

白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系天然橡胶复合材料的性能研究

许体文¹, 万伊达¹, 陈宇冰¹, 汪月琼², 廖禄生², 刘伟涛¹

(1. 广东石油化工学院 材料科学与工程学院, 广东 茂名 525000; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001)

摘要: 分别采用白炭黑或埃洛石填充4种橡胶树品系(72059, PR107, 73397和RRIM600)天然橡胶(NR)以制备复合材料, 并研究复合材料的各项性能。结果表明: 白炭黑或埃洛石填充NR复合材料的硫化特性受橡胶树品系的影响较小; 两种填料填充的RRIM600复合材料均表现出最大的溶胀平衡交联密度和最优的物理性能, 且50~70℃范围内的损耗因子最小, 表明RRIM600复合材料的滞后损失最小, RRIM600满足低滚动阻力轮胎的用胶要求, 而72059复合材料的相应性能较差; 白炭黑填充72059复合材料的热稳定性最优, 埃洛石填充各橡胶树品系NR复合材料的热稳定性差异不明显; PR107复合材料和73397复合材料的综合性能居中。

关键词: 橡胶树品系; 天然橡胶; 埃洛石; 白炭黑; 复合材料; 动态力学性能; 热稳定性

中图分类号: TQ332.1; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)12-0914-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0914



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)具有优异的弹性和高强度, 传统应用过程中往往需要添加大量的填料^[1], 以此获得低成本高性能的复合材料^[2]。通常来说, NR基体中填料的混合和分散需要借助偶联剂^[3]或其他起界面相容作用的助剂^[4-5]的作用, 良好的填料分散是橡胶复合材料获得优异性能的前提。崔凌峰等^[6-7]研究了3种硅烷偶联剂对白炭黑的改性效果, 结果表明偶联剂Si69在提升白炭黑分散性方面效果最显著, 且制得的白炭黑/NR复合材料滚动阻力和生热最低。M. Sedničkov等^[8]采用了3种不同链长和结构的铵盐改性蒙脱土, 实现了蒙脱土片层在NR基体中的剥离和插层, 提升了蒙脱土/NR复合材料的物理性能。A. K. Balan等^[9]采用

硅烷偶联剂改性椰壳粉以提高其填充的NR/聚氨酯复合材料的拉伸强度。

然而, 有别于合成橡胶, NR具有生物性, 其复合材料性能的提高不只局限于外来添加剂的改性, 橡胶树品系、蛋白质等非胶因素的影响也很重要。众所周知, 橡胶树品系、气候、种植地域不同会造成NR生胶的相对分子质量、非胶组分含量等产生差异, 影响NR生胶的品质, 进而影响胶料的性能^[10-14]。陈琅等^[15]研究了不同橡胶树品系NR胶料的耐臭氧老化性能, 杨姣等^[16]研究了乳清蛋白对NR胶料性能的影响, 黎燕飞等^[17]研究了3种不同橡胶树品系NR胶乳的性能, 许体文等^[18-19]发现国产NR与进口NR在生胶及硫化胶性能方面均存在明显差异。目前, NR生物性的影响研究多集中于非填充NR胶料, 对NR复合材料的影响研究则鲜有报道。

本工作以前期研究^[20]为基础, 持续关注生胶自身因素的影响, 分别采用白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR以制备复合材料, 研究复合材料各项性能, 以期对NR生胶的深加工及上游选育提供应用数据参考。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51603230); 广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金资助项目(20170005); 广东石油化工学院人才引进科研基金资助项目(2018rc21); 农业农村部热带作物产品加工重点实验室开放课题资助项目(KFKT201802); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金资助项目(1630122017005)

作者简介: 许体文(1986—), 男, 安徽旌德人, 广东石油化工学院讲师, 博士, 主要从事高分子改性以及复合材料的研究工作。

E-mail: twxu2017@gmail.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 橡胶树品系分别为72059, PR107, 73397和RRIM600, 中国热带农业科学院农产品加工研究所产品; 埃洛石, 宁寿南昱矿业加工厂产品; 白炭黑, 牌号WL-980, 深圳华南鑫阳科技有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100, 白炭黑或埃洛石 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂DM 0.5。

1.3 主要设备和仪器

2G-160K型两辊开炼机, 东莞市正工机电设备有限公司产品; 300T+2RT型平板硫化机, 苏州捷和实业有限公司产品; M3000A型无转子硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; LX-D型邵氏硬度计, 上海六棱仪器厂产品; UT-3200型万能拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; TG209F3型热重(TG)分析仪和DMA 242E型动态热力学分析仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将生胶置于两辊开炼机上塑化, 然后依次加入填料和配合剂, 混炼均匀后出片, 制得不同橡胶树品系的NR混炼胶。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

胶料的硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性标准》采用无转子硫化仪进行测试, 硫化温度为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率为 1.67 Hz , 摆角为 0.5° 。

硫化胶的溶胀性能参照文献[21]中的方法进行测试, 选用二甲苯作为溶剂。

硫化胶的邵尔A型硬度按照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(邵氏硬度)》进行测试; 拉伸性能按照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》进行测试, 拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

硫化胶的动态力学性能采用动态热力学分析仪进行测试, 采用拉伸模式, 频率为 10 Hz , 温度范

围为 $-100\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 振幅为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

硫化胶的热稳定性采用TG分析仪进行检测, 测试温度为 $35\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的硫化特性如表1所示。

表1 白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的硫化特性

项 目	橡胶树品系			
	72059	PR107	73397	RRIM600
白炭黑/NR复合材料				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.26	1.41	1.09	1.30
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.25	18.45	18.90	18.99
t_{10}/min	1.67	1.65	1.77	1.72
t_{90}/min	3.27	3.50	3.75	3.88
埃洛石/NR复合材料				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.02	0.07	0.13	0.18
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.88	17.86	17.96	18.45
t_{10}/min	1.92	2.15	2.13	2.17
t_{90}/min	4.58	4.30	4.33	4.47

从表1可以看出, 白炭黑或埃洛石两种填料填充NR复合材料的硫化特性有明显的差异, 整体表现为埃洛石填充NR复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 与白炭黑填充NR复合材料相比更长, 但 F_L 和 $F_{\max}$ 则较小, 说明埃洛石填充NR复合材料更易加工, 这与白炭黑粒子在橡胶基体中的聚集和刚度有关。对于橡胶树品系的影响, 以白炭黑填充NR复合材料为例, 72059复合材料的 $F_{\max}$ 最大, t_{10} 和 t_{90} 较短, 说明72059复合材料的硫化速度较快; RRIM600复合材料的 t_{90} 较长, PR107和73397复合材料的 t_{90} 则介于前两者之间。对于埃洛石填充NR复合材料, 72059复合材料的 F_L , $F_{\max}$, t_{10} 和 t_{90} 与其他3种橡胶树品系NR复合材料相差较大, 其余3种橡胶树品系NR复合材料比较接近。整体而言, 橡胶树品系对白炭黑或埃洛石填充NR复合材料的硫化特性影响有限。

2.2 溶胀性能

白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的溶胀性能如表2所示, 其中 V_e 为溶胀平衡交

表2 白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的溶胀性能

项 目	橡胶树品系			
	72059	PR107	73397	RRIM600
白炭黑/NR复合材料				
溶胀比/%	286	282	284	277
$V_c/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	5.53	5.88	5.62	6.24
$\Delta G/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-19.2	-20.7	-19.6	-21.1
埃洛石/NR复合材料				
溶胀比/%	232	214	223	225
$V_c/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	6.59	7.97	7.80	8.33
$\Delta G/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-23.4	-29.4	-28.6	-29.5

联密度, ΔG 为溶胀吉布斯自由能。

从表2可以看出,同一橡胶树品系下,与白炭黑填充NR复合材料相比,埃洛石填充NR复合材料表现为溶胀比和 ΔG 更小, V_c 更大。A. Mousa等^[22]认为, ΔG 越小说明橡胶分子链弹性越好,橡胶分子链与填料表面更容易形成有别于橡胶基体的交联结构,这是受限橡胶分子层数量增大的表现。因此,埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的整体受限橡胶分子层数量大于白炭黑填充不同橡胶树品系NR复合材料,反映出前者的橡胶-填料界面结合更好,该结果与表3中100%定伸应力表现一致。

同一填充体系下,72059复合材料对应的溶胀比和 ΔG 最大, V_c 最小;RRIM600复合材料表现出 ΔG 最小, V_c 最大,PR107复合材料和73397复合材料的 ΔG 和 V_c 则介于二者之间。这从某种意义上预示着RRIM600复合材料的交联程度最完善,相应的物理性能优于其他3种橡胶树品系NR复合材料,而72059复合材料的交联程度及橡胶-填料界面结合最差,物理性能也最差。

2.3 物理性能

白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,白炭黑或埃洛石填充RRIM600复合材料均表现出最高的100%和300%定伸应力及拉伸强度,说明RRIM600复合材料弹性最优。72059复合材料表现出较低的定伸应力和拉伸强度,说明其力学性能最差,但其拉断伸长率和硬度与PR107复合材料和73397复合材料相比变化不大。综合判断,RRIM600复合材料的物理性能最优。

表3 白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的物理性能

项 目	橡胶树品系			
	72059	PR107	73397	RRIM600
白炭黑/NR复合材料				
邵尔A型硬度/度	40	40	43	41
100%定伸应力/MPa	1.56	1.52	1.48	1.62
300%定伸应力/MPa	7.90	8.26	8.42	8.74
拉伸强度/MPa	18.09	19.31	19.14	20.89
拉断伸长率/%	425	429	424	437
埃洛石/NR复合材料				
邵尔A型硬度/度	43	44	44	43
100%定伸应力/MPa	1.92	2.32	2.30	2.45
300%定伸应力/MPa	5.53	6.84	6.66	7.16
拉伸强度/MPa	17.15	18.63	18.60	25.04
拉断伸长率/%	497	483	479	520

2.4 动态力学性能

动态力学性能是NR产品应用中重点考察的项目,白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线分别如图1和2所示。

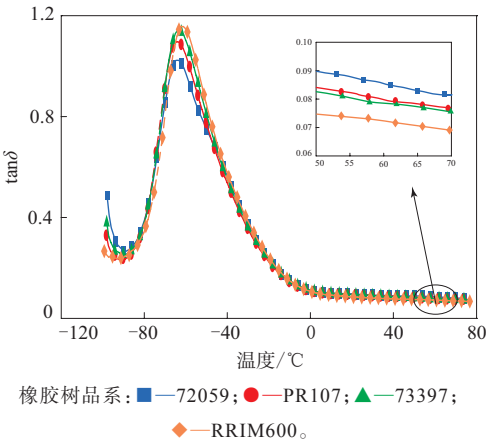


图1 白炭黑填充NR复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

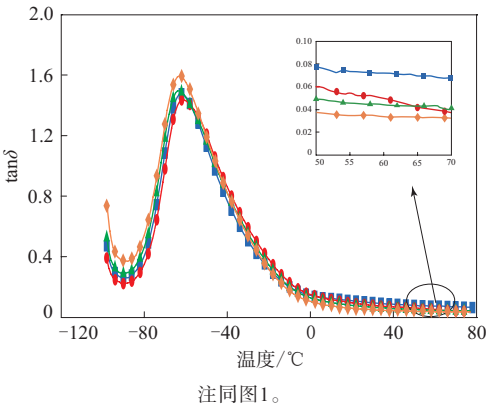


图2 埃洛石填充NR复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图1和2可以看出,各复合材料均出现1个转变峰($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右),即NR的玻璃化转变峰,橡胶树品系和填料对NR的玻璃化温度影响不明显。对高温区($50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行放大观察,发现该温度区间内RRIM600复合材料的 $\tan\delta$ 均最小,72059复合材料的 $\tan\delta$ 均最大,这说明RRIM600复合材料的滞后损耗最小,RRIM600更适合用于低滚动阻力绿色轮胎。此外,PR107复合材料和73397复合材料高温区的 $\tan\delta$ 接近,且物理性能相当(见表3),说明这两种橡胶树品系NR的品质较接近。综合判断,RRIM600的动态力学性能最优。

2.5 热稳定性

白炭黑或埃洛石填充不同橡胶树品系NR复合材料的热稳定性如表4所示。

表4 不同橡胶树品系NR复合材料不同质量保持率时的热分解特征温度 $^{\circ}\text{C}$

项 目	橡胶树品系			
	72059	PR107	73397	RRIM600
白炭黑/NR复合材料				
质量保持率为95%	324.2	317.4	263.2	269.8
质量保持率为90%	357.7	353.8	341.7	344.6
质量保持率为50%	402.2	399.9	393.7	395.5
埃洛石/NR复合材料				
质量保持率为95%	324.9	322.4	319.5	321.5
质量保持率为90%	353.9	353.9	352.0	352.5
质量保持率为50%	399.9	401.4	398.5	400.0

从表4可以看出:白炭黑填充NR复合材料质量保持率为95%,90%和50%的热分解特征温度均按照橡胶树品系72059,PR107,RRIM600和73397的顺序依次降低,反映出复合材料的热稳定性不断减弱;对于埃洛石填充NR复合材料,橡胶树品系对各复合材料热分解特征温度的影响不明显,表明复合材料的热稳定性受橡胶树品系的影响较小。

3 结论

(1)埃洛石填充NR复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 长于白炭黑填充NR复合材料;橡胶树品系对白炭黑或埃洛石填充NR复合材料的硫化特性影响不明显。

(2)RRIM600复合材料的 V_c 最大,72059复合材料的 V_c 最小,PR107复合材料和73397复合材料的 V_c 相近,RRIM600复合材料中橡胶-填料界面结

合最好。

(3)RRIM600复合材料的定伸应力和拉伸强度最高,表现出最优的物理性能;72059复合材料的物理性能最差;PR107复合材料和73397复合材料的物理性能介于中间,且两者的性能接近。

(4)橡胶树品系和填料对NR的玻璃化温度影响较小;在高温区($50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$),RRIM600复合材料的 $\tan\delta$ 最小,RRIM600更适合作为低滚动阻力轮胎用胶;72059复合材料的动态滞后损耗最大。

(5)橡胶树品系对白炭黑填充NR复合材料的热稳定性有一定影响,但对埃洛石填充NR复合材料则无明显影响。

参考文献:

- [1] 寿金泉,张焕,李叶,等.天然胶乳/炭黑复合材料的动态力学性能研究[J].中国胶粘剂,2015,24(3):1-5.
- [2] 张春梅,翟天亮,姜婷丽,等.不同形貌纳米纤维素对天然橡胶力学性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(7):517-520.
- [3] 潘其维,王兵兵,周瑛,等.一种硅烷偶联剂的合成及其在白炭黑/天然橡胶复合材料中的应用[J].高分子学报,2014(2):202-209.
- [4] 许体文,贾志欣,罗远芳,等.环氧化天然橡胶对天然橡胶/炭黑复合材料的改性作用[J].橡胶工业,2014,61(4):202-207.
- [5] 周荣杰,李超群,杨晓红,等.液体天然橡胶作软化剂对NR/白炭黑复合材料性能的影响[J].材料导报,2015,29(4):60-63.
- [6] 崔俊峰,熊玉竹,戴骏,等.改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(5):158-163.
- [7] 鲁学峰,郝智,盛翔,等.不同改性白炭黑增强天然橡胶复合材料的性能研究[J].化工新型材料,2017,45(8):232-234.
- [8] Sedničkov M, Moškov D J, Janigov I, et al. Properties of Natural Rubber Composites with Structurally Different Clay Intercalable Surfactants[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(7):105.
- [9] Balan A K, Parambil S M, Vakyath S, et al. Coconut Shell Powder Reinforced Thermoplastic Polyurethane/Natural Rubber Blend-composites: Effect of Silane Coupling Agents on the Mechanical and Thermal Properties of the Composites[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(11):6712-6725.
- [10] 廖小雪,吴翠,廖双泉,等.不同品系天然橡胶胶乳的性能研究[J].广东化工,2011,38(3):45-46.
- [11] 范丹,廖小雪,廖双泉,等.不同割龄RRZM600橡胶树胶乳组分及性能的研究[J].橡胶工业,2015,62(12):735-738.
- [12] 廖小雪,吴翠,廖双泉,等.割胶制度对天然橡胶胶乳成份及橡胶性能影响的研究进展[J].中国农学通报,2011,27(10):8-11.
- [13] 陈媛媛,赵同建,符新.蛋白质对天然橡胶及其性能影响的研究[J].弹性体,2008,18(6):58-60.
- [14] 曾宗强,黄茂芳,陈美.割胶制度和凝固工艺对天然橡胶性能影响

- 的研究[J]. 热带农业科技, 2010, 33(3): 6-9.
- [15] 陈琅, 廖建和, 黄桂春, 等. 品系对天然橡胶臭氧老化性能的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(3): 175-181.
- [16] 杨姣, 高天明, 桂红星, 等. 乳清蛋白对天然橡胶性能的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(3): 597-601.
- [17] 黎燕飞, 潘俊任, 蒋一帆. 三种不同品系天然橡胶胶乳的性能研究[J]. 热带农业科学, 2018, 38(7): 90-94.
- [18] 许体文, 贾志欣, 罗远芳, 等. 几种不同品级国产标准天然橡胶性能的对比如[J]. 弹性体, 2016, 26(1): 19-24.
- [19] 许体文, 贾志欣, 罗远芳, 等. 国产天然橡胶标准胶与进口天然橡胶的性能对比研究[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 5-11.
- [20] Xu T, Jia Z, Wu L, et al. Influence of Acetone Extract from Natural Rubber on the Structure and Interface Interaction in NR/Silica Composites[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 43-52.
- [21] Zhong X O, Ismail H, Bakar A A. Curing Characteristics, Mechanical, Morphological, and Swelling Assessment of Liquid Epoxidized Natural Rubber Coated Oil Palm Ash Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Polymer Testing, 2014, 33(3): 145-151.
- [22] Mousa A, Karger-kocsis J. Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites[J]. 2001, 286(4): 260-266.

收稿日期: 2020-06-23

Properties of NR Composites of Different Rubber Tree Strains Filled with Silica or Halloysite

XU Tiwen¹, WAN Yida¹, CHEN Yubing¹, WANG Yueqiong², LIAO Lusheng², LIU Weitao¹

(1. Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The natural rubber (NR) composites of four rubber tree strains (72059, PR107, 73397 and RRIM600) filled with silica or halloysite were prepared, and their properties were studied. The results showed that the vulcanization properties of NR composites filled with silica or halloysite were less affected by the rubber tree strain. The RRIM600 composites filled with silica or halloysite exhibited the largest swelling equilibrium crosslink density, the best physical properties and the smallest loss factor in the range of 50~70 °C, which indicated that the hysteresis loss of RRIM600 composites was the smallest and RRIM600 met the requirements of low rolling resistance tires, and the corresponding properties of 72059 composites were poor, but the thermal stability of 72059 composites filled with silica was the best. The difference among the thermal stability of NR composites of various rubber tree strains filled with halloysite was not obvious. The comprehensive properties of PR107 composites and 73397 composites were in the middle.

Key words: rubber tree strain; NR; halloysite; silica; composite; dynamic mechanical property; thermal stability

一种提高硫化天然橡胶表面粘接性能的方法 由南昌航空大学申请的专利(公布号 CN 111518304A, 公布日期 2020-08-11)“一种提高硫化天然橡胶表面粘接性能的方法”, 提供了一种提高硫化天然橡胶(NR)表面粘接性能的方法: (1) 对NR硫化胶表面进行的低温等离子体处理; (2) 在经低温等离子体处理后的NR硫化胶表面涂覆极性单体物质, 采用紫外照射进行接枝处理。该方法有效提高了NR硫化胶的表面能, 改善了其表面粘接性能。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶丝制品的配方 由瑞安市新地球星橡胶有限公司申请的专利(公布号 CN 111548572A, 公布日期 2020-08-18)“一种橡胶丝制品的配方”, 涉及的橡胶丝配方为: 丁基橡胶 60~90, 天然橡胶 60~90, 木质素改性碳酸钙 10~20, 氧化锌 5~15, 硬脂酸 0.5~1, 石蜡油 10~20, 防老剂AP 0.5~1, 水 3~8, 硫黄 0.5~2, 促进剂 1~5。该橡胶丝配方中添加了水, 可制得兼具弹性和耐久性能的橡胶丝, 提高了橡胶丝的质量。

(本刊编辑部 赵 敏)