

有机蒙脱土/氯丁橡胶纳米复合材料的结构与性能及在输送带中的应用

谷正, 单春鹏, 李培耀, 宋国君, 王立, 杨晓宇

(青岛大学 高分子材料研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:采用机械共混法制备有机蒙脱土(OMMT)/氯丁橡胶(CR)纳米复合材料,对复合材料的结构、性能及在输送带中的应用进行研究。结果表明:采用机械共混法能够制备分散均匀的半剥离型 OMMT/CR 纳米复合材料;OMMT 对 CR 具有良好的补强作用,当 OMMT 用量仅为 3 份时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度显著提高,耐热空气老化性能改善;在输送带覆盖胶中采用 OMMT 部分替代炭黑,覆盖胶的拉伸强度和撕裂强度略有增大,耐磨性能显著提高。

关键词:有机蒙脱土;氯丁橡胶;复合材料;输送带;覆盖胶

中图分类号:TQ333.5;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2012)03-0161-05

氯丁橡胶(CR)结构规整,易结晶,具有优良的物理性能。由于 CR 分子链中含有极性氯原子基团,不但可以保护双键,使其活性减弱,还能够使聚合物对非极性物质有很大的稳定性,因此 CR 耐光、耐热、耐油及耐化学品腐蚀等性能优异,可广泛应用于汽车部件、电线电缆、阻燃输送带、减震制品及粘合剂等领域。但 CR 在耐低温、电绝缘和耐老化性能等方面还存在不足,限制了其应用范围^[1-2]。随着经济和科学技术的发展,对 CR 性能提出了更高要求,为满足生产需要,需对其进行有效改性。

层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料是近年来聚合物领域研究的热点^[3]。蒙脱土(MMT)是一种具有 2:1 型晶层结构的硅酸盐矿物,改性后的有机蒙脱土(OMMT)能够达到纳米尺寸分散,可明显提高聚合物的物理性能、热稳定性、耐油和耐老化性能等^[4-7]。将 OMMT 加入 CR 中有望提高 CR 物理性能、耐低温和耐老化性能等,还可以改善耐热和耐油性能,进一步扩大应用范围。

本工作采用机械共混法制备 OMMT/CR 纳米复合材料,对复合材料的结构、性能及在输送带中的应用进行研究。

作者简介:谷正(1982—),男,山东寿光人,青岛大学讲师,博士,主要从事纳米复合材料和聚合物改性的研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号 210,德国朗盛公司产品;OMMT,MMT 经长链季铵盐改性制得,自制;炭黑 N330,卡博特炭黑(天津)有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:CR 100,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 0.5,促进剂 NA-22 1,OMMT 变量。

花纹输送带覆盖胶配方:CR 100,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 0.5,芳烃油 10,防老剂 4010NA 1,防老剂 RD 1,促进剂 NA-22 1,炭黑 N330/碳酸钙/OMMT 80。

1.3 试样制备

基本配方胶料:先将 CR 在 50℃左右加热预处理,以消除结晶,然后在 SK-160B 型两辊开炼机(上海橡胶机械厂产品)上薄通塑炼 3~5 min,加入 OMMT 混炼 3 min,薄通 6 次,加入硬脂酸,割胶翻炼 1 min,加入促进剂交替割胶翻炼数次,加入氧化镁和氧化锌,混炼 3 min,打卷薄通 4 次、打三角包 6 次,下片。混炼胶停放数小时后测试硫化特性,胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150℃/15 MPa× t_{90} 。

花纹输送带覆盖胶:将 CR 在两辊开炼机上混炼 3~5 min,混炼均匀后依次加入 OMMT、硬脂酸、防老剂、促进剂、氧化锌、氧化镁、芳烃油、炭

黑(碳酸钙)混炼,薄通 2~3 次,下片。硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 硫化特性

胶料硫化特性采用 MDR2000 型无转子硫化仪(上海德杰仪器设备有限公司产品)按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为 150 °C,振荡频率为 1.7 Hz,振幅为 $\pm 0.5^\circ$ 。

1.4.2 X 射线衍射(XRD)分析

采用 D/MAX-RB 型 XRD 分析仪(日本理学公司产品)对 MMT、OMMT 和 OMMT/CR 复合材料进行分析,CuK α 靶(入射波长为 0.154 nm),扫描速度为 5 ($^\circ$) $\cdot$ min $^{-1}$ 。

1.4.3 透射电子显微镜(TEM)分析

OMMT/CR 纳米复合材料的亚微观形态采用 H-800 型 TEM(日本日立公司产品)观察,加速电压为 200 kV,分辨率为 0.14 nm,观察前试样采用 Leica EM FC6 型冷冻切片机(德国徕卡公司产品)切片。

1.4.4 物理性能

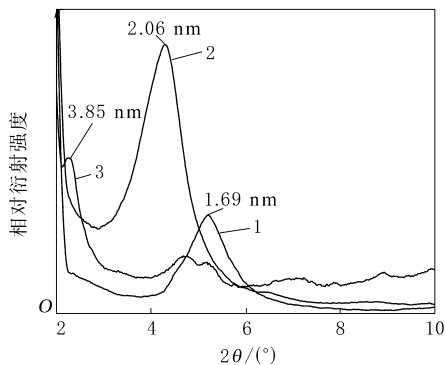
邵尔 A 型硬度采用硬度计按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试;拉伸性能和撕裂强度采用 DXLL-50000 型拉力试验机(上海德杰仪器设备有限公司产品)分别按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形)》测试;耐热空气老化性能采用 401A 型老化试验箱(上海实验仪器总厂产品)按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

MMT、OMMT 和 OMMT/CR 复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。

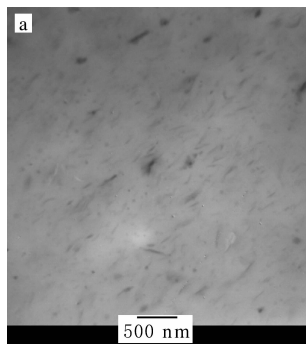
从图 1 可以看出:MMT 在 2θ 为 5.21° 处出现 001 衍射峰,计算层间距(d_{001})为 1.69 nm;OMMT 衍射角向小角度方向移动,层间距增大



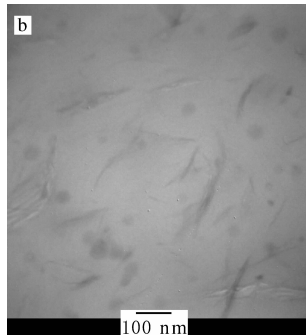
1—MMT;2—OMMT;3—OMMT/CR 复合材料。

图 1 MMT、OMMT 和 OMMT/CR 复合材料的 XRD 谱到 2.06 nm,这主要是由于有机改性剂插层进入 MMT 片层间,撑大了层间距;OMMT/CR 复合材料在 2θ 为 2.29° 处出现衍射峰,且特征峰不明显,计算层间距为 3.85 nm,说明 CR 大分子链已经插入到 OMMT 片层间,使其层间距进一步扩大,大部分达到剥离状态,制备出半剥离型纳米复合材料。

OMMT/CR 纳米复合材料的 TEM 照片如图 2 所示,图中灰色区域是 CR 基体,黑色线状细丝为 OMMT 片层。



(a)放大 5 万倍



(b)放大 25 万倍

图 2 OMMT/CR 纳米复合材料的 TEM 照片

从图 2 可以看出,OMMT 以细丝状均匀地分散在 CR 基体中,两相间界面模糊,没有明显的相分离现象,说明 OMMT 与 CR 相容性良好。

从图 2 还可以看出,OMMT 在 CR 基体中的厚度约有几到十几纳米,长度为 100~500 nm,OMMT 片层没有方向性,分散比较均匀,无较大团聚体,大部分 OMMT 片层被剥离成 10 nm 以下。这表明开炼机强烈机械剪切作用能够破坏 OMMT 片层的有序排列结构,使橡胶分子链进入有机蒙脱土片层间,导致部分剥离。结合 XRD 分析结果,可以确认制备出分散均匀的半剥离型 OMMT/CR 纳米复合材料。

2.2 硫化特性

OMMT 用量对 OMMT/CR 纳米复合材料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 OMMT 用量对 OMMT/CR 纳米复合材料硫化特性的影响

项 目	OMMT 用量/份				
	0	1	3	5	7
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.022	0.031	0.026	0.025	0.023
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.851	0.865	0.899	0.910	0.913
t_{10}/min	2.44	2.37	2.46	2.28	2.39
t_{90}/min	19.19	17.65	16.05	16.69	17.14
V_c/min^{-1}	5.64	6.53	6.97	6.94	6.78

从表 1 可以看出:OMMT 对复合材料焦烧时间影响不大,但能够明显缩短正硫化时间;随着 OMMT 用量的增大,复合材料正硫化时间先缩短后延长, M_H 增大,说明适量的 OMMT 具有促进硫化的作用,这是由于插层进入 MMT 片层的有机改性剂能够参与交联反应所致^[8]。通常认为硫化胶交联密度与 M_H 成正比,加入 OMMT 后,复合材料 M_H 提高,即交联密度增大,这有利于在生产中缩短硫化时间,提高生产效率,节能降耗。

2.3 物理性能

OMMT 用量对 OMMT/CR 纳米复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:OMMT 对 CR 具有明显的补强作用,OMMT/CR 纳米复合材料的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等均明显高于 CR 硫化胶;随着 OMMT 用量的增大,OMMT/CR 纳米复合材料的邵尔 A 型硬度和 500%

表 2 OMMT 用量对 OMMT/CR 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	OMMT 用量/份				
	0	1	3	5	7
邵尔 A 型硬度/度	49	51	53	54	56
500%定伸应力/MPa	6.46	6.89	8.45	8.66	8.75
拉伸强度/MPa	11.36	14.98	16.58	16.93	16.46
拉断伸长率/%	533	577	626	613	615
拉断永久变形/%	3	5	8	8	8
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	25	30	36	39	38
100℃×48 h 热空气 老化后					
500%定伸应力/MPa	8.07	7.69	9.78	9.81	9.95
拉伸强度/MPa	9.46	12.86	14.55	14.77	14.17
拉断伸长率/%	505	541	566	561	568
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	21	25	31	34	32

定伸应力逐渐增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小。仅加入 3 份 OMMT,复合材料的拉伸强度和撕裂强度就分别从 11.36 MPa 和 25 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高到了 16.58 MPa 和 36 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,分别提高了 46%和 44%,显示了 OMMT 低填充高补强的特点。当 OMMT 用量较小时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度显著增大,这是由于 OMMT 片层在橡胶基体中达到了纳米级均匀分散,橡胶分子进入到 OMMT 片层结构中,大大降低了橡胶分子的运动能力,从而起到较好的补强以及抗裂纹扩展作用^[9-10]。但当 OMMT 用量继续增大,OMMT/CR 纳米复合材料的物理性能提高不明显,这可能是由于 OMMT 用量过大,其聚集体增多,出现应力集中点,从而导致复合材料性能上升趋势减缓,甚至出现下降^[11]。

从表 2 还可以看出,热空气老化后,复合材料拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有不同程度的降低,但适量的 OMMT 在一定程度上提高了复合材料的耐热空气老化性能。这是由于 OMMT 特有的片层结构具有良好的气体阻隔作用,阻隔了热分解时小分子的蒸发以及外界氧气向橡胶内部渗透,抑制了材料的热氧分解^[12]。

2.4 实际应用性能

CR 具有良好的综合性能及出色的性价比,广泛用于汽车传动带和输送带中,因此本工作进一步研究 OMMT 对花纹输送带覆盖胶性能的影响,结果如表 3 所示。

表 3 OMMT 对花纹输送带覆盖胶性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	75	76	74	71
200%定伸应力/MPa	10.31	15.03	10.89	6.95
拉伸强度/MPa	16.42	17.01	16.58	13.81
拉断伸长率/%	264	229	271	349
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	48	45	45
阿克隆磨耗量/cm ³	0.078	0.033	0.074	0.172

注:1[#]~4[#] 配方中炭黑 N330/碳酸钙/OMMT 用量比分别为 50/30/0.47/30/3,37/40/3 和 27/50/3。

从表 3 可以看出:与 1[#] 配方相比,2[#] 配方采用 3 份 OMMT 等量替代炭黑 N330,复合材料的拉伸强度和撕裂强度略有提高,阿克隆磨耗量从 0.078 cm³ 减小到 0.033 cm³,耐磨性能显著提高;3[#] 配方采用 10 份碳酸钙和 3 份 OMMT 等量替代炭黑 N330,复合材料的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能变化不大,但若进一步提高碳酸钙用量,则复合材料的物理性能明显降低。由此可见,在实际工业生产中,OMMT 可适量替代炭黑,为低碳经济做贡献,并在一定程度上降低生产成本。

3 结论

- (1)采用机械共混法能够制备分散均匀的半剥离型 OMMT/CR 纳米复合材料。
- (2)OMMT 对 CR 具有良好的补强作用,当 OMMT 用量仅为 3 份时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度显著提高,耐热空气老化性能改善。
- (3)在输送带覆盖胶中采用适量 OMMT 替代炭黑,覆盖胶拉伸强度和撕裂强度略有增大,耐磨性能显著提高。

参考文献:

[1] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:285-287.

[2] 张泗文. 浅谈我国氯丁橡胶的开发、应用及前景[J]. 合成橡胶工业,1991,14(6):387-390.

[3] Esfandiari A,Nazokdast H,Rashidi A S. Review of Polymer-Organoclay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Science, 2008,8(3):545-561.

[4] Vu Y T,Mark J E,Pham L H. Clay Nanolayer Reinforcement of cis-1,4-Polyisoprene and Epoxidized Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(6):1391-1403.

[5] Sterky K,Hjertberg T,Jacobsen H. Effect of Montmorillonite Treatment on the Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) Nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(9):1564-1570.

[6] Herrera-Alonsoa J M,Marand E,Little J C. Transport Properties in Polyurethane/Clay Nanocomposites as Barrier Materials;Effect of Processing Conditions[J]. Journal of Membrane Science,2009,337(1/2):208-214.

[7] Das A,Costa F R,Wagenknecht U,et al. Nanocomposites Based on Chloroprene Rubber;Effect of Chemical Nature and Organic Modification of Nanoclay on the Vulcanizate Properties[J]. European Polymer Journal, 2008, 44 (11): 3456-3465.

[8] 高利,宋国君,李培耀,等. 有机蒙脱土对橡胶硫化特性的影响及其理论分析[J]. 石油化工,2009,38(9):1004-1008.

[9] Soundararajah Q Y,Karunaratne B S B,Rajapakse R M G. Montmorillonite Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Characterization and Investigation of Mechanical Properties [J]. Materials Chemistry and Physics,2009,113(2/3):850-855.

[10] Luo J J,Daniel I M. Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites [J]. Composites Science and Technology,2003,63(11):1607-1616.

[11] Shi X D,Gan Z H. Preparation and Characterization of Poly(propylene carbonate)/Montmorillonite Nanocomposites by Solution Intercalation[J]. European Polymer Journal,2008,43(12):4852-4858.

[12] Leszczynska A,Njuguna J,Pielichowski K. Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties. Part I. Factors Influencing Thermal Stability and Mechanisms of Thermal Stability Improvement[J]. Thermo-chimica Acta,2007,453(2):75-96.

收稿日期:2011-09-18

Structure and Properties of OMMT/CR Nanocomposite and Its Application in Conveyor Belt

GU Zheng ,SHAN Chun-peng ,LI Pei-yao ,SONG Guo-jun ,WANG Li ,YANG Xiao-yu
(Qingdao University,Qingdao 266071,China)

Abstract: The OMMT/CR nanocomposite was prepared by mechanical blending method, and its

structure, properties and application in conveyor belt were investigated. It was found that the half-exfoliated OMMT/CR nanocomposite with uniform dispersion of OMMT was prepared. The reinforcement of OMMT to CR was good, the tensile strength and tear strength of OMMT/CR nanocomposite increased significantly by only using 3 phr OMMT, and the thermal aging property improved. By using OMMT to partially replace carbon black in the cover compound of conveyor belt, the tensile strength and tear strength of compound increased slightly, and the wear resistance increased significantly.

Key words: OMMT; CR; composite; conveyor belt; cover compound

2011 年橡胶行业增幅回落倒逼转型

中图分类号: F407.7; TQ33 文献标志码: D

“平稳发展是 2011 年橡胶工业发展的主旋律, 虽然与 2010 年相比, 橡胶工业的产量、产值、出口额的增幅有所减小, 且未达到 7% 的预期目标, 但这并非坏事, 可以倒逼企业走创新的路子, 扩大研发投入, 这是行业加快结构调整、提高发展质量、转变发展方式的必要代价, 是橡胶工业良性发展的新起点。”这是中国橡胶工业协会会长范仁德对 2011 年我国橡胶工业的发展情况作出的评价。

范仁德表示, 2011 年, 受原材料价格、人力费用等生产成本上涨以及国际经济不确定性因素增多等影响, 我国橡胶工业经济增速有所放缓。这从另一个侧面反映了我国橡胶工业发展存在诸多问题, 首先是原材料结构不能适应产业健康可持续发展的需要, 其次是国际市场变化的影响反映出我国产品结构亟需调整。

数据显示, 2011 年 1—11 月, 中国天然橡胶 (NR) 进口总量为 190 万 t, 同比增长 12.9%。全年 NR 价格大幅波动, 使企业成本控制难度大大增加。

针对这一严峻现状, “十二五”开局之年, 橡胶行业在调整原材料供应结构上狠下功夫。

一是推动杜仲胶产业的发展。2011 年 3 月, 中国橡胶工业协会牵头组织国内相关领域的企业、科研单位组建了杜仲产业技术创新战略联盟, 形成了以杜仲胶为龙头产品的杜仲大产业发展方案。同年 10 月 16 日, 我国第一个杜仲胶科学技术研究机构——中国杜仲胶科学研究院在青岛成立, 将为杜仲胶生产企业走向规范化、法制化轨道发挥积极作用。

二是鼓励企业开辟新的胶源。加快开发具有低滚动阻力的高乙烯基聚丁二烯、反式聚异戊二烯等合成橡胶。

三是积极反映企业的诉求, 呼吁降低 NR 进口关税。

对于国际市场, 范仁德表示, 国际金融市场波动剧烈, 国际贸易摩擦愈演愈烈, 对我国橡胶制品的出口产生了阻力。

据了解, 我国生产的轮胎 40% 以上供出口, 欧盟是我国轮胎第一大出口市场。而欧盟的轮胎标签指令将于 2012 年 11 月 1 日正式生效, 进入欧盟销售的轿车轮胎、轻型载重轮胎、载重轮胎及公共汽车轮胎必须标示轮胎的滚动阻力、噪声和湿抓着力等级。目前我国有超过 30% 的轮胎产品尚未满足欧盟第一阶段标准, 50% 不满足欧盟第二阶段标准。

范仁德指出, 我国轮胎出口量庞大, 国际市场一旦出现风吹草动就会波及整个行业。今后行业发展和增长不能再完全依靠出口, 必须依靠拉动内需来促进。随着很多国家对轮胎的性能提出了更高要求, 推动绿色轮胎产业化发展已成为行业的当务之急。为此, 2011 年, 橡胶行业通过开办轮胎标签法培训班、组织国内企业去欧盟交流、树立风神轮胎全部绿色制造的典型榜样等方式, 加快了绿色轮胎的发展。此外, 协会还抓紧制定中国绿色轮胎的规范, 以打造与国际接轨、符合国情的绿色轮胎产业化法规, 预计于 2012 年一季度出台。

范仁德强调, 要想应对各种市场波动、推动我国橡胶工业由大变强, 根本立足点是创新。行业的进步光靠一家或几家企业是无法完成的, 只有整合行业资源, 才能促进产业的转型升级。2011 年, 中国橡胶工业协会、青岛四方区政府、青岛科技大学、软控股份有限公司签订了共建中国橡胶谷的战略合作协议, 将通过整合优势资源, 为整个行业提供科技成果、培养专业人才, 起到引领我国橡胶工业发展的作用。

(摘自《中国化工报》, 2012-01-19)