

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究

艾军伟¹, 刘芳¹, 曾宗强², 朱立新^{1*}, 贾德民¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

摘要:采用偶联剂 Si69 包覆改性的淀粉部分替代炭黑, 制备改性淀粉/炭黑/天然橡胶(NR)复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明:与未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料相比, 偶联剂 Si69 改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的加工性能改善, 滚动阻力降低, 物理性能、压缩疲劳性能和耐热空气老化性能提高, 耐磨性能下降; 改性淀粉在 NR 基体中的分散性改善。

关键词:偶联剂; 包覆改性; 淀粉; 炭黑; 天然橡胶; 复合材料; 动态性能

中图分类号:TQ330. 38⁺1/⁺3/⁺7; TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)12-0709-07

随着环保意识的不断提高以及石油能源的日益短缺, 人们对轮胎性能提出了更高的要求, 如要求能耗低、滚动阻力小、耐磨性能好和使用安全等, 因此人们一直在传统橡胶补强剂炭黑以外寻找新的材料。美国固特异橡胶轮胎公司开发了一项被称为“BioTred”的新技术, 即以改性淀粉部分替代炭黑或白炭黑用于轮胎胎面胶中, 可消除静电, 减小滚动阻力, 降低噪声, 减少二氧化碳排放量, 提高轮胎的综合性能。

淀粉具有可再生周期短、资源丰富、价廉、质轻、无污染等优点, 但由于淀粉粒径较大, 且含有大量羟基, 因此其不仅难以加工, 而且与高分子材料之间的相容性较差, 与橡胶之间也很难形成较好的界面结合, 淀粉颗粒在橡胶中难以分散。

本工作采用包覆法, 首先将淀粉在气流磨中冲击粉碎, 并使双(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物(偶联剂 Si69)在淀粉表面形成气膜包覆, 然后用偶联剂 Si69 包覆改性的淀粉部分替代炭黑, 制备淀粉/炭黑/天然橡胶(NR)复合材料, 研究偶联

剂 Si69 包覆改性对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 泰国产品, 广州橡胶制品研究所提供; 玉米淀粉, 食品级, 河北昌黎县淀粉厂产品; 偶联剂 Si69, 中国台湾欧士曼橡胶助剂公司产品; 炭黑 N220, 东海印永业(集团)股份有限公司产品; 硫黄, 牌号 S-80, 广州力本橡胶原料有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
炭黑 N220	45	36	36	36	36	
淀粉	0	9	9	9	9	
偶联剂 Si69	0	0	0.8	1.6	2.4	

注: 其余组分及用量为 NR 100, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 1.5, 防老剂 RD 1, 石蜡 1, 硫黄 1.4, 促进剂 CZ 1.7, 促进剂 D 2。

1.3 试样制备

胶料在 Φ160 mm 两辊开炼机上混炼, 在 25 t 平板硫化机上硫化, 硫化条件为 145 ℃×*t*₉₀。

制备工艺如图 1 所示。

基金项目:农业部热带作物产品加工重点开放实验室开放基金项目(rzdkf2009-16)

作者简介:艾军伟(1984—), 男, 河南许昌人, 华南理工大学在读硕士研究生, 主要从事高性能橡塑材料的研究。

* 通信联系人

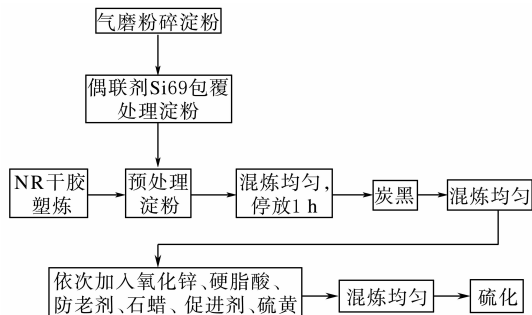


图1 制备工艺

1.4 测试分析

1.4.1 淀粉疏水性

采用 DSA100 型光学接触角测试仪(德国 KRÜSS 公司产品),以水为分析液体,样品在测试前充分干燥后被压成光滑的片状。每组数据测试 5 个点,取其算术平均值为样品的接触角。

1.4.2 硫化特性

采用 UR2030 型硫化仪(中国台湾优肯科技股份有限公司)于 145 ℃ 下测定硫化曲线。

1.4.3 加工性能

采用 VISCO-ELASTOGRAPH 型橡胶加工分析仪(RPA,德国 GÖTTFERT 公司产品)进行测试。混炼胶的应变扫描条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.7%~210%。

1.4.4 动态力学性能

采用 DMA242C 型动态力学分析仪(DMA,德国耐驰公司产品)进行测试。试验条件为:拉伸模式,温度范围 -100~+80 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 5 Hz。

1.4.5 物理性能

邵尔 A 型硬度采用 LX-A 型硬度计(上海六菱仪器厂产品)按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试。拉伸性能和撕裂性能采用 UT-2080 型电子拉伸试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司)分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸试样为哑铃形,宽度为 6 mm,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;撕裂试样为直角形。压缩永久变形采用 B 型限制器按 GB/T

7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试,试验条件为 70 ℃×2 h,压缩率为 25%。

1.4.6 压缩疲劳性能

采用 UD-3801 型压缩疲劳生热试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》进行测试,模腔温度 55 ℃,冲程 4.45 mm,预应力 2.45 MPa,压缩频率 1 800 r·min⁻¹。

1.4.7 耐磨性能

采用 GT-7012-A 型阿克隆磨耗机[高铁检测仪器(东莞)有限公司产品]进行测试。试验胶条宽度为 12.7 mm,厚度为 3.2 mm。将胶条粘在直径为 68 mm、厚度为 12.7 mm、邵尔 A 型硬度为 75~80 度的胶轮上,先预磨 10 min,再按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试,试验结果取 2~3 次测量数据的平均值。

1.4.8 耐热空气老化性能

采用 UA-207 1B 型老化试验箱(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,试验条件为 100 ℃×48 h。

1.4.9 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用 LEO 1530VP 型场发射 SEM(德国 LEO 公司产品)观察填料在橡胶中的微观分散和形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉的疏水性

偶联剂 Si69 包覆改性前后淀粉表面的接触角如图 2 所示。

从图 2 可以看出:未改性淀粉表面的接触角为零,表现为完全亲水性;采用质量分数为 0.02 的偶联剂 Si69 包覆改性淀粉表面的接触角超过 90°,疏水性显著增强。这是因为淀粉表面富含亲水性羟基基团,经偶联剂 Si69 包覆改性后,表面被一层薄的疏水性偶联剂 Si69 充分覆盖,有效地改善了淀粉对橡胶的亲水性。

偶联剂 Si69 质量分数分别为 0, 0.02, 0.05,

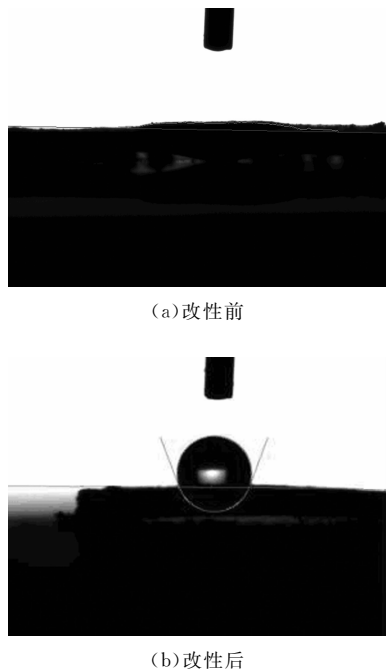


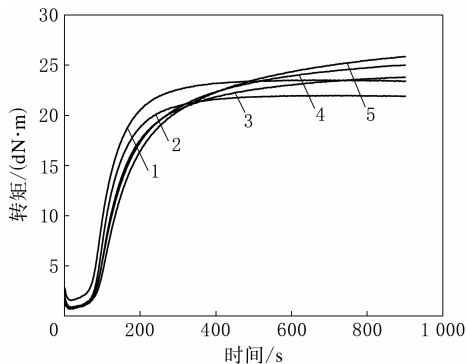
图 2 偶联剂 Si69 包覆改性前后淀粉表面的接触角

0.075 和 0.1 时,其包覆改性淀粉表面的接触角分别为 0° , 111° , 116° , 113° 和 110° 。可以看出:随着偶联剂 Si69 质量分数的增大,水在偶联剂 Si69 改性淀粉表面的接触角先增大后减小;当偶联剂 Si69 质量分数为 0.05 时,淀粉表面的接触角出现峰值,说明通过采用气膜法,质量分数为 0.05 的偶联剂 Si69 已能有效地包覆在淀粉表面,当偶联剂 Si69 用量进一步增大时,其对淀粉表面的接触角没有贡献。

2.2 硫化特性

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 混炼胶的硫化曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,与炭黑/NR 混炼胶相比,未改性淀粉/炭黑/NR 混炼胶的正硫化时间略微延迟,转矩略有减小。与未改性淀粉/炭黑/NR 混炼胶相比,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 混炼胶的焦烧时间和正硫化时间均延长,且随着偶联剂 Si69 用量的增大而逐渐延长, M_L 减小, M_H 和 $M_H - M_L$ 逐渐增大,甚至大于炭黑/NR 混炼胶。这表明偶联剂 Si69 的加入会延迟硫化进程,可能是由于偶联剂 Si69 与促进剂有某种程度的作用所致。另外,在硫化初期,偶联剂 Si69 起到了增塑剂的作用;而在硫化后期,偶联剂 Si69 又起到了硫载体的作用,分子中的 4 个硫



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#]。

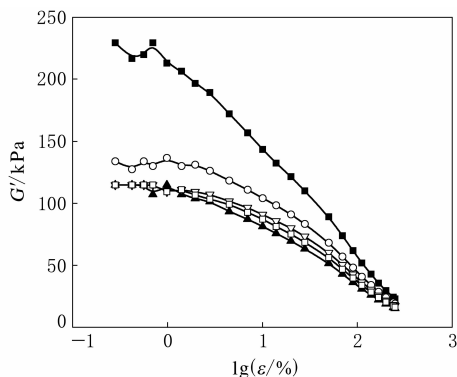
图 3 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR

混炼胶的硫化曲线

原子参与橡胶的硫化,使橡胶网络的交联密度增大。

2.3 加工性能

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 混炼胶的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线如图 4 所示。



配方编号:■—1[#];○—2[#];▲—3[#];▽—4[#];□—5[#]。

图 4 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR

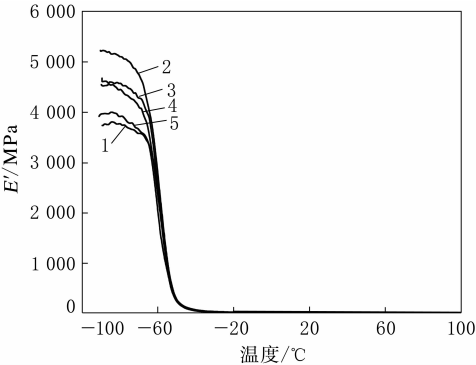
混炼胶的 G' -lg ϵ 曲线

从图 4 可以看出,随着应变的增大,炭黑/NR 混炼胶的 G' 呈急剧下降趋势,表现出明显的 Payne 效应。与炭黑/NR 混炼胶相比,用淀粉部分替代炭黑的混炼胶初始储能模量大幅减小,而且偶联剂 Si69 包覆改性淀粉混炼胶的初始储能模量进一步减小,说明淀粉体系的 Payne 效应减弱。分析认为:与炭黑相比,淀粉的粒径大、表面能低,形成的淀粉网络较弱;淀粉与炭黑的表面特性不同也会造成网络“掺杂”效应,导致淀粉粒子与炭黑的相互隔离,削弱了炭黑原有的网络结构,使淀粉体系的模量更低。另外,淀粉/炭黑/NR 混炼胶的 G' 主要还是由炭黑贡献,因此最终导致混炼

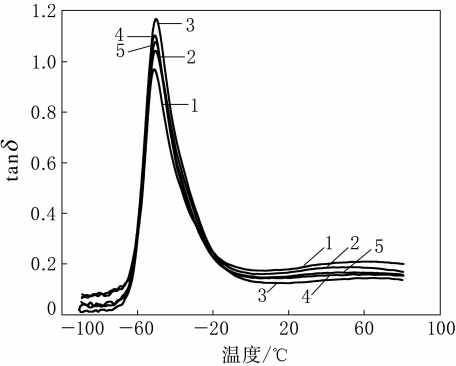
胶 G' 减小的原因是炭黑含量减小。随着应变的增大,炭黑网络被破坏,这种“掺杂”效应也逐渐消失,因此当应变增大到一定程度时,混炼胶的 G' 又趋于一致。

2.4 动态力学性能

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 DMA 曲线如图 5 所示,图中 E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。



(a) E' -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

注同图 3。

图 5 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 DMA 曲线

从图 5(a)可以看出:与炭黑/NR 复合材料相比,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 E' 在低温区明显增大,在高温区基本不变;偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 E' 介于未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料和炭黑/NR 复合材料之间,而且随着偶联剂 Si69 用量的增大, E' 越来越向炭黑/NR 复合材料靠近。

从图 5(b)可以看出,与炭黑/NR 复合材料相比,淀粉/炭黑/NR 复合材料的 $\tan\delta$ 峰值所对应

的玻璃化温度(T_g)基本没有变化,但 T_g 峰强度明显不同,炭黑/NR 复合材料最小,0.8 份偶联剂 Si69 包覆改性淀粉的复合材料最大。这表明与炭黑相比,淀粉的表面能低,对橡胶分子链的束缚能力较弱,导致橡胶分子链的运动能力增强,参与玻璃化转变的橡胶分子增多。

从图 5(b)还可以看出,在 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,炭黑/NR 复合材料的 $\tan\delta$ 值最大,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料次之,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料最小。这表明用淀粉部分替代炭黑后在一定程度上降低了复合材料的抗湿滑性能。炭黑/NR 复合材料 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值最大,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料次之,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料最小。这表明采用淀粉特别是偶联剂 Si69 包覆改性的淀粉部分替代炭黑后,可以降低复合材料的滚动阻力,因而在绿色轮胎中具有广泛的应用前景。

2.5 物理性能

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的物理性能如表 2 所示。

表 2 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的物理性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	62	60	61	62	62
100%定伸应力/MPa	2.5	2.0	2.4	2.5	2.5
拉伸强度/MPa	29.2	26.5	27.3	28.1	28.4
拉断伸长率/%	516	561	519	517	528
拉断永久变形/%	32	30	28	26	26
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	110	85	90	93	98
压缩永久变形/%	29	27	32	34	35

从表 2 可以看出,与炭黑/NR 复合材料相比,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度明显减小,拉断伸长率增大,而拉断永久变形和压缩永久变形减小。这与前述硫化特性测试结果相一致,可以归因于淀粉的粒径比炭黑大、表面活性低。淀粉的补强效果不如炭黑,当用淀粉部分替代炭黑时,就会导致复合材料的物理性能下降。

与未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料相比,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的硬

度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度明显增大,拉断伸长率和拉断永久变形减小,且随着偶联剂 Si69 用量的增大而呈规律性变化,与炭黑/NR 复合材料逐渐接近。这是由于偶联剂 Si69 的桥梁作用而将 NR 分子与淀粉分子通过化学键合的方式连结起来,因此提高了其补强效果。

2.6 应力-应变曲线

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的应力-应变曲线如图 6 所示。

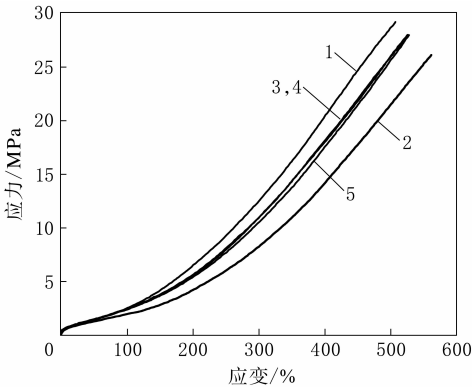
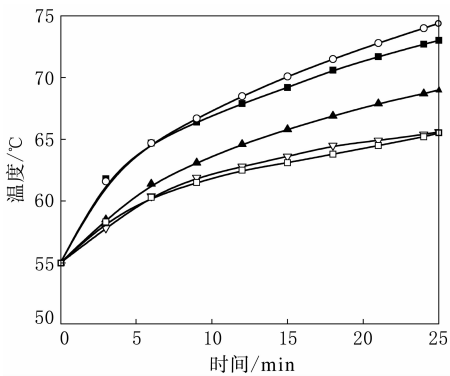


图 6 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的应力-应变曲线

从图 6 可以看出,5 种复合材料的应力-应变曲线变化趋势一致。与炭黑/NR 复合材料相比,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的定伸应力和拉伸强度均减小,拉断伸长率增大。与未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料相比,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的应力-应变曲线变陡,定伸应力和拉伸强度明显增大,拉断伸长率减小。这说明偶联剂 Si69 与淀粉和橡胶之间存在化学作用,不仅参与了硫化,提高了交联密度,而且起到了桥联作用,增强了淀粉与橡胶之间的界面结合作用。

2.7 压缩疲劳性能

橡胶材料往往是在动态条件下使用,由于橡胶粘弹性行为,所有橡胶在周期变形下都会吸收部分形变能,并将其转换成热能。因此,研究橡胶材料的动态压缩疲劳性能对制备高性能橡胶材料特别是轮胎材料具有重要意义。偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳性能如图 7 和表 3 所示。



注同图 4。

图 7 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳温升曲线

表 3 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
温升/℃	18.0	19.4	14.0	10.6	10.5
永久变形/%	12.8	13.7	12.3	11.5	11.1

从图 7 和表 3 可以看出,与炭黑/NR 复合材料相比,未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳温升速率在 7 min 时开始加快,温升达到 19.4℃,略有增大,说明淀粉颗粒较大,其表面活性使之与烃类橡胶的相容性不如炭黑,导致在橡胶基体中的分散性差,从而使它与橡胶之间的内耗增大。加入偶联剂 Si69 改性后,改善了 NR 复合材料的压缩疲劳性能,且随着偶联剂 Si69 用量的增大,复合材料的温升和永久变形均减小,温升速率也减慢,均优于炭黑/NR 复合材料。这是由于偶联剂 Si69 的加入减弱了淀粉的极性和团聚作用,增强了淀粉和炭黑与 NR 之间的界面结合,提高了淀粉与橡胶基体间的相互作用,抑制了橡胶分子链的相对滑移,从而减小了橡胶与橡胶之间以及橡胶与淀粉之间的内耗,这与 DMA 分析结果相吻合。

2.8 密度和耐磨性能

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的密度和阿克隆磨耗量如图 8 所示。

从图 8 可以看出:与炭黑/NR 复合材料相比,淀粉/炭黑/NR 复合材料的密度减小,这有利于减小橡胶制品的质量,节约能源;而阿克隆磨耗

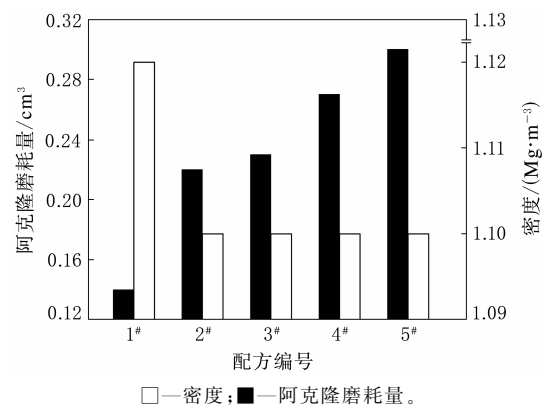


图8 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的密度和阿克隆磨耗量

量有所增大,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的阿克隆磨耗量进一步增大,耐磨性能下降。这是由于淀粉粒径比炭黑大,同时与 NR 基体的界面作用比炭黑与 NR 基体的界面作用弱,淀粉与橡胶基体的界面结合部位成为磨耗破坏的易发处,淀粉颗粒极易从试样表面剥落。偶联剂 Si69 虽增强了淀粉与 NR 基体的界面作用,但其作用较弱,且在增大交联密度的同时使复合材料变硬、变脆,导致耐磨性能下降。

2.9 耐热空气老化性能

轮胎在行驶过程中,胎面胶直接与空气接触,并且由于摩擦生热导致其温度升高。此时,材料的耐热氧老化性能显得尤为重要。偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的耐热空气老化性能如表 4 所示。

表4 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的耐热空气老化性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+8	+8	+9	+9
拉伸强度变化率/%	-13	-15	-9	-11	-12
拉断伸长率变化率/%	-20	-23	-19	-20	-20

从表 4 可以看出,与老化前相比,老化后 5 种复合材料的邵尔 A 型硬度明显增大,拉伸强度和拉断伸长率有所减小,而偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的拉伸强度降幅明显小于未改性淀粉/炭黑/NR 复合材料,甚至优于炭黑/

NR 复合材料。这说明偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的耐热空气老化性能提高,且优于炭黑/NR 复合材料。分析认为:一方面是由于偶联剂 Si69 的加入减小了复合材料中易产生老化的聚合物含量;另一方面主要是由于偶联剂 Si69 的活性基团与 NR 中的 C=C 键反应,并参与了 NR 的硫化,减少了热氧老化过程中 C=C 键催化氧化反应,从而提高了复合材料的耐热空气老化性能。

2.10 SEM 分析

偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 SEM 照片如图 9 所示。

从图 9(a)可以看出,炭黑的粒径为纳米级,在加工过程中易形成一次聚集体而团聚成微米级颗粒,很难孤立地分散在橡胶基体中。

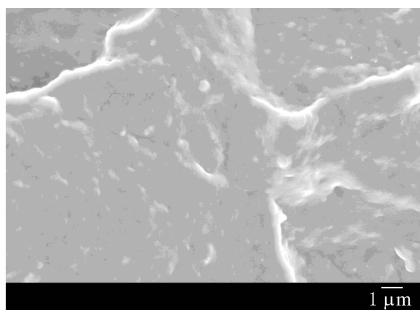
从图 9(b)可以看出,相对于炭黑而言,淀粉的粒径较大。由于淀粉表面存在大量的羟基,淀粉粒子之间会形成强烈的氢键和极性相互作用,与 NR 的相容性较差,导致淀粉颗粒易团聚,难以均匀地分散在 NR 基体中。

从图 9(c)和(d)可以看出,偶联剂 Si69 包覆改性淀粉在 NR 基体中的团聚作用明显减弱,淀粉在 NR 基体中的分散性显著改善,两者的界面模糊,结合紧密,表现出很好的界面改性效果。这主要是由于经偶联剂 Si69 包覆改性后,淀粉表面极性基团的相互作用减弱,与 NR 基体的相互作用增强所致。

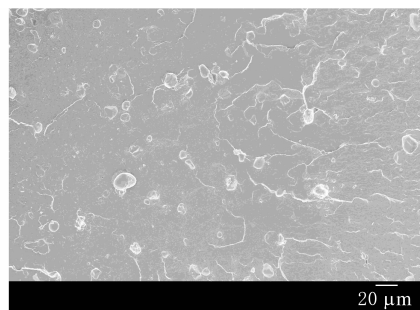
3 结论

(1)采用包覆法制备偶联剂 Si69 改性的淀粉,可以有效地改善淀粉的表面性质,使淀粉的极性减弱,疏水性增强,有利于淀粉在 NR 基体中的分散。

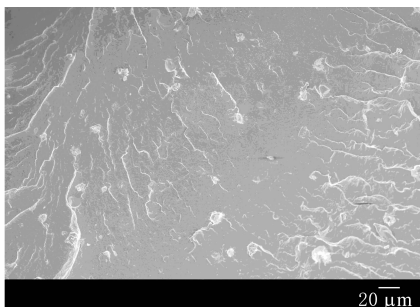
(2)将偶联剂 Si69 包覆改性淀粉部分替代炭黑作为淀粉/炭黑/NR 复合材料的补强剂,由于偶联剂 Si69 一方面增加了淀粉与聚合物大分子的物理吸附,另一方面也增强了二者的化学作用,从而使复合材料的加工性能得到改善,滚动阻力减小,物理性能、压缩疲劳性能和耐热空气老化性



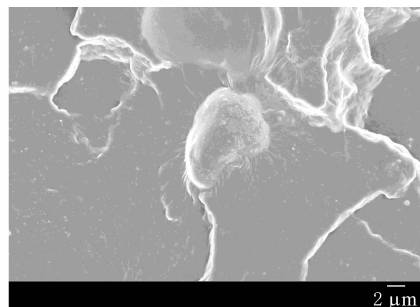
(a)1# 配方(放大 6 000 倍)



(b)2# 配方(放大 300 倍)



(c)4# 配方(放大 300 倍)



(d)4# 配方(放大 2 500 倍)

图 9 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/NR 复合材料的 SEM 照片

能提高。

收稿日期:2012-06-10

Properties of Coupling Agent Si69 Modified Starch/Carbon Black/NR Composite

AI Jun-wei¹, LIU Fang¹, ZENG Zong-qiang², ZHU Li-xin¹, JIA De-min¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The starch was surface-modified by coating coupling agent Si69, and the modified starch/carbon black/NR composite was prepared. The properties of composite were investigated and compared with the unmodified starch/carbon black/NR composite. The results showed that, the processability of the composite with modified starch was improved, the rolling resistance was decreased, the physical properties, compression fatigue property and thermal aging property were improved, and the abrasion resistance was decreased. In addition, the dispersion of starch in NR matrix was improved after modification.

Key words: coupling agent; coating modification; starch; carbon black; NR; composite; dynamic property

启事 《第 17 届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售, 纸质版每本 200 元, 光盘版每张 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010)51338490。