

氢化天然橡胶/氢氧化镁/环氧化天然橡胶复合材料的制备及性能研究

潘勇军,张承启,雷宽宏,陆挺,黄年华

(武汉纺织大学材料科学与工程学院,湖北武汉 430073)

摘要:采用水合肼/双氧水/硫脲体系对天然胶乳进行氢化改性制备氢化天然橡胶(HNR),研究HNR/氢氧化镁[Mg(OH)₂]/环氧化天然橡胶(ENR)复合材料的微观结构和性能。结果表明:制备HNR的最佳氢化条件为水合肼/NR的C=C键物质的量比 5.5/1,双氧水/水合肼物质的量比 1.85/1,硫酸铜浓度 3.5 mmol·kg⁻¹,表面活性剂浓度 20 g·kg⁻¹;HNR/Mg(OH)₂/ENR复合材料具有良好的界面相容性;HNR/Mg(OH)₂/ENR并用比为10/5/5的复合材料极限氧指数达到20.7%,阻燃性能良好。

关键词:天然橡胶;氢化天然橡胶;环氧化天然橡胶;氢氧化镁;阻燃性能

中图分类号:TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)12-19-05

天然橡胶(NR)具有优异的综合性能,广泛应用于轮胎及橡胶制品,但其耐老化性能、抗湿滑性能和滚动阻力等不够理想。为了拓展NR应用领域,对NR进行了改性研究,改性NR及其新型复合体系具有较高的经济价值和良好的应用前景。氢化天然橡胶(HNR)由于分子链的饱和度增大,耐老化性能大幅提高。环氧化天然橡胶(ENR)既保留了NR的基本性能,又具有良好的耐油性能、气密性能、抗湿滑性能和较低的滚动阻力^[1-2]。ENR用于轮胎胎面胶,可在不损害胎面胶耐磨性能的前提下,降低滚动阻力,提高湿抓着力性能。

NR的阻燃性能和补强性能一直是研究热点。NR氧指数约为17,其易燃且在燃烧过程中会释放大黑烟,因此提高NR的阻燃性能非常重要^[3]。阻燃尤其是环保无卤阻燃胶料用补强填料除应具有较好的补强性能外,还需要具有优良的阻燃性能。传统补强填料炭黑在阻燃性能方面不足,因此具有补强作用的无卤阻燃填料逐渐受到关注。近年来,利用纳米阻燃材料的尺寸效应来提高胶料的阻燃性能得到重视。纳米氢氧化镁[Mg(OH)₂]

是近年开发的无机无卤阻燃填料,具有较高的阻燃性能和补强性能,其在橡胶和塑料中应用时用量一般超过30份。阻燃填料在胶料中的分散性直接影响胶料的物理性能和阻燃性能。因此,保证阻燃填料在胶料中均匀分散十分重要^[4]。

本工作通过对天然胶乳(NRL)进行氢化改性制备HNR,并将HNR与Mg(OH)₂和ENR共混制备HNR/Mg(OH)₂/ENR复合材料,以制造具有良好物理性能和阻燃性能的橡胶制品。

1 实验

1.1 主要原材料

高氨浓缩NRL(固体质量分数为0.4),武汉时代宏业工贸有限公司提供;水合肼(分析纯),天津市博迪化学试剂有限公司产品;双氧水(质量分数为0.3),天津市广成化学试剂有限公司产品;硼酸(分析纯),上海实验试剂有限公司产品;Mg(OH)₂(工业级),辽宁盖州无机化工厂产品。

1.2 试验设备与仪器

XK-160型开炼机,江都市天发试验机械厂产品;XLB-D型硫化机,湖州东方机械有限公司产品;WDW-20E型万能材料试验机,济南试金集团有限公司产品;Avatar 360型智能傅里叶红外光谱仪,德国Bruker公司产品;XZF-100型氧指数测定

基金项目:武汉纺织大学大学生创新计划项目(2013CXXL002和141073011)。

作者简介:潘勇军(1973—),男,湖北孝感人,武汉纺织大学讲师,硕士,主要从事聚合物复合材料与多相聚合物研究工作。

仪,承德市科承试验机有限公司产品;204F1型差示扫描量热(DSC)仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 HNR

将50 gNRL加入50 mL蒸馏水中,搅拌均匀,加入硫酸铜和表面活性剂搅拌1 h,再加入一定量的水合肼及硫脲,升温至40~45℃,缓慢滴加双氧水和硼酸,反应3~5 h,保温30 min,制得氢化NRL(HNRL)。HNRL用氯化钠溶液(质量分数为0.2)进行沉降,再用蒸馏水洗涤,烘干,得到HNR。

1.3.2 ENR/Mg(OH)₂/HNR复合材料

将ENR与Mg(OH)₂分别以4/6,5/5,6/4,7/3,8/2,9/1的质量比共混。将与ENR/Mg(OH)₂共混物等质量的HNR在开炼机上薄通,再加入ENR/Mg(OH)₂共混物进行共混,辊温低于60℃,共混开始和结束时分别薄通5次。

1.3.3 压片和裁样

复合材料在25 t平板硫化机上压片,条件为120℃×20 min。裁取的试样尺寸为100 mm×7 mm×4 mm。

1.4 性能测试

(1) 红外光谱:采用傅里叶红外光谱仪测试HNR的红外光谱。

(2) 物理性能:采用万能材料试验机测试复合材料的物理性能。

(3) 燃烧性能^[5]:采用氧指数测定仪测试复合材料的极限氧指数。

(4) DSC分析:温度范围为-40~60℃,升温速率为5℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 氢化条件正交试验

通过L₉(3⁴)正交试验确定最佳氢化条件。因子A为水合肼/NR的C=C键物质的量比,因子B为双氧水/水合肼物质的量比,因子C为硫酸铜浓度(mmol·kg⁻¹),因子D为表面活性剂浓度(g·kg⁻¹)。每个因子各选3个水平。正交试验因子与水平如表1所示。正交试验方案和试验结果如表2所示。

从表2可以看出,对HNR氢化度影响由大到小的因子顺序为A,C,B,D,最优水平为A₃B₃C₃D₁,即最

表1 正交试验因子与水平

水平	因子			
	A	B	C	D
1	4.5/1	1.65/1	2.5	20
2	5.0/1	1.75/1	3.0	25
3	5.5/1	1.85/1	3.5	30

表2 L₉(3⁴)正交试验方案及试验结果

序号	因子				氢化度/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	80
2	1	2	2	2	82
3	1	3	3	3	85
4	2	1	3	2	82
5	2	2	1	3	78
6	2	3	2	1	83
7	3	1	2	3	84
8	3	2	3	1	88
9	3	3	1	2	85
K ₁	247	246	243	251	
K ₂	243	248	249	249	
K ₃	257	253	255	247	
k ₁	82.3	82.0	81.0	83.7	
k ₂	81.0	82.7	83.0	83.0	
k ₃	85.7	84.3	85.0	82.3	
极差(R)	4.7	2.3	4.0	1.4	

佳氢化条件为水合肼/NR的C=C键物质的量比5.5/1,双氧水/水合肼物质的量比1.85/1,硫酸铜用量3.5 mmol·kg⁻¹,表面活性剂用量20 g·kg⁻¹。

2.2 HNR的红外光谱

NR氢化试验产物用红外光谱法进行分析。红外光谱中1 450和842 cm⁻¹处的峰为顺式-1,4-结构的特征吸收峰,1 730和1 640 cm⁻¹处的峰为C=C键的特征吸收峰。曾焕庭等^[6]用该方法测定不饱和和聚合物中C=C键含量,但结果与实际值稍有差别。

在NR氢化反应过程中,NR的C=C键打开形成聚乙烯链段[-(CH₂)_n-],因此可选择C=C键伸缩振动峰面积定量表征反应程度。随着反应进行,NR的C=C键含量减小,其特征吸收峰面积明显减小,因此以反应过程中峰面积(A)变化作为C=C键氢化度(P_n)的定量分析参数较好^[7]。P_n可按式(1)计算。

$$P_n = (A_0 - A_n) / (A_0 - A_\infty) \times 100\% \quad (1)$$

式中,A₀,A_n,A_∞分别为未氢化、发生氢化反应以及氢化度为100%的产物的C=C键峰面积。

HNR和NR的红外光谱如图1所示。从图1可

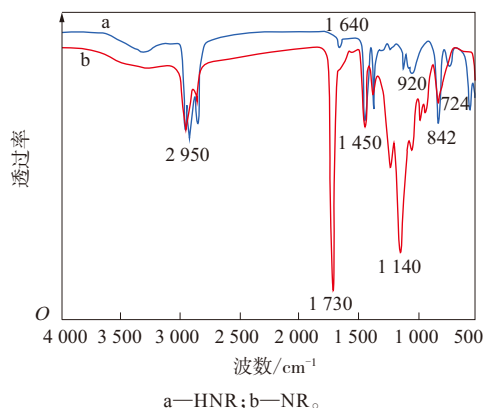


图1 HNR和NR的红外光谱

可以看出:HNR与NR有许多相同基团,如 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$,但NR谱线中没有 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的特征吸收峰,HNR谱线中 $\text{C}=\text{C}$ 键特征吸收峰面积减小,这说明NR经过氢化后, $\text{C}=\text{C}$ 键打开形成 $-(\text{CH}_2)_n-$ 链段而结晶,氢化度越大,结晶度越高,结晶形成的物理交联点越多,进而形成结晶微区;随着结晶微区的形成,在波数 724 cm^{-1} 处出现明显的 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>4$)特征吸收峰。

2.3 DSC分析

HNR和HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料的DSC曲线分别如图2和3所示。

对比图2和3可以看出,与HNR的玻璃化温度(T_g)相比,加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料 T_g 较低,一个原因是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与ENR的环氧基有相互吸引作用,减小了ENR分子间环氧基的相互作用,相当于阻燃填料使环氧基团间发生屏蔽,另一个原因是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分子比HNR分子小得多,活动较容易,可提供链段活动所需的空间。

从图3(a)和(b)可以看出,复合材料在 $0\text{ }^\circ\text{C}$

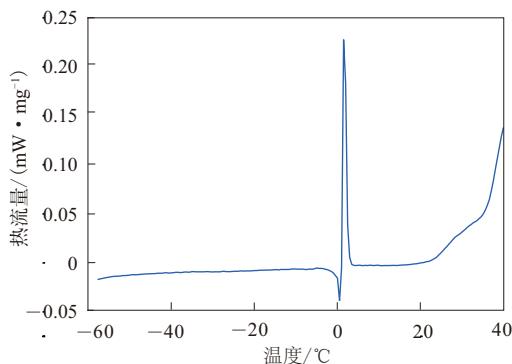
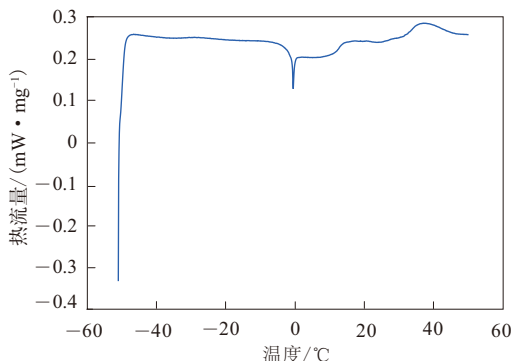
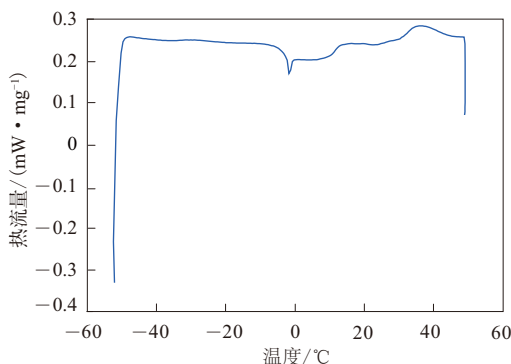


图2 HNR的DSC曲线

(a) HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR并用比为10/2/8(b) HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR并用比为10/4/6图3 HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料的DSC曲线

以上有一个较高的结晶熔融吸热峰, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增大,结晶熔融吸热峰的位置向低温偏移,这是由于加入阻燃填料使NR大分子链间形成了插层型纳米复合结构,分子间的晶格结构变得不规整,而破坏其不规整晶格结构的热量较破坏规整晶格结构小,因此复合材料在较低温度下发生熔融。

2.4 复合材料的阻燃性能

ENR中引入了环氧基团,分子链的饱和度增大,环氧基团与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 离子形成氢键,橡胶分子与无机阻燃填料的相容性提高,使无机粒子在橡胶中分散均匀,复合材料的阻燃性能提高。随着ENR环氧化程度增大,极性增强,其与HNR的共混性能改善,与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更好地结合,复合材料的化学性能更稳定,阻燃性能提高。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量对HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料极限氧指数的影响如图4所示。

从图4可以看出,随着HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数增大,复合材料的极限氧指数增大,这是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使NR分子链层

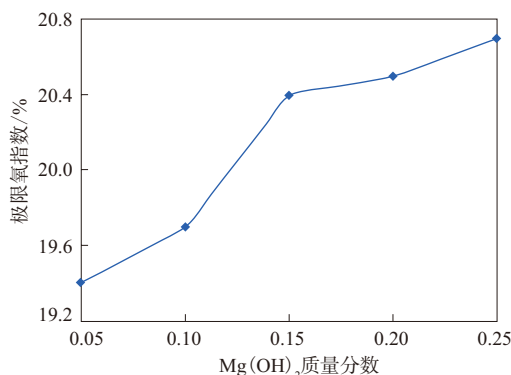


图4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量对HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料极限氧指数的影响

间距增大,使NR易于吸热降解,复合材料的阻燃效果更加明显。

2.5 复合材料的物理性能

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量对HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响分别如图5和6所示。

从图5可以看出,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增大,HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料的拉伸强度先总体增大,在达到一定值后减小,这可能是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 破坏了HNR和ENR分子间的界面作用造成的。

从图6可以看出,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增大,HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料的拉断伸长率先呈总体减小趋势,在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数为0.3时较大。分析原因,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量较小时复合材料的拉断伸长率下降可能是加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 破坏了HNR和ENR分子间的相容性造成的;当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

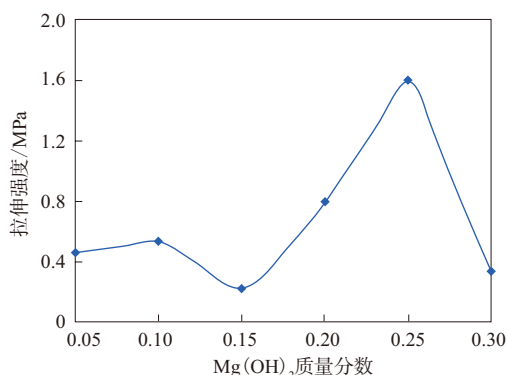


图5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量对HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料拉伸强度的影响

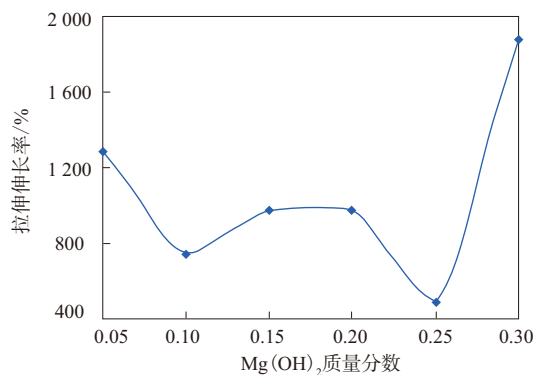


图6 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量对HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料拉断伸长率的影响

含量增大时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与ENR分子链中的环氧基产生氢键作用,使复合材料的拉断伸长率提高。

3 结论

(1) 在水合肼/NR的 $\text{C}=\text{C}$ 键物质的量比为5.5/1、双氧水/水合肼物质的量比为1.85/1、硫酸铜浓度为 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、表面活性剂浓度为 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的氢化条件下制得的HNR氢化度最高。

(2) HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR复合材料的物理性能显示其有良好的界面相容性。

(3) HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR质量比为10/5/5的复合材料极限氧指数达到20.7%,具有良好的阻燃性能。

参考文献:

- [1] Baker C S L. Epoxidized Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 67.
- [2] Gelling I R. Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic acid[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 86.
- [3] 李博, 刘岚, 罗鸿鑫, 等. 有机蒙脱土/NR纳米复合材料的阻燃性能研究[J]. 高分子学报, 2007, 5(5): 456-461.
- [4] 胡源, 宋磊. 纳米技术在阻燃材料中的应用[J]. 火灾科学, 2001, 10(1): 48-52.
- [5] 王贵一. 橡胶燃烧性能的测定[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(4): 57-62.
- [6] 曾焕庭. 合成橡胶的红外光谱分析(下)[J]. 合成橡胶工业, 1978, 1(3): 56.
- [7] 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.

收稿日期: 2016-08-16

Preparation and Properties of HNR/Magnesium Hydroxide/ENR Composites

PAN Yongjun, ZHANG Chengqi, LEI Kuanhong, LU Ting, HUANG Nianhua

(College of Material Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: Hydrogenated natural rubber (HNR) was prepared by using hydrazine hydrate/hydrogen peroxide/thiourea system to modify natural rubber latex. The microstructure and properties of HNR/magnesium hydroxide [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]/epoxidized natural rubber (ENR) composites were investigated. The results showed that the optimum hydrogenation conditions for the preparation of HNR: the mole ratio of hydrazine hydrate/ $\text{C}=\text{C}$ double bonds of NR was 5.5/1, the mole ratio of hydrogen peroxide/hydrazine hydrate was 1.85/1, the concentration of copper sulfate was $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the concentration of surfactant was $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The composites possessed good interfacial compatibility. When the blending ratio of HNR/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ENR was at 10/5/5, the limited oxygen index of the composites reached 20.7%, showing good flame retardant property.

Key words: natural rubber; hydrogenated natural rubber; epoxidized natural rubber; magnesium hydroxide; flame retardant property

固特异大连普兰店工厂第5期扩建项目开工

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2016年11月2日,固特异大连普兰店工厂第5期扩建项目开工奠基仪式在大连隆重举行。项目投资4.85亿美元,固特异在大连普兰店工厂的总投资额达到16亿美元。2020年普兰店工厂第5期扩建项目完成后,固特异的生产能力将大幅提升,新增乘用车子午线轮胎年生产能力500万条,从而更好地满足中国乘用车和商用车市场以及亚太地区市场的产品需求,同时对固特异在全球的发展也具有非凡的战略意义。

固特异全球董事长兼总裁理查德·克莱默先生表示,从固特异中国大连普兰店工厂2011年竣工到现在的第5期扩建项目,固特异始终践行了在中国市场保持长期可持续发展的承诺。此次投资主要提高优质大轮辋直径轮胎的生产能力,优质大轮辋直径轮胎的增长速度高于轮胎行业整体水平,有利于体现固特异的品牌价值。中国是固特异重要和关键的市场之一。大连普兰店工厂第5期扩建项目全面投产时,其全球品牌形象及创新产品组合有助于固特异在中国市场取得并保持竞争优势。

2009年,占地78.03万 m^2 的固特异大连普兰店

工厂破土动工,于2011年竣工,2012年正式投产。从轮胎制造的原料采购、生产工艺到成品测试的整个链条,固特异始终将产品品质放在首位,坚持以严格的标准、先进的设备以及专业的人员来确保每一条出厂轮胎都能达到高标准,为中国消费者驾乘提供可靠的安全保障。作为全球轮胎行业领先的绿色轮胎工厂之一,普兰店工厂采用绿色环保设计,同时严格执行高效、环保的运营标准。其始终遵循“废弃物零填埋”理念,通过分离、回收以及再利用生产过程中产生的废弃物,尽可能降低对环境造成的影响。

此外,固特异在亚太地区的唯一研发中心——固特异中国研究开发中心也坐落于普兰店工厂内。自2015年3月建成投入使用后,固特异中国研究开发中心有效提升了固特异在亚太地区的产品研发能力,并推进了公司高性能轮胎产品的研发速度与效率,更好地满足了消费者与主流汽车制造商的需求。

固特异将继续在轮胎研发方面走在创新科技的前沿,坚持不懈地追求以安全为核心的产品制造,为行业树立科技和性能的新标杆。

(本刊编辑部)