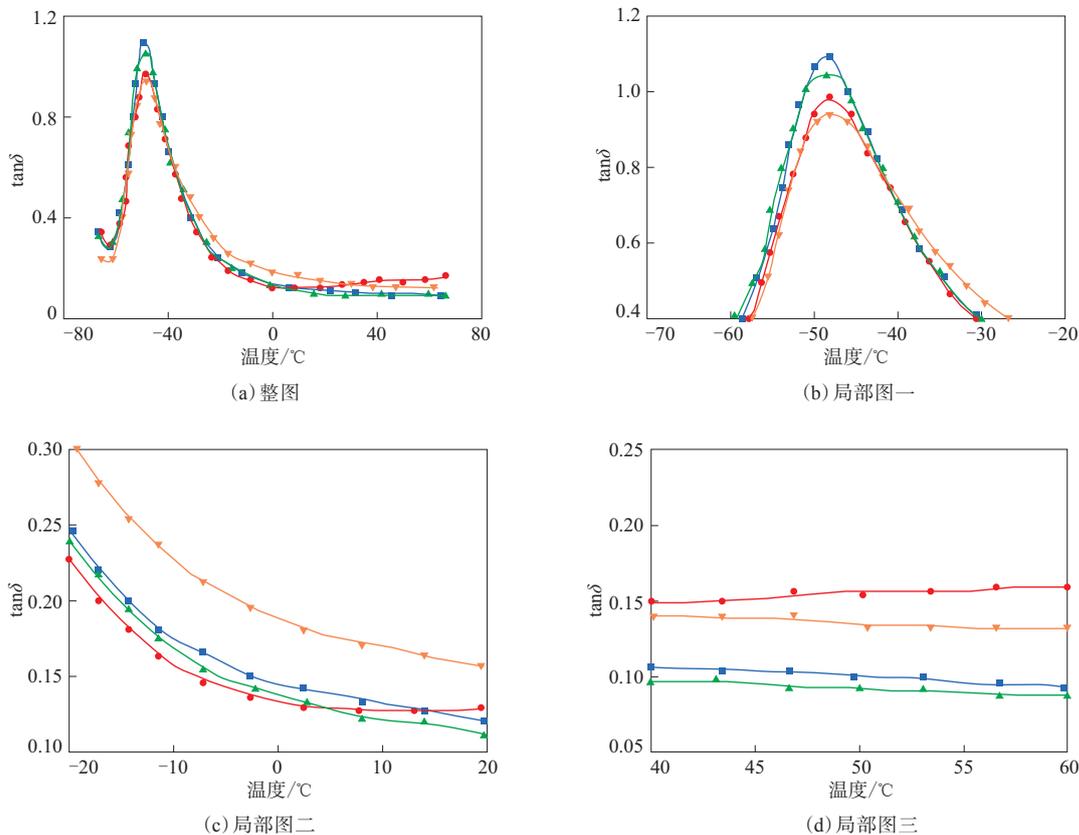
注同图1。

图2 不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的RPA曲线
Fig.2 RPA curves of NR composites with different modified areca fiber

从图2可以看出: 与未改性槟榔纤维的复合材料相比, 纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的 G' 增大, 这是因为纳米氧化锌的加入使得复合材料的交联程度提高; 偶联剂Si69单独改性槟榔纤维的复合材料的 G' 减小, 这是因为偶联剂Si69在橡胶基体中起润滑作用, 有效地降低了复合材料的Payne效应; 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维对复合材料的 G' 的影响有所抵消, 故其复合材料的 G' 介于偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料之间, 小于未改性槟榔纤维的复合材料, 但不影响复合材料的使用性能。

2.4 DMA分析

不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的DMA曲线如图3所示, $\tan\delta$ 为损耗因子。



注同图1。

图3 不同改性方式槟榔纤维的NR复合材料的DMA曲线
Fig.3 DMA curves of NR composites with different modified areca fiber

从图3 (a) 可以看出, 纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的DMA曲线与未改性槟榔纤维的复合材料相近, 偶联剂Si69单独改性槟榔纤维的复合材料的DMA曲线与偶联剂Si69-纳米氧化锌改性的复合材料相近。由此推断, 纳米氧化锌单独改性槟榔纤维对复合材料的粘弹性影响不大。

从图3 (b) 可以看出, 与未改性槟榔纤维的复合材料相比, 偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的 $\tan\delta$ 峰值明显减小, 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的复合材料的 $\tan\delta$ 峰值减小更为明显。这是由于在玻璃化转变区域, 复合材料的内耗主要是通过橡胶分子链段的运动产生, 偶联剂Si69加入后橡胶与槟榔纤维形成的稳定界面相, 有效限制了橡胶分子链的运动。

从图3 (c) 可以看出, 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的复合材料的抗湿滑性能得到大幅度的提升。

从图3 (d) 可以看出, 与未改性槟榔纤维的复

合材料相比, 纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料的滚动阻力略有下降, 偶联剂Si69单独改性槟榔纤维的复合材料的滚动阻力大幅提高, 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的复合材料的滚动阻力增幅增幅介于偶联剂Si69与纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的复合材料之间。

2.5 SEM分析

偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的拉伸试样断面的SEM照片见图4。

从图4可以看出, 试样断面的槟榔纤维未被拔出, 纤维端部有明显的断裂痕迹, 这说明纤维有效地承受了拉伸应力。纤维外露表面存在残余胶料, 这说明偶联剂Si69加入后, 硅烷偶联反应形成的界面相被破坏, 拉伸应力破坏了槟榔纤维与橡胶基体的粘合, 这与复合材料物理性能试验结果符合。

3 结论

与未改性槟榔纤维的NR复合材料相比, 偶联

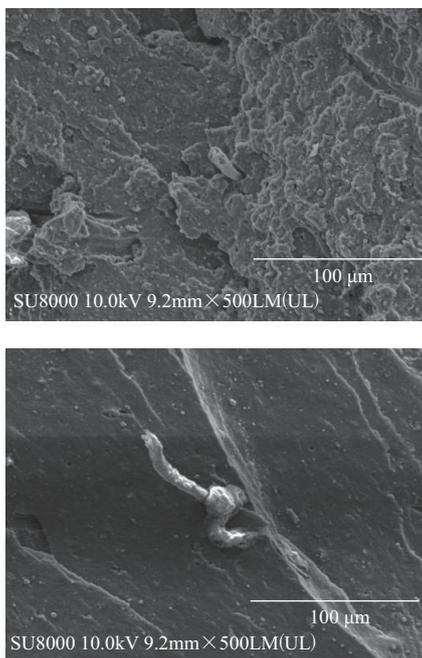


图4 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的SEM照片

Fig.4 SEM photos of NR composite of areca fiber modified by coupling agent Si69-nano ZnO
剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的物理性能、耐溶剂性能和抗湿滑性能改善, G' 减

小,滚动阻力提高;偶联剂Si69-纳米氧化锌改性槟榔纤维的NR复合材料的综合性能优于偶联剂Si69和纳米氧化锌单独改性槟榔纤维的NR复合材料。

参考文献:

- [1] 罗琼林,彭倩,王仁成,等. 酸性活性修饰剂对白泥/丁腈橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 化工进展,2016,35(S1):248-254.
- [2] 田雅娟,石光,王云,等. 乙烯基硅烷接枝聚丙烯对聚丙烯/黄麻纤维复合材料性能的影响[J]. 塑料工业,2015,43(2):35-37.
- [3] 刘毅,闻海峰,彭阳,等. ADA螯合纤维素的合成及吸附性能[J]. 净水技术,2018,37(1):97-105.
- [4] 李杨,白琪俊,段攀峰,等. 偶联剂KH570对吸油树脂性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2017,34(4):47-50,59.
- [5] 边慧光,朱晓瑶,李光超,等. 利用超声波技术预处理天然胶乳的实验研究[J]. 弹性体,2018,28(2):57-63.
- [6] 边慧光,田晓龙,汪传生,等. 硫化温度对白炭黑填充胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(2):216-218.
- [7] 李利,肖培光,吴浩,等. 白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(5):65-69.
- [8] Fu P, Yang M, Su X, et al. Experimental Study on Dual Rotors Rubber Continuous Mixer[C]. IEEE Advanced Information Technology, Electronic & Automation Control Conference. Chongqing: IEEE, 2017:2265-2269.

收稿日期:2020-09-24

Effect of Areca Fiber Modified by Coupling Agent Si69-Nano Zinc Oxide on Properties of NR Composites

BIAN Huiguang, ZHANG Meng, HAN Deshang, ZHU Xiaoyao, WANG Chuansheng
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Natural rubber (NR) composites was prepared by impregnating areca fiber with natural latex. The effect of areca fiber modified by coupling agent Si69-nano zinc oxide on the properties of NR composites was investigated. The results showed that, compared with NR composites with unmodified areca fiber, the physical properties, solvent resistance and wet sliding resistance of NR composites with the areca fiber modified by coupling agent Si69-nano zinc oxide were improved, the shear modulus was reduced, and the rolling resistance increased. The overall performance of the NR composites with the areca fiber modified by coupling agent Si69-nano zinc oxide was better than that of the NR composites with the areca fiber modified by coupling agent Si69 or nano zinc oxide alone.

Key words: coupling agent Si69; nano zinc oxide; areca fiber; natural latex; NR; composite; modification