

材料·配合

茶多酚改性天然胶乳复合材料的制备及性能研究

屈洁昊¹, 杜明亮^{1,2}, 徐从升¹, 邹美玲¹, 朱 罕¹, 傅雅琴^{1,2}

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 杭州 310018;

2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要:以多羟基结构的茶多酚作界面改性剂,制备了埃洛石纳米管/天然胶乳复合材料及二氧化硅/天然胶乳复合材料,研究了茶多酚对复合材料界面作用及力学性能的影响。结果表明,茶多酚分别能与埃洛石纳米管和二氧化硅形成氢键,改善了填料与橡胶基体间的界面作用。茶多酚改性天然胶乳复合材料的力学性能显著提高,其原因归因于复合材料界面状态的改善。

关键词:天然胶乳;复合材料;埃洛石纳米管;茶多酚;力学性能

中图分类号:TQ331.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-4030(2013)01-0001-03

众所周知,在橡胶中添加白炭黑或炭黑等补强剂可有效提高拉伸强度和撕裂强度等力学性能,并延长使用寿命^[1]。使用表面改性剂可增强或改善复合材料中补强剂与橡胶基体间的界面作用,改善填料在橡胶基体中的分散性,提高复合材料的力学性能。

茶多酚属多羟基酚类化合物,广泛存在于植物中^[2-3]。茶多酚中含有多酚羟基,可通过氢键、疏水键或共价键与高分子化合物、填料或补强剂发生作用,是改善天然橡胶复合材料界面作用的理想改性剂^[4-6]。通过茶多酚改性的白炭黑等补强剂或无机填料可有效增强橡胶复合材料的界面作用,况且,目前使用茶多酚改性高分子复合材料的研究鲜有报道,因此,开展茶多酚改性天然胶乳复合材料的研究对橡胶工业的发展有重要意义。

本工作利用茶多酚改善橡胶复合材料的界面状态,研究了界面作用对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然胶乳(NRL),工业级,上海立深行国际贸易有限公司;茶多酚(TP),分析纯,宣城市百草

植物工贸有限公司;埃洛石纳米管(HNT),工业级,郑州金阳光陶瓷有限公司;白炭黑,工业级,无锡金鼎隆华公司;二硫代二苯并噻唑(DM),二硫化四甲基秋兰姆(TT),N-异丙基-N-苯基对苯二胺(4010NA),硫黄、氧化锌和硬脂酸等均为市售橡胶工业常用原材料。

1.2 主要仪器与设备

低速搅拌机,RW 20DZM,德国 IKA 集团公司;超声处理机,KH-300B,昆山禾创超声器有限公司;真空干燥箱,DZF-6051,上海精宏实验设备有限公司;橡胶流变仪,GT-M2000A,高铁检测仪器有限公司;平板硫化机,S(x)LB-350×350-25,常州苏研科技有限公司;万能材料试验机,英斯特朗 3367,美国 Instron 公司;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet5700,美国 Thermo Electron 公司。

1.3 胶乳复合材料的制备

将 TP 与 HNT 混合后,经低速搅拌并超声处理各 0.5 h,然后缓慢加入 NRL 搅拌 0.5 h。使用盐酸溶液将其破乳后剪成颗粒状,置于 80℃ 真空干燥箱中烘干,制得 TP 改性 HNT/NRL 生胶,SiO₂ 则在混炼过程中直接加入。

采用传统工艺制备 NRL 复合材料,使用橡胶流变仪测试正硫化时间^[7],使用平板硫化机硫化试样,硫化条件为 143℃×t₉₀。将试样分别裁成哑铃型和弯月型,用于测试力学性能^[8]。

收稿日期:2012-05-07

基金项目:浙江省自然科学基金(Y4100197)。

作者简介:屈洁昊(1989-),男,浙江嘉兴人,本科生。

1.4 性能测试与表征方法

使用万能材料试验机,分别按 GB/T528—2009 和 GB/T529—2008 测试拉伸强度和撕裂强度,拉伸速度均为 500 mm/min。

采用傅里叶转换红外光谱表征 TP 与 HNT, TP 与 SiO_2 的界面作用。由于复合材料中界面作用的红外光谱会受到橡胶基体的干扰,所以本研究分别采用 TP, HNT 及 SiO_2 模型化合物表征界面作用。将一定量的 HNT 和 SiO_2 分别与 TP 混合并高速搅拌均匀,在 143℃ 下反应 10 min,然后采用傅里叶转换红外光谱仪表征 TP 与 HNT 以及 TP 与 SiO_2 的界面作用,扫描范围 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

2.1 复合材料界面作用的研究

众所周知,大部分无机填料都是亲水性物质,表面含有大量羟基基团^[9],这些基团可与其他物质形成氢键^[10]。茶多酚中含有大量的多酚羟基基团,易于与无机填料形成氢键作用。本研究采用 1 种绿色环保简易方法改善无机填料和橡胶基体间的界面作用,以 HNT 为例进行说明,其原理流程见图 1。茶多酚先与 HNT 表面的硅羟基形成氢键,使 HNT 表面活性提高,高表面活性的 HNT 均匀分散在橡胶基体中,提高了填料与橡胶基体的界面结合强度。

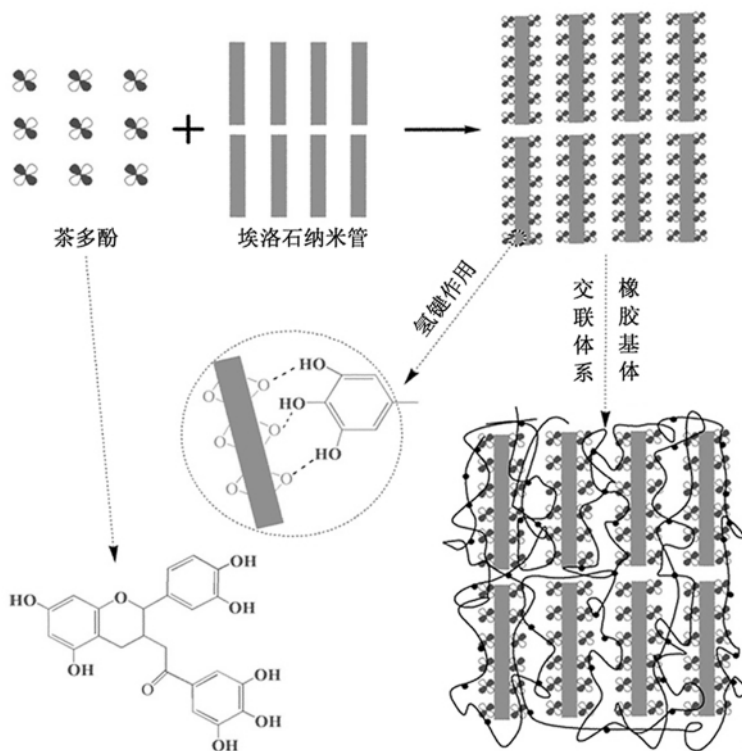


图1 HNT与TP的界面作用

由于 TP 在 NRL 复合材料中的含量相对较少,使用红外光谱直接表征 TP 与填料的界面作用比较困难,笔者为此专门制备了模型化合物。本工作通过对模型化合物进行红外表征,间接说明了复合材料中填料与橡胶基体间的界面作用。图 2 为 TP, HNT 及其模型化合物的红外光谱。从图 2 中可看出, HNT 曲线在 1024 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 Si—O 吸收峰和 Al—O 吸收峰, HNT 曲线上波数为 1024 cm^{-1} 处的 Si—O 吸收峰在模型化合物曲线上移动到了 1035

cm^{-1} 处,偏移了 11 cm^{-1} ,说明模型化合物中的 Si—OH 基参与了氢键作用。而 HNT 曲线上 910 cm^{-1} 处的 Al—O 吸收峰基本未变,这是因为 HNT 结晶结构中的 Si—O 基位于面外,而 Al—O 基则位于面内,不能参与氢键的形成。

图 3 为 TP, SiO_2 及其模型化合物红外光谱。从图 3 中可以看出, SiO_2 曲线上 1109 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动峰,同样在模型化合物曲线上移到 1100 cm^{-1} 处,移动了 9 cm^{-1} ,并且波峰变宽,证明 TP 表面羟基和

SiO₂ 形成了氢键。

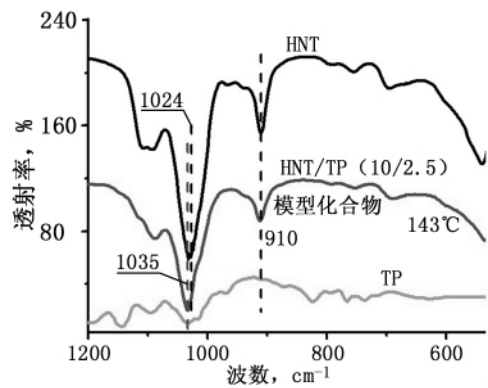


图 2 TP,HNT 及其模型化合物红外光谱

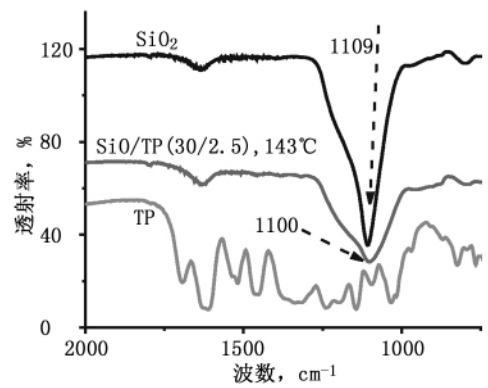


图 3 TP,SiO₂ 及其模型化合物的红外光谱

2.2 力学性能研究

图 4 为 TP 改性 HNT/NRL 复合材料应力应变曲线。从图 4 可看出,随着 HNT 和 TP 用量的增大,复合材料力学性能明显提高。图 5 为 TP 改性 SiO₂/NRL 复合材料应力应变曲线。从图 5 可看出,固定 SiO₂ 的用量为 30 份,随 TP 用量的增大,复合材料拉伸强度和拉伸伸长率等均明显提高。

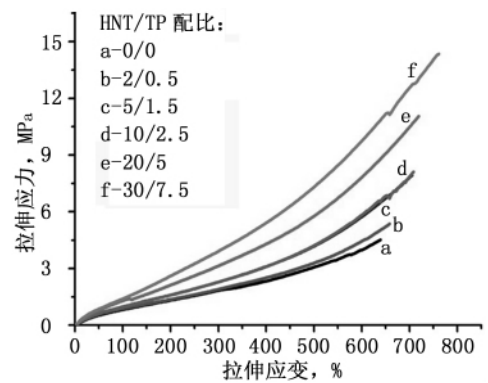


图 4 TP 改性 HNT/NRL 复合材料应力应变曲线

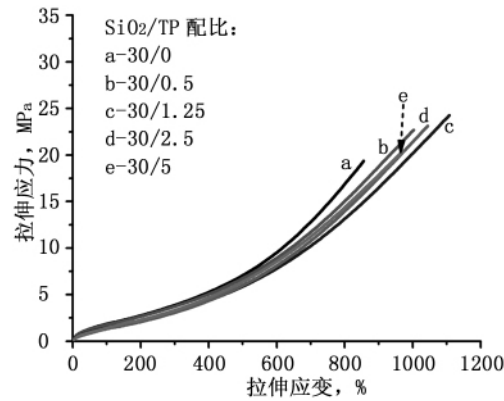


图 5 TP 改性 SiO₂/NRL 复合材料应力应变曲线

表 1 列出了 TP 改性 HNT/NRL 复合材料撕裂强度、300%定伸应力和硬度数据。从表 1 可看出,撕裂强度和 300%定伸应力均随 HNT/TP 用量的增大而变大。表 2 列出了 TP 改性 SiO₂/NRL 复合材料撕裂强度、300%定伸应力和硬度数据。从表 2 可看出,固定 SiO₂ 的用量为 30 份,随 TP 用量的增大,撕裂强度和硬度均先升高然后再降低, SiO₂/TP 最佳配比为 30/1.25。

表 1 TP 改性 HNT/NRL 复合材料的力学性能和硬度

HNT/TP	撕裂强度, kN/m	300%定伸应力, MPa	邵尔 A 硬度, 度
0/0	28.71	1.77	41
2/0.5	30.28	1.91	42
5/1.25	32.78	2.32	42
10/2.5	33.30	2.57	43
20/5	34.88	3.21	44
30/7.5	35.91	4.28	47

表 2 TP 改性 SiO₂/NRL 复合材料力学性能和硬度

SiO ₂ /TP	撕裂强度, kN/m	300%定伸应力, MPa	邵尔 A 硬度, 度
30/0	41.54	2.91	49
30/0.5	45.05	2.76	54
30/1.25	54.26	2.50	55
30/2.5	43.79	2.60	52
30/5	39.68	2.67	49

鉴于 HNT 与 SiO₂ 的表面化学结构相似,且均有大量羟基基团,两者分别与 TP 产生的化学结合同为分子间氢键作用,因此可以从 TP 改性 SiO₂/NRL 复合材料应力应变曲线上推断出,加入 TP 改善了 HNT 在天然胶乳中的分散性;若单独添加 TP 而不加入 HNT 等填料,其改性效果可以忽略。TP 作为一种水溶性物质,如果没有 HNT 等可以与其发生化学结合(氢键作用)的

填料加入,便会大量地溶解在水中,使得 TP 在橡胶体系中的含量明显下降,无法发挥其可能存在的提高橡胶力学性能的作用。

本研究认为,TP 改性 NRL 复合材料力学性能的提高受益于 TP 分子结构中的大量酚羟基可与填料表面的羟基^[11]形成氢键^[12,13],使填料在复合体系中得以均匀分散,填料与橡胶基体间的界面作用得到改善,提高了橡胶复合材料的力学性能。在图 5 中出现了在 300% 应变下,样品的应力值变化为 $a > b > e > d > c$,其原因在于加入 TP 可适当改善填料 SiO_2 在橡胶基体中的分散性,同时还有“增塑效应”,削弱了高分子链间的相互作用力,使橡胶复合材料的 300% 定伸应力表现为 $a > b > c$ 。随着 TP 用量的增大,填料在橡胶基体中的分散性得到充分改善,此时“增塑效应”已降为次要因素,橡胶网络结构的力学稳定性上升,定伸应力得以提高。从图 4 和图 5 中可发现,TP 与 HNT 间的结合能力优于 TP 与 SiO_2 的结合能力。分析两者红外光谱图后发现,HNT 体系中特征峰移动了 11 cm^{-1} ,大于 SiO_2 体系中的 9 cm^{-1} ,佐证了上述结论的正确性。

3 结论

本工作以多羟基结构的 TP 作界面改性剂,制备了 HNT/NRL 复合材料及 SiO_2 /NRL 复合材料。红外光谱分析结果表明,TP 分别能与 HNT 和 SiO_2 形成氢键,改善了填料与橡胶基体间的界面作用。两种复合材料的性能研究结果表明,TP 与 HNT 间的结合力优于 TP 与 SiO_2 间的结合力,TP 改性 HNT/NRL 复合材料的拉伸强度、撕裂强度和 300% 定伸应力均显著提高,TP 改性 SiO_2 /NRL 复合材料的拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小趋势, SiO_2 /TP 最佳配比为 30/1.25,上述复合材料力学性能的提高归因于界

面作用的改善。

参考文献:

- [1] 吴伟端. 硅灰石/橡胶复合材料界面行为[M]. 北京:中国地质大学出版社,2001.
- [2] 石碧,狄莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [3] Krause D O, Smith W J, Brooker J D. Tolerance mechanisms of streptococci to hydrolysable and condensed tannins[J]. Anim Feed Sci Tech,2005,121:59-75.
- [4] Handique J G, Baruah J B. The oligomer of 1,6-naphthalenediol as a support in oxidative reactions of cis-bisglycinato copper(II) and hydrogen peroxide[J]. React Funct Polym, 2002,52:163-188.
- [5] Jerzy J, Selman S H, Swiercz R, et al. Why drinking green tea could prevent cancer[J]. Nature,1997,387:561-561.
- [6] Zdunczyk Z, Frejnagel S, Estrella I, et al. Biological activity of polyphenol extracts from different plant sources[J]. Food Res Int,2002,35:183-186.
- [7] 乔洪志,李红艳. 橡胶测试仪器中的硫化曲线的实现[J]. 电子科技,2007,7:62-65.
- [8] 纪波,刘鹏起. 橡胶拉伸应力试验法中若干技术问题[J]. 橡胶工业,2000,47:172-174.
- [9] Takei T, Kato K, Meguro A and Chikazawa M. Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface[J]. Colloid Surf A,1999,150:77-84.
- [10] Steter J R, Jose O S, Pontolillo, Costa M I C F, Romero J R. A new polyphenol modified electrode containing an anchored ruthenium complex and its use in electrocatalytic oxidation of organic substrates[J]. Polyhedron,2007,26:996-1000.
- [11] 张士齐,文威,贾红兵. 白炭黑与 NR 的相互作用研究[J]. 橡胶工业,2009,56(3):141-144.
- [12] 伍巍,吴鹏君,何丁,曹贤武,周南桥. 埃洛石纳米管在高分子纳米复合材料中的应用进展[J]. 化工进展,2011,30(12):2647-2653.
- [13] Qian J F, Zhou M, Cao Y L, et al. Template-free hydrothermal synthesis of nanoembossed mesoporous LiFePO_4 microspheres for high-performance lithium ion batteries[J]. J Mater Chem, 2010,114:3477-3482.

(下转第 8 页)

恒兴源不溶性硫黄产能上万吨

据行业报刊介绍,由江西省恒兴源化工有限公司投资近 2 亿元自主设计的首条万吨级不溶性硫黄生产线经过半年多的连续平稳运行,产品质量稳定,主要技术指标不溶性硫黄含量大于或等

于 90%,该产品在 $105^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 条件下热稳定性达到 87% 以上,在 $120^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 条件下达到 60% 以上,与国外同类产品相当,但价格却是其的 2/3。

据了解,不溶性硫黄是一种高级促进剂和硫化剂,广泛用于轮胎工业和其他橡胶制品的生产。

优于直接加入法胶料。 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量在 30~40 份之间时 CM 硫化胶具有最佳综合性能。

参考文献:

- [1] 袁新恒,张隐西,张勇,等. 甲基丙烯酸镁对 NBR 的补强作用[J]. 橡胶工业,1999,46(5):281-283.
- [2] Yuan Y, Peng Z, Zhang Y, et al. The properties and structure of peroxide cured NBR containing magnesium methacrylate[J]. Polymer and Polymer Composites, 1999, 7(6): 431-436.
- [3] Nagata N, Sato T, Fuji T, et al. Structure and mechanical properties of hydrogenated NBR/zinc methacrylate vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1994, 53(1): 103-120.
- [4] 尹德荟,彭宗林,张勇,等. 甲基丙烯酸镁对丁苯橡胶的补强作用[J]. 上海交通大学学报,2002,36(1):63-66.
- [5] 虞宇力,彭宗林,张隐西,等. 甲基丙烯酸锌对 EPDM 的补强作用[J]. 橡胶工业,2001,48(9):522-525.
- [6] 尹德荟,张勇,张隐西,等. 原位生成甲基丙烯酸镁对过氧化物硫化丁苯橡胶的增强[J]. 合成橡胶工业,2002,25(2): 104-108.
- [7] 周瑶,温世鹏,刘力. 原位法制备聚甲基丙烯酸酯/丁腈橡胶纳米复合材料及其反应过程[J]. 合成橡胶工业,2011,34(5):380-384.
- [8] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 102-103.

Effects of Zinc Dimethacrylate's Adding Methods on Properties of CM

SUN A-chao, GAO Shou-guang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Effects of different adding methods of Zinc Dimethacrylate [$\text{Zn}(\text{MAA})_2$] on the properties of chlorinated polyethylene rubber (CM) were investigated. The results showed that the comprehensive mechanical properties of CM vulcanizate with $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ generated in-situ was superior to that with $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ added directly when the amount of $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ addition was equal. The crosslinking degree of CM vulcanizate was significantly improved with the increase of $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ amount, and the mechanical properties and the tensile properties retention became good. The tensile strength could reach 19.7MPa, and the tear strength also increased more than three times when $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ content was 30~40 phr.

Key words: zinc dimethacrylate; CM; adding methods; mechanical properties

(上接第4页)

Preparation of Natural Rubber Latex Composites modified with Tea Polyphenols and its Properties

QV Jie-hao, DU Ming-liang, XV Cong-sheng, ZOU Mei-ling, ZHU Han, FU Ya-qin

(Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Natural Rubber Latex (NRL)/halloysite nanotubes (HNT) composites and NRL/ SiO_2 composites were prepared by using tea polyphenols (TP) with multiple phenolic hydroxyls as novel interfacial modifier, respectively, and the effect of TP on interface and mechanical properties of the composites was investigated. FTIR results showed that the hydrogen bondings were formed between TP and HNT and SiO_2 , respectively, and interface between rubber and filler was modified. The mechanical properties of the composites modified with TP were significantly improved because of modification of the composites surface condition.

Key words: natural rubber latex; composites; HNTs; TP; mechanical properties