

改性纳米粘土/天然胶乳复合材料的制备与性能研究

湛志鹏^{1,2}, 潘显智^{1,2}, 易依林^{1,2}

(1. 中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司, 湖南 株洲 412003; 2. 临近空间探空气球材料与技术湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412003)

摘要: 研究表面改性剂对纳米粘土/天然胶乳复合材料性能的影响。结果表明: 烷基表面活性剂对纳米粘土改性后, 天然胶乳硫化胶膜老化前后的拉伸强度均明显提高, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的改性效果最好, 当改性纳米粘土用量为2份时, 天然胶乳硫化胶膜的拉伸强度最高; CTAB改性纳米粘土能提高天然配合胶乳的保存稳定性、粘度和机械稳定性, 并提高天然胶乳硫化胶膜的物理性能和耐热老化性能, 补强效果明显。

关键词: 纳米粘土; 天然胶乳; 改性; 十六烷基三甲基溴化铵; 硫化胶膜; 拉伸强度; 粘度; 机械稳定性

中图分类号: TQ331.2; TQ330.38⁺³

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)08-0580-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0580



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然胶乳是橡胶粒子在近中性介质中的乳状水分散体, 其综合性能十分优异(湿凝胶强度高、胶乳成膜性能好以及易于硫化)^[1-3]。天然胶乳制品具有弹性和物理性能较好、伸长率较大和蠕变较小等特点, 按生产工艺可分为浸渍制品、挤出制品和模铸制品。但天然胶乳也存在一些不足, 如抗撕裂、耐磨、耐腐蚀、耐候、耐水、耐油和耐溶剂等性能的变异性大, 以及蛋白质易引起人体皮肤过敏等问题, 这使得天然胶乳制品的应用有一定局限性, 因此有必要对天然胶乳改性以拓展其产品的应用范围。国内外在此方面的研究取得了一定进展^[4], 例如用酚醛树脂、脘醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、聚苯乙烯等树脂或白炭黑改性天然胶乳^[5]。

纳米材料是指晶粒尺寸为1~100 nm的超微细材料^[6-7]。纳米材料尺寸小, 比表面积大, 界面相互作用强, 与常规材料相比具有许多独特性能, 如表面效应、体积效应和量子尺寸效应等, 近年来在橡胶工业中应用日益广泛^[8-13]。

粘土具有天然纳米结构, 而且资源丰富、价廉易得, 被认为是聚物理理想的纳米填料^[14]。1987

年, A. Okada等^[15]首次采用插层聚合合法制备出尼龙(PA)6/纳米蒙脱土复合材料, 大幅提高了PA6的力学性能, 引起世界高度关注。美国康奈尔大学、密歇根州立大学、日本丰田研究发展实验室和中国科学院化学研究所等相继制备出PA/粘土、聚苯乙烯(PS)/粘土、聚酯/粘土等性能优异的纳米复合材料, 并在基础理论研究和应用开发方面取得了一系列重要进展。

本工作研究不同表面改性剂对纳米粘土/天然胶乳复合材料性能的影响, 为制备高性能天然胶乳制品提供参考。

1 实验

1.1 原材料

浓缩天然胶乳(总固体质量分数为0.614, 干胶质量分数为0.603, 机械稳定度为80 s, 挥发性脂肪酸值为0.008, 氨质量分数为0.007), 海南天然橡胶产业集团股份有限公司金水加工厂产品; 纳米粘土(粒径为20 nm), 浙江舟山明日纳米材料有限公司产品; 氢氧化钾、平平加O、氧化锌、硫磺和促进剂TMTD(工业级), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十八烷基三甲基溴化铵(STAB)(化学纯), 市售品。

1.2 主要设备和仪器

JB200-D型电动搅拌机, 上海标本模型厂产品; DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱, 上海和

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1506202)

作者简介: 湛志鹏(1983—), 男, 湖南益阳人, 中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事乳胶工艺及制品方面的研究。

E-mail: shenzhipeng@sciences.chemchina.com

呈仪器制造有限公司产品;NDJ-8S型数显粘度计,上海衡平仪器仪表厂产品;SVE型机械稳定度测定仪,英国Kiaxon公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品;T2000 Alpha型电子拉力机,美国孟山都公司产品;GT-7017-NM型老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 改性纳米粘土分散体

将纳米粘土加入适量水中配制成水悬浊液(纳米粘土质量分数为0.03),取纳米粘土质量分数0.01的表面改性剂配制成水溶液(改性剂质量分数为0.2),在搅拌下将改性剂水溶液加入纳米粘土水悬浊液中,升温至60℃反应8h,使纳米粘土均匀分散在水中,形成稳定的改性纳米粘土分散体,静置备用。

1.3.2 纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜

将不同用量改性纳米粘土分散体在搅拌下均匀、缓慢地加入到100份天然胶乳(以干胶计)中,加完后再继续搅拌约10min,静置后加入以下原材料:氢氧化钾 0.15,平平加O 0.1,氧化锌 0.5,硫黄 1,促进剂TMTD 1,软水 适量,制成天然配合胶乳,再用80目(0.18mm)筛网或双层纱布过滤,静置备用。

将天然配合胶乳缓慢浇注到水平放置的矩形框玻璃板内涂膜,经自然干燥后,在100℃下硫化1h,制得天然胶乳硫化胶膜。

1.4 性能测试

胶乳的粘度测试按照GB/T 14797.2—2008进行,机械稳定度测试按照GB/T 8301—2008进行;硫化胶膜的微观形貌的透射电子显微镜(TEM)观察按照GB/T 18907—2002进行,邵尔A型硬度测试按照GB/T 531—2008进行,拉伸应力-应变性能测试按照GB/T 528—2009进行,撕裂强度测试按照GB/T 529—2008进行,热空气老化性能测试按照GB/T 3512—2014进行。

2 结果与讨论

2.1 表面改性剂的选择

CTAB, SDS和STAB是常用的3种烷基表面改性剂^[16-17],拉伸强度是决定天然胶乳硫化胶膜性能的关键指标。改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜

老化前后的拉伸强度见表1。

表1 改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜

老化前后	老化前后的拉伸强度					MPa
	改性纳米粘土用量/份					
	0	0.5	1	1.5	2	
老化前						
CTAB	23.8	27.5	28.9	30.4	31.6	
SDS	23.8	27.0	28.5	29.3	31.0	
STAB	23.8	26.4	28.2	29.6	30.8	
老化后						
CTAB	18.2	22.1	24.2	26.3	27.0	
SDS	18.2	21.8	23.0	24.6	24.9	
STAB	18.2	22.4	23.8	25.5	26.6	

从表1可以看出:与未添加改性纳米粘土的硫化胶膜相比,添加3种改性纳米粘土的硫化胶膜老化前后的拉伸强度均明显提高;3种改性剂中,添加CTAB改性纳米粘土的硫化胶膜老化前后拉伸强度最高;在试验范围内,当改性纳米粘土用量为2份时,硫化胶膜老化前后的拉伸强度最高。因此,后续试验均用CTAB作为改性剂。

2.2 CTAB改性纳米粘土对天然配合胶乳保存稳定性的影响

纳米粘土具有很强的吸附作用,未改性的纳米粘土直接加入天然胶乳中不但容易发生沉降,还会吸附天然胶乳中的稳定剂,破坏天然胶乳的稳定性,造成天然配合胶乳粘度提高,甚至出现表面絮凝现象。CTAB改性纳米粘土对天然配合胶乳保存稳定性的影响见表2(改性纳米粘土用量为2份)。

表2 CTAB改性纳米粘土对天然配合胶乳保存稳定性的影响

项 目	保存时间/d			
	0	7	14	21
沉降现象				
未改性	无	小量	大量	大量
CTAB改性	无	无	无	小量
粘度/(mPa·s)				
未改性	50	88	130	表面絮凝
CTAB改性	50	72	90	106

从表2可以看出,CTAB改性使天然配合胶乳粘度降低,保存21d不产生表面絮凝现象,提高了天然配合胶乳的保存稳定性。分析认为,CTAB改性纳米粘土表面带有有机改性剂基团^[18],使纳

米粘土颗粒带电荷、相互作用降低、层间距离增大^[19], 纳米粘土颗粒密度大幅减小, 降低了纳米粘土的沉降。

2.3 CTAB改性纳米粘土用量对天然配合胶乳胶体性质的影响

在天然胶乳中直接加入其他物质都会影响胶体性质, 改性纳米粘土加入天然配合胶乳后, 纳米粘土表面的羟基会与水分子结合形成结合水, 降低胶乳中游离水分子含量。同时, 纳米粘土的吸附与解吸附过程会增大其对天然胶乳颗粒的吸附量, 从而使添加改性纳米粘土的天然配合胶乳粘度大幅提高。

不同CTAB改性纳米粘土用量和保存时间下天然配合胶乳的粘度和机械稳定度分别见表3和4。

表3 不同CTAB改性纳米粘土用量和保存时间下

保存时间/d	天然配合胶乳的粘度 mPa·s				
	CTAB改性纳米粘土用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
0	35	36	38	43	50
7	36	38	41	56	72
14	40	44	59	73	90
21	51	60	76	93	106

表4 不同CTAB改性纳米粘土用量和保存时间下

保存时间/d	天然配合胶乳的机械稳定度 s				
	CTAB改性纳米粘土用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
0	60	92	97	95	99
7	97	146	138	138	132
14	140	189	191	187	176
21	178	275	298	264	220

从表3和4可以看出: 随着改性纳米粘土用量增大和天然配合胶乳保存时间延长, 天然配合胶乳的粘度提高, 这是由于纳米粘土吸附天然胶乳颗粒后, 水化膜的厚度增大, 即扩散层的厚度增大; 与未添加CTAB改性纳米粘土的天然配合胶乳相比, 添加CTAB改性纳米粘土的天然配合胶乳电动电位增大, 机械稳定性大幅提高。

2.4 CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的微观形貌

CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的TEM照片见图1(改性纳米粘土用量为2份)。图1中黑色部分为粘土, 浅色部分为橡胶。

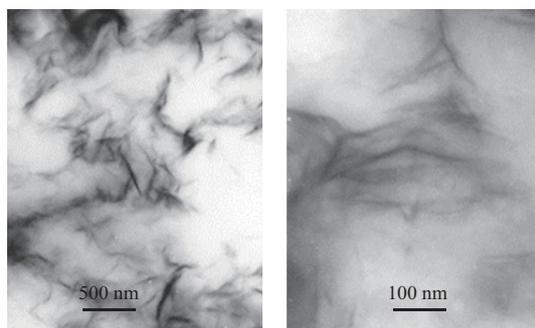


图1 CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的TEM照片

从图1可以看出, 虽然由于取向程度和方向不同, 纳米粘土在橡胶基体中呈各种形状, 纳米粘土的粒径远小于100 nm, 大多数以10 nm左右粒径均匀分散在橡胶中。

2.5 CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的物理性能

纳米粘土经表面改性后, 与天然胶乳的相容性提高, 纳米粘土颗粒之间的相互作用降低, 能更均匀地分散到天然胶乳中。通过吸附与解吸附作用, 纳米粘土均匀吸附橡胶颗粒, 实现对硫化胶膜的补强。CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的物理性能见表5。

表5 CTAB改性纳米粘土/天然胶乳硫化胶膜的物理性能

项 目	CTAB改性纳米粘土用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
邵尔A型硬度/度	43	44	45	46	47
300%定伸应力/MPa	1.32	1.35	1.39	1.40	1.47
500%定伸应力/MPa	1.75	1.80	1.81	1.86	1.93
拉伸强度/MPa	23.8	27.5	28.9	30.4	31.6
拉断伸长率/%	940	950	930	890	890
拉断永久变形/%	2.7	2.9	3.3	4.6	5.4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	45	48	48	47
100 °C×24 h热空气老化后					
拉伸强度下降率/%	30.2	26.2	23.5	21.1	20.6
拉断伸长率下降率/%	8.5	6.3	6.5	5.6	5.6

从表5可以看出: 随着CTAB改性纳米粘土用量的增大, 硫化胶膜的硬度、定伸应力和拉伸强度均提高, 拉断伸率先提高后降低; 由于纳米粘土的吸附与解吸附作用, 硫化胶膜的拉断永久变形增大; 耐热空气老化性能总体提高, 这是由于CTAB改性纳米粘土具有较强的紫外吸收、红外反射等特性, 表面丰富的羟基对自由基有较强的吸收作用, 同时改性纳米粘土通过吸附橡胶颗粒阻碍了橡胶分子链的热运动, 降低了自由基的

传导速度。

3 结论

(1) CTAB, SDS和STAB 3种表面改性剂对纳米粘土改性后,天然胶乳硫化胶膜老化前后的拉伸性能均有明显提高,其中CTAB的改性效果最好;当改性纳米粘土用量为2份时,硫化胶膜的拉伸强度最高。

(2) CTAB改性纳米粘土提高了天然配合胶乳的保存稳定性。随着改性纳米粘土用量增大和保存时间延长,天然配合胶乳的粘度提高。添加CTAB改性纳米粘土的天然配合胶乳电动电位增大,机械稳定性大幅提高。

(3) 随着CTAB改性纳米粘土用量的增大,天然胶乳硫化胶膜的物理性能和耐热空气老化性能总体提高,补强效果明显。

参考文献:

- [1] 肖迪娥. 新编胶乳工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 何映平, 陈国雄, 梁友军. 纳米SiO₂改性天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(6): 1-3.
- [3] 吕明哲, 李志锋, 潘俊任, 等. 我国天然胶乳制品行业面临的挑战[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 155-159.
- [4] 罗明超, 廖小雪, 赵艳芳, 等. 天然胶乳共混改性的研究进展[J]. 橡胶工业, 2012, 59(11): 693-697.
- [5] 李利, 肖培光, 吴浩, 等. 白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 543-547.

- [6] 张志焜. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [7] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] 胡静. 纳米技术的应用及发展趋势[J]. 河南化工, 2001(5): 1-3.
- [9] 敖宁建, 陈美, 周慧莲, 等. 红粘土/天然橡胶纳米复合材料的结构和性能研究[J]. 电子显微学报, 2002, 21(2): 203-205.
- [10] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71-77.
- [11] 王炼石, 周奕雨, 杨春龙. 超细碳酸钙填充粉末NR的制备及其硫化胶的力学性能[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 530-533.
- [12] Ishida H, Campbell S, Blackwell J. General Approach to Nanocomposite Preparation[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(5): 1260-1267.
- [13] 陈美, 敖宁建, 周慧莲, 等. 超声技术制备蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料[J]. 电子显微学报, 2002, 21(2): 199-201.
- [14] 蒲侠, 张兴华, 周彦豪, 等. 聚合物/纳米粘土插层复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 67-70.
- [15] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and Characterization of a Nylon6-clay Hybrid[J]. Polymer Preprint, 1987, 28: 447-448.
- [16] 李仕友, 邝应林, 谢水波, 等. 改性膨润土对废水中染料的吸附[J]. 工业水处理, 2012, 32(8): 5-8.
- [17] Krishna B S, Murty D S R, Prakash B S J. Surfactant Modified Clay as Adsorbent for Chromate[J]. Applied Clay Science, 2001, 20(1/2): 65-71.
- [18] 余志伟. 纳米粘土结构及增强塑料研究[C]. 第六届中国功能材料及其应用技术会议论文集. 重庆: 中国仪器仪表学会会议材料分会, 2007: 3.
- [19] 宋纤纤, 管学茂, 张建武, 等. Na基膨润土纳米层间有机改性研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1043-1047.

收稿日期: 2020-03-08

Preparation and Properties of Modified Nanoclay/Natural Latex Composites

SHEN Zhipeng^{1,2}, PAN Xianzhi^{1,2}, YI Yilin^{1,2}

(1. Zhuzhou Research & Design Institute of ChemChina, Zhuzhou 412003, China; 2. Hunan Key Laboratory of Near-Space Meteo-Ballon Materials and Technology, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: The effect of surface modifiers on the properties of nanoclay/natural latex composites was investigated. The results showed that the tensile strength of the vulcanized natural latex film before and after heat aging were significantly improved after the nanoclay was modified by alkyl surfactant. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) had the best modification effect on nanoclay. When the amount of modified nanoclay was 2 phr, the tensile strength of vulcanized natural latex film was the highest. CTAB modified nanoclay could improve the storage stability, viscosity and mechanical stability of compounded natural latex, and raise the physical properties and heat aging resistance of vulcanized natural latex film, showing good reinforcement effect.

Key words: nanoclay; natural latex; modification; cetyltrimethylammonium bromide; vulcanized film; tensile strength; viscosity; mechanical stability