NR/高岭土复合材料的制备及其硫化胶的力学性能

曹秀华，王炼石，周奕雨
（华南理工大学 材料学院高分子系，广东 广州 510640）

摘要：通过 NR 胶乳与高岭土悬浮液混合以凝聚共沉法制备填充型 NR，并研究高岭土的结构、平均粒径和填充量等对其硫化胶力学性能的影响。结果表明，片状和粒径较小的高岭土填充的 NR 硫化胶有较高的力学性能，且在填充量达 200 份时，仍保持较高的力学性能。TEM 观察表明，高岭土在凝聚法高岭土填充 NR 的硫化胶中与 NR 基体结合紧密，界面模糊。

关键词：NR 胶乳；高岭土；凝聚共沉法；力学性能；微观结构
中图分类号：TQ330.38；TQ332.5 文献标识码：A 文章编号：1000-890X(2001)08-0466-05

粘土属无机天然矿物，表面含羟基和 Lewis 酸等活性点，可通过极性吸附、脱羟等形式与有机物作用[1]。粘土对橡胶具有一定的补强作用[2,3]，是橡胶工业中应用广泛的浅色填料之一。粘土具有层状结构，可用插层法制备有机-无机纳米复合材料[4~6]。

研制改性高岭土、纳米级高岭土及其对橡胶的补强作用，制备高性能橡胶/高岭土复合材料，既有利于降低成本，又可以为橡胶制品的白色或浅色化拓宽道路，节约能源，保护环境。本工作用 NR 胶乳为原料，以凝聚共沉法制备了高岭土填充型 NR 复合材料，并研究了影响其硫化胶力学性能的因素。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩 NR 胶乳（固形物质量分数约为 0.60），广州市第十一橡胶厂产品；高岭土（根据平均粒径的大小分 MO_1，MO_2，MO_3 和 MO_4 四个级别），广东茂名高岭土实业有限公司产品；氨水（质量分数为 0.25~0.28），广州东红化工厂产品。

1.2 基本配方

基本配方：NR 100；高岭土 20~200；氨水 0~5；防老剂 264 2；硫黄 2.2；氧化锌 5；硬脂酸 2；促进剂 DM 1.3；促进剂 TMTD 0.2。硫化条件为：150 ℃× t_{90}。

1.3 凝聚法高岭土填充 NR 的制备

在高岭土悬浮液中加入氨水，室温下搅拌 1 h，静置过夜；边搅拌边加热到 85 ℃左右时加入胶乳和防老剂，恒温搅拌 1 h；在强烈搅拌下加入絮凝剂，NR 与高岭土共沉释出，继续恒温搅拌 20 min。滤去水分，用自来水洗涤 3~4 次，脱水，在 85 ℃左右烘箱中干燥至质量恒定，即得颗粒或片状高岭土填充型 NR。

1.4 硫化胶试样的制备与测试

硫化胶试样的制备及力学性能的测试参照文献[7]。TEM 测试：用液氮冷却硫化胶试样，再进行超薄切片，用 JEM-100CX Ⅱ型透射电镜拍照分析高岭土粒子的分散形态。

2 结果与讨论

2.1 高岭土的形态对硫化胶力学性能的影响

广东茂名高岭土 MO_4 和粤北某地高岭土分别与 NR 胶乳混合的凝聚产物的硫化胶的力学性能见表 1。从表 1 可见，在相同填充量下，前者硫化胶的定伸应力和拉伸强度明显高于后者。这是由于两地高岭土形态不同，前者呈片状，层与层之间可相对滑动，易解理，对橡胶有

作者简介：曹秀华（1975-），女，山东济宁人，华南理工大学在读博士研究生，主要从事有机-无机复合材料的研究。

表 1　高岭土的形态对硫化胶力学性能的影响

项　目	广东茂名	粤北某地
硫化仪数据(150 ℃)		
t_{10}/ min	7. 0	6. 0
t_{90}/ min	8. 5	7. 0
100%定伸应力/M Pa	3. 0	2. 4
300%定伸应力/M Pa	6. 8	3. 9
拉伸强度/ MPa	17. 8	9. 8
扯断伸长率/ %	530	501
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	22. 6	23. 5
扯断永久变形/ %	80	60
邵尔 A 型硬度/ 度	60	64

注: 高岭土的用量为 100 份, 不加氨水。

补强作用; 后者呈管状, 层与层之间难解理, 不利于橡胶的补强。

2. 2　高岭土平均粒径对硫化胶力学性能的影响

4 个级别高岭土的平均粒径对硫化胶力学性能的影响见表 2。从表 2 可见, 除 MO_1 外, 随高岭土平均粒径增大, 相应硫化胶的定伸应力和拉伸强度逐渐降低, 扯断伸长率变化不大; 撕裂强度以 MO_2 较高, 而 MO_3 和 MO_4 稍低。MO_1 的平均粒径最小, 但其硫化胶的定伸应力和硬度与平均粒径较大的 MO_2 处于同一水平, 而拉伸强度、撕裂强度和扯断永久变形都较低。原因是虽然随着高岭土粒径减小, 比表面积增大, 表面活化能增大, 表面活性点增多, NR/高岭土界面间的相互作用力也增大, 有利于提高硫化胶的力学性能; 但高岭土的粒径越小, 表面活化能越大, 粒子越容易集聚, 越难在橡胶基体中分散, 因此 MO_1 填充 NR 硫化胶的力学性能较低。在分散性良好的前提下, 高岭土粒径越小, 硫化胶性能越好。

表 2　高岭土平均粒径对硫化胶力学性能的影响

项　目	MO_1	MO_2	MO_3	MO_4
粒径在 2 μm 以下的粒子所占的比例/ %	92~96	≥87	75~80	50~60
硫化仪数据(150 ℃)				
t_{10}/ min	5. 5	5. 0	6. 5	7. 0
t_{90}/ min	7. 5	7. 0	9. 0	8. 5
100%定伸应力/M Pa	4. 8	4. 6	4. 0	3. 3
300%定伸应力/M Pa	10. 8	10. 7	8. 2	7. 0
拉伸强度/ MPa	14. 0	19. 4	17. 3	16. 4
扯断伸长率/ %	318	424	417	450
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	21. 4	24. 5	22. 1	23. 1
扯断永久变形/ %	56	68	80	80
邵尔 A 型硬度/ 度	61	61	65	64

注: 高岭土的用量为 100 份, 不加氨水。

4 个级别高岭土分别与 NR 块胶用机械法混炼所得硫化胶的力学性能见表 3。从表 3 可见, 其定伸应力、拉伸强度和扯断永久变形均明显低于凝聚法高岭土填充型 NR 硫化胶, 原因是采用机械法混炼时, 高岭土在 NR 基体中的分散性不如其在凝聚法 NR 硫化胶中好。

2. 3　用氨水处理高岭土悬浮液的影响

NR 胶乳与高岭土悬浮液构成的混合体系不稳定, NR 容易凝聚结块, 而大部分高岭土则以游离态存在。在高岭土悬浮液中加入氨水以后, 再与 NR 胶乳混合, 体系由于碱性增强而稳定, 使高岭土能均匀地分散在 NR 胶乳中。体系凝聚后高岭土与 NR 结合紧密, 分布均匀, 且氨水可以挥发, 产物干燥后无外加杂质。在高岭土悬浮液中加入 5 份氨水后再与 NR 胶乳混合所得产物的硫化胶的力学性能见表 4。

从表 4 可见, 其拉伸强度比不加氨水的产物的硫化胶(见表 2)显著提高, 而其它力学性能则变化不大。

氨水的用量对产物硫化胶力学性能的影响见表 5。从表 5 可见, 氨水用量在 1~5 份范围内影响不大。但在实际试验中, 当氨水用量为 1 份时, 体系仍不够稳定, 搅拌过程中会出现凝聚现象, 而用量不低于 3 份时, 混合体系稳定, 产物无游离高岭土存在, 故氨水用量以 3 份为

表 3　NR 与高岭土机械共混胶硫化胶的力学性能

项　目	MO_1	MO_2	MO_3	MO_4
硫化仪数据(150 ℃)				
t_{10}/ min	3. 0	3. 0	2. 5	2. 5
t_{90}/ min	6. 5	5. 5	5. 5	5. 0
100%定伸应力/ MPa	3. 5	4. 0	2. 6	2. 9
300%定伸应力/ MPa	9. 1	8. 5	6. 6	6. 0
拉伸强度/ MPa	12. 6	12. 0	10. 0	13. 4
扯断伸长率/ %	376	413	396	441
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	24. 7	22. 8	17. 3	20. 0
扯断永久变形/ %	60	60	52	56
邵尔 A 型硬度/度	65	58	59	57

注: 高岭土用量为 100 份, NR 为马来西亚一级烟胶片, 不加氨水。

表 4 NR 胶乳/(高岭土+氨水)凝聚产物硫化胶的力学性能

项 目	MO_1	MO_2	MO_3	MO_4
硫化仪数据(150 ℃)				
t_{10}/ min	3.5	3.5	4.0	5.0
t_{90}/ min	5.0	5.0	5.5	7.0
100%定伸应力/MPa	4.1	4.6	4.3	3.1
300%定伸应力/MPa	9.5	10.2	9.7	6.1
拉伸强度/MPa	21.2	24.7	19.3	17.4
扯断伸长率/%	514	558	510	555
撕裂强度/(kN·m^{-1})	23.2	25.0	25.0	23.2
扯断永久变形/%	92	92	84	84
邵尔 A 型硬度/度	64	62	65	64

注:氨水用量为 5 份,高岭土用量为 100 份。

表 5 氨水用量对硫化胶的力学性能的影响

项 目	氨水的用量/份		
	1	3	5
硫化仪数据(150 ℃)			
t_{10}/ min	5.5	4.5	3.5
t_{90}/ min	8	6	5
100%定伸应力/MPa	4.3	4.5	4.2
300%定伸应力/MPa	9.2	10.2	9.4
拉伸强度/MPa	24.4	23.8	24.2
扯断伸长率/%	614	580	558
撕裂强度/(kN·m^{-1})	27.2	27.6	25.0
扯断永久变形/%	104	80	92
邵尔 A 型硬度/度	65	63	62

注:高岭土为 MO_2,用量为 100 份。

宜。

2.4 高岭土填充量对硫化胶力学性能的影响

高岭土填充量对硫化胶力学性能的影响见图1。从图1可见,高岭土悬浮液加氨水处理的凝聚法高岭土填充型 NR 硫化胶和高岭土与 NR 块胶用机械混炼法所得硫化胶相比,在填充量相同的情况下,前者的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度明显较高,当高岭土填充量为 100 份时,前者的拉伸强度高出约 10 MPa,撕裂强度高出约 7 kN·m^{-1},但前者扯断永久变形较大,两者的其它力学性能则处于相同的水平。

2.5 TEM 观察

高岭土悬浮液加氨水的凝聚法高岭土填充型NR的 TEM 照片见图 2[图(b)为图(a)的局部放大]。从图 2(a)可见,高岭土在NR 基体中主要以原生粒子存在,分布均匀,未见团粒聚集现象,粒径大部分在 0.1 μm 以下,较大粒子的粒径则达0.7 μm。从图2(b)可见,高岭土原生粒子和橡胶基体之间界面模糊,结合紧密,这可能是由于 NR 胶乳中所含蛋白质、树脂、糖类和粘性体等水溶性或亲水性物质被亲水性的高岭土吸附,达到有机结合,增强了两界面间的结合力,从而使得界面模糊,使硫化胶具有优异的力学性能。

3 结论

(1)与管状高岭土相比,具有片状结构的高岭土填充 NR 硫化胶有较高的力学性能。

(2)加入氨水可使 NR 胶乳/高岭土混合体系稳定,从而提高产物硫化胶的力学性能。氨水用量以 3 份为宜。

(3)高岭土粒径和分散性均对硫化胶的力学性能产生影响。在良好分散性的前提下,平均粒径越小,硫化胶的力学性能越高。高岭土 MO_2 填充的 NR 硫化胶具有较高的力学性能。

(4)凝聚法高岭土填充型 NR 硫化胶的拉伸强度显著高于高岭土与 NR 块胶机械混炼所得硫化胶,且在填充量达 200 份时,仍可保持较高的力学性能。

(5)硫化胶的 TEM 分析表明,在高岭土悬浮液中加氨水的凝聚法高岭土填充型 NR 硫化胶中,高岭土具有良好的分散性,其原生粒子与橡胶基体构成的界面模糊,结合紧密。

参考文献:

[1] Solomon D H, Hawthorne D G. Chemistry of Pigments and Fillers[M]. New York: John Wiley & Sons, 1983. 214-215.

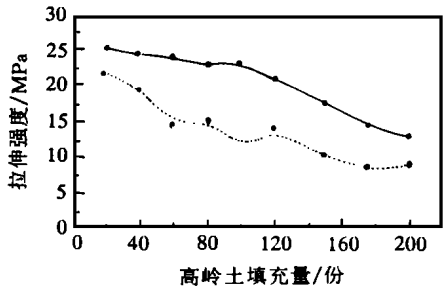
[2] Pickering F G. Clays find more applications as quality improves[J]. European Rubber Journal, 1978, 160(7): 20.

[3] 王少雄, 敖宁建, 黎志平, 等. 粘土粒径对粘土胶物理性能影响的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(3): 94.

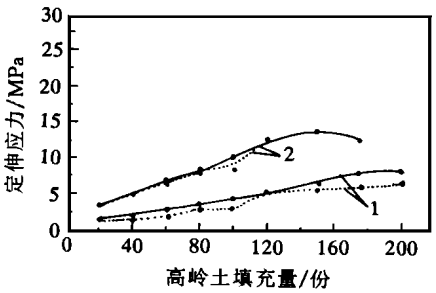
[4] 张立群, 王一中, 王益庆, 等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料的制备和性能[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(2): 6-9.

[5] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, *et al*. Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid[J]. Polymer Preprints, 1987, 28(2): 447-448.

[6] Elspass C W, Peiffer D G. Nanocomposite materials formed inorganic layered materials dispersed in a polymer atrix[P]. USA: US 6 034 164A. 2000-03-07.

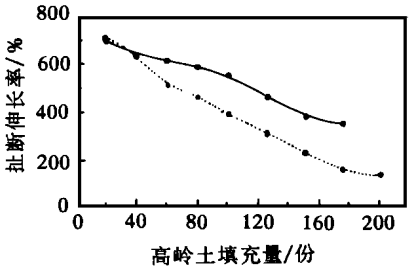


(a)

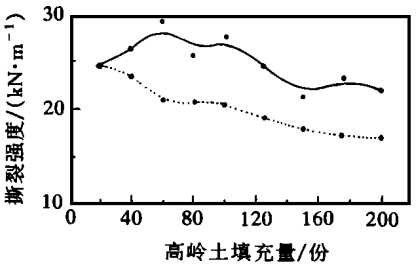


(b)

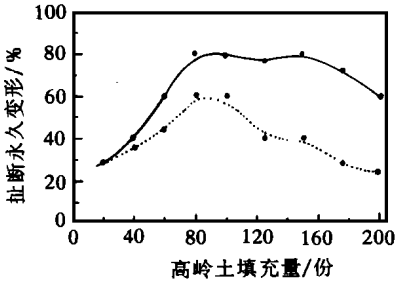
1—100%定伸应力;2—300%定伸应力



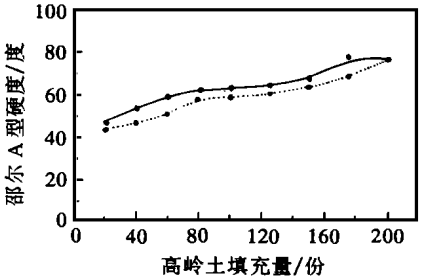
(c)



(d)



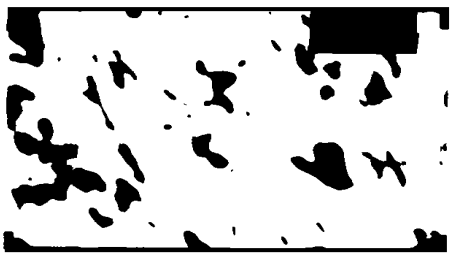
(e)



(f)

图 1　高岭土填充量对硫化胶力学性能的影响

——氨水(用量为 3 份)处理高岭土悬浮液所得填充型 NR 硫化胶; ·····高岭土与 NR 块胶用机械混炼所得硫化胶。硫化温度为 150 ℃; 在 MO_2 的填充量为 20、40、60、80、100、125、150、175 和 200 份时, 对 NR 块胶硫化时间分别为 9.0、9.0、9.0、8.0、8.0、8.0、9.5、10.0 及 10.5 min, 对填充型 NR 硫化时间分别为 8.0、9.0、7.0、6.0、6.0、8.5、5.5、6.0 及 4.5 min。



(a) 放大 8 000 倍

(b) 放大 2.7 万倍

图 2　凝聚共沉法高岭土填充型 NR 硫化胶的 TEM 照片

[7] 王炼石, 吴向东, 贾德民, 等. 超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备及其硫化胶的性能[J]. 橡胶工业, 1995, 42(7): 396.

收稿日期: 2001-02-27

Preparation and mechanical properties of vulcanized NR/Kaolin composite

CAO Xiu-hua, WANG Lian-shi, ZHOU Yi-yu
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A NR/Kaolin composite was prepared by coagulation/coprecipitation of NR latex and Kaolin slurry. The influence of the structure, particle size and adding level of Kaolin on the mechanical properties of vulcanized NR/Kaolin composite was investigated. The results showed that the better mechanical properties of Kaolin-filled NR vulcanizate were obtained when up to 200 phr of laminal Kaolin with small partical size were used. It was found on TEM that Kaolin was bonded tightly to NR matrix and their interface was blurred in the vulcanized composite.

Keywords: NR latex; Kaolin; coagulation/coprecipitation; mechanical properties; microstructure

国内外简讯 9 则

△拜耳将在未来两年投资 9 500 万美元, 将其在全球的 EPDM 年产能力提高 60%, 达到 18.5 万 t。该公司的扩建计划将满足市场对 EPDM 不断增长的需求。

RPN, 2001-01-22, P3

△到 2004 年, 美国乳聚聚合物的需求量将增长 3%以上, 达到 250 万 t, 而销售额增长 5%, 达到 48 亿美元。

RPN, 2001-01-22, P7

△由世界六大轮胎和橡胶公司创建的橡胶网 Rubber Network.com L.L.C, 已在 4 月份开始运作。该网开始主要为创办成员和其它业内合作伙伴提供采购服务。将来服务将扩大到提供电子商务目录、拍卖、咨询等领域。

RPN, 2001-02-26, P6

△杜邦-陶氏弹性体公司将投资 5 000 万美元以采用专利技术和新设备在荷兰多德雷赫特厂生产改进性能的特种弹性体 Viton®。新设备将于 2002 年第 1 季度投产, 第 1 年可生产 10 种新产品。

ETI, [25], 5(2001)

△国际橡胶研究组织(IRSG)预测 2001 年全球将发生 NR 再度短缺问题。2000 年 NR 短缺量为 58 万 t, 而 2001 年将增至 83 万 t。2001 年全球 NR 消耗量预计增长 4.7%, 达到 750 万 t, 而产能只能增加 1.4%, 达到 667 万 t。

PRA, 16[100], 4(2001)

△国际橡胶研究组织(IRSG)预测 2001 年全球将发生 NR 再度短缺问题。2000 年 NR 短缺量为 58 万 t, 而 2001 年将增至 83 万 t。2001 年全球 NR 消耗量预计增长 4.7%, 达到 750 万 t, 而产能只能增加 1.4%, 达到 667 万 t。

PRA, 16[100], 4(2001)

△BMC(粒状模压胶料)公司在中国建立一个生产粒状模压胶料的合资公司——BMC 亚太公司, 公司总部设于香港, 生产厂设于江苏省锡山市。

PRA, 16[100], 16(2001)

△杜邦道弹性体公司在荷兰生产 Viton 氟弹性体的工厂举行动工典礼。该厂投资 5 000 万美元, 预计于 2002 年第 1 季度投产, 第 1 年将生产 10 种新品种氟弹性体。

PRA, 16[101], 5(2001)

△大连东高胶管公司向德国 Krah 机器制造公司订购的可生产直径达 4 m 的超大规格胶管的生产线, 预计 4 月份开始正式生产。生产的超大胶管主要用于城市内污水输送-处理系统。

PRA, 16[101], 10(2001)