

凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/天然橡胶复合材料的性能研究

陈巧,王芳,曹秀华,王炼石*,张安强

(华南理工大学材料科学与工程学院,广东广州 510640)

摘要:研究凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/天然橡胶(NR)复合材料的性能,并与粉体高岭土/块状NR机械混炼硫化胶进行对比。结果表明:稀土掺杂高岭土在NR基体中具有良好的分散性,二者构成的界面结合牢固;与粉体高岭土/块状NR机械混炼硫化胶相比,凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有较大提高;与钨和钐相比,锆化合物对高岭土的掺杂改性效果更明显。

关键词:稀土化合物;高岭土;改性;天然胶乳;复合材料;凝聚共沉法

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ331.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)06-0325-06

层状高岭土为天然矿物,价廉易得,可用作橡胶填料^[1]。但高岭土属无机粒子,与橡胶大分子不相容,导致高岭土/橡胶机械混炼硫化胶物理性能差,且发生应力发白现象^[2]。为提高硫化胶物理性能,必须对高岭土粒子进行表面改性。常用的改性剂有硅烷偶联剂^[3]和硬脂酸^[4]等,改性方法有有机单体表面接枝^[5]、插层复合^[6]等,这些方法均较为复杂。稀土元素因其电子结构特殊而具有独特的性能^[7],在光、电、磁材料制备以及化学催化等领域具有重要的用途^[8]。稀土原子存在空轨道,可与有机分子所带基团发生络合反应^[9-11],对聚烯烃有诱导结晶作用^[12],将其添加到橡胶中,可能会与橡胶大分子或碳-碳双键等活性基团发生某种作用,从而提高硫化胶的物理性能。

本工作采用稀土盐和乳酸钾水溶液对高岭土粒子进行表面掺杂改性,然后与天然胶乳混合,用凝聚共沉法制备稀土掺杂高岭土/天然橡胶(NR)复合材料,研究稀土掺杂高岭土对硫化胶的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳,固形物质量分数约为0.6,广

州市第十一橡胶厂提供;高岭土,牌号MO2,广东省茂名市高岭科技有限公司产品;乳酸钾水溶液和稀土盐(水溶性钨盐、钐盐和锆盐)水溶液,实验室自制。

1.2 基本配方

NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.2,促进剂DM 1.3,促进剂TMTD 0.2,高岭土和稀土 变量。稀土用量以稀土氧化物与高岭土的质量百分比计。

1.3 试样制备

将高岭土分散在乳酸钾水溶液中,加入稀土盐溶液,在恒温水浴中搅拌1h,得稀土掺杂高岭土悬浮胶体,加入NR胶乳,于80℃恒温下搅拌1h,在强烈搅拌中加入絮凝剂,体系即发生颗粒状凝聚共沉。滤去水分,用自来水洗涤3~4次,在烘箱中于80~90℃下干燥至恒质量,即得凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR复合材料。

将凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR复合材料与硫化配合剂在双辊开炼机上滚压至包辊,薄通8次,以1mm左右的辊距出片,停放24h。用圆盘振荡硫化仪测定胶料 t_{90} 。在25t电热平板硫化机上硫化胶料,硫化条件为145℃× t_{90} 。试样停放24h后进行性能测试。

1.4 测试分析

硫化胶的邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法

作者简介:陈巧(1986—),男,广西宾阳人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

* 通信联系人

第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》采用XY-1型橡胶硬度计测试。定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测试》、撕裂强度(直角形,无缺口)按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》在DXLL-2500型电子拉力试验机上测试,拉伸速度为500 mm·min⁻¹。表观交联密度采用溶胀法测定,用溶胀度的倒数表示。拉伸断面表面经喷金覆形后采用1530 VP型扫描电子显微镜(SEM)观察。动态粘弹性能采用DMA 242型动态粘弹谱仪(DMA)测定,拉伸夹具,测试温度为-90~+150℃,升温速率为3℃·min⁻¹,频率为10 Hz。差示扫描量热(DSC)曲线采用DSC 204型DSC仪测定,测试温度为-100~+200℃,升温速率为10℃·min⁻¹,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

2.1.1 稀土化合物种类的影响

稀土化合物种类对凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR硫化胶物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:与粉体高岭土/块状NR机

表1 稀土化合物种类对凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	稀土化合物种类		
		镧	钆	镨
邵尔 A 型硬度/度	46	60	62	65
100%定伸应力/MPa		2.8	3.3	3.4
300%定伸应力/MPa	4.7	6.7	9.0	9.8
拉伸强度/MPa	19.2	30.1	30.3	32.8
拉断伸长率/%	632	550	520	550
拉断永久变形/%	36	40	40	48
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	34	36	39

注:高岭土用量为40份,稀土用量为1%。

械混炼硫化胶(空白样)相比,凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR硫化胶的邵尔A型硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显提高,拉断永久变形也小幅提高。此外,在凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR硫化胶中,以镨掺杂高岭土/NR硫化胶的物理性能最好。分析原因认为,镨的稳定氧化物形式为Pr₆O₁₁,即4PrO₂+Pr₂O₃,氧化态Pr⁴⁺的含量大于Pr³⁺,处于氧化态的Pr⁴⁺较活泼,与橡胶分子链作用较强,从而使镨掺杂高岭土粒子与NR基体的结合力增强。

2.1.2 镨用量的影响

镨用量对凝聚共沉法镨掺杂高岭土/NR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着镨用量的增大,硫化胶

表2 镨用量对凝聚共沉法镨掺杂高岭土/NR硫化胶物理性能的影响

项 目	镨用量/%						
	0.25	0.5	0.75	1	2	3	5
邵尔 A 型硬度/度	59	60	62	62	64	64	64
100%定伸应力/MPa	2.5	2.7	3.0	3.1	4.2	2.7	3.0
300%定伸应力/MPa	8.0	8.7	9.2	9.3	10.9	7.8	9.8
拉伸强度/MPa	31.2	31.7	31.1	32.5	28.9	32.5	31.9
拉断伸长率/%	600	640	520	600	500	600	550
拉断永久变形/%	60	60	60	60	60	60	62
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	37	40	44	38	36	39

注:高岭土用量为40份。

的100%和300%定伸应力、拉伸强度及撕裂强度均出现峰值,邵尔A型硬度逐渐增大,拉断伸长率和拉断永久变形变化不大。当镨用量为1%时,硫化胶的300%定伸应力达到9.3 MPa,拉伸强度达到32.5 MPa,撕裂强度达到44 kN·m⁻¹,综合物理性能最佳。

2.1.3 高岭土用量的影响

高岭土用量对凝聚共沉法镨掺杂高岭土/NR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,高岭土用量为25~100份时,随其用量的增大,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率降幅较小,邵尔A型硬度、100%和300%定

表 3 高岭土用量对凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	高岭土用量/份							
	25	40 *	50	75	100	100 *	125	200
邵尔 A 型硬度/度	56	65	60	60	68	62	70	74
100%定伸应力/MPa	1.2	3.4	1.4	2.1	2.9	4.1	3.6	6.8
300%定伸应力/MPa	3.9	9.8	4.2	4.8	5.8	11.5	7.1	10.8
拉伸强度/MPa	31.2	32.8	31.3	26.6	26.1	30.6	21.0	13.1
拉断伸长率/%	740	550	740	720	640	513	550	350
拉断永久变形/%	68	48	80	92	108	60	110	125
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	38	31	41	35	42	33	31

注：* 为调整硫化体系配方后胶料。锆用量为 1%。

伸应力及拉断永久变形逐渐增大，撕裂强度在高岭土用量为 75 份时出现峰值。在基本配方的基础上对硫黄和促进剂的用量进行微调，由高硫低促硫化体系调整为低硫高促硫化体系，硫化胶的物理性能进一步提高。从表 3 还可以看出，高岭土用量在 125~200 份时，硫化胶仍保持良好的物理性能。

高岭土用量对粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

对比表 3 和 4 可以看出，在高岭土用量相同

表 4 高岭土用量对粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶物理性能的影响

项 目	高岭土用量/份							
	20	40	60	80	100	120	150	200
邵尔 A 型硬度/度	43	46	50	56	57	60	63	76
300%定伸应力/MPa	3.1	4.7	6.3	7.4	8.5	10.9	—	—
拉伸强度/MPa	21.6	19.2	14.3	15.2	11.9	11.2	10.1	7.7
拉断伸长率/%	708	632	514	463	391	316	235	137
拉断永久变形/%	28	36	42	60	60	40	40	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25	23	21	21	20	19	18	17

或接近的情况下，粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶的 300%定伸应力略高，拉断永久变形较小，拉伸强度和撕裂强度明显偏低。此外，从表 4 可以看出，高岭土用量大于 80 份后粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶的拉断伸长率随着高岭土用量的增大显著下降。

2.2 SEM 分析

2.2.1 粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶

粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 1 所示。

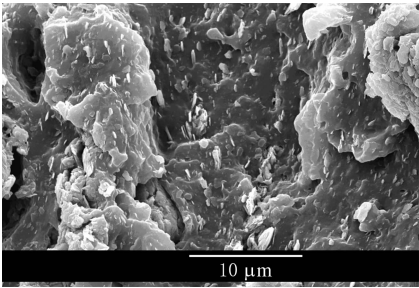
图 1 中黑色背景为 NR 基体，灰白色粒子及块状物为高岭土。从图 1 可以看出，高岭土大部分以直径为 1~2 μm 甚至更大的团粒存在，说明未改性高岭土粒子在 NR 基体中分散极差，成为材料的缺陷，导致高岭土与 NR 基体粘合不牢固，在拉伸过程中，高岭土容易从 NR 基体中剥离，故相应硫化胶物理性能较差。而粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶在拉伸过程中出现的应力发白现象是高岭土与 NR 基体发生界面分离形成微

裂纹的宏观反映。

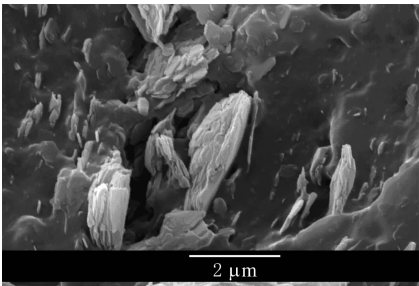
2.2.2 凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR 硫化胶

凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 2 所示。

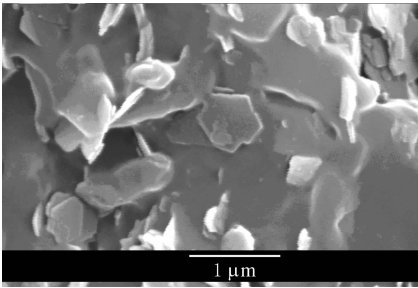
从图 2(a) 和 (b) 可以看出，凝聚共沉法锆和钐掺杂高岭土/NR 硫化胶拉伸断面上布满了 0.25~0.80 μm 的板块，这些板块表面包覆了一层完整的 NR 薄膜；图 2(c) 显示凝聚共沉法铜掺杂高岭土/NR 硫化胶存在平均粒径约 150 nm 的粒子，这些粒子应是改性反应体系中乳酸钾、铜离子与高岭土相互作用形成的，粒子表面也被 NR 薄膜完整覆盖。分析表明高岭土经稀土掺杂改性后粒子发生细化。高岭土-稀土粒子表面包覆了 NR 薄膜则说明相应硫化胶在拉伸断裂过程中，裂缝并非在高岭土-稀土粒子表面通过，而是在高岭土-稀土粒子外的 NR 基体中通过，从而留下一层薄膜。薄膜十分完整，未见剥离痕迹，说明其性质与 NR 基体有所不同，应比 NR 基体更坚韧，且应力集中点不是处于高岭土-稀土粒子与 NR 基



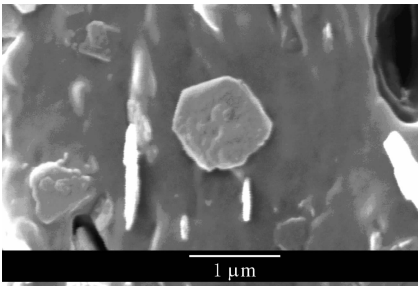
(a)放大 2 500 倍



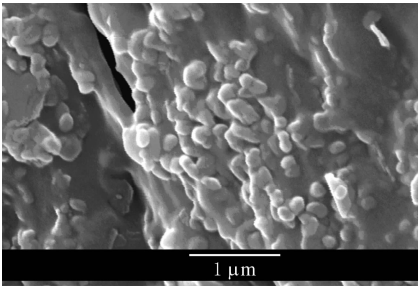
(b)放大 1 万倍
高岭土用量为 40 份。



(a)锆掺杂



(b)钕掺杂



(c)镧掺杂

高岭土用量为 40 份，稀土用量为 1%。放大 2 万倍。

图 2 凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR 硫化胶 SEM 照片

图 1 粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶 SEM 照片
体构成的界面上，而是处于薄膜与基体之间。这种断裂方式需打断 NR 大分子的碳-碳键，与界面剥离相比，消耗的能量更大，因此其硫化胶具有优良的物理性能，且无应力发白现象。

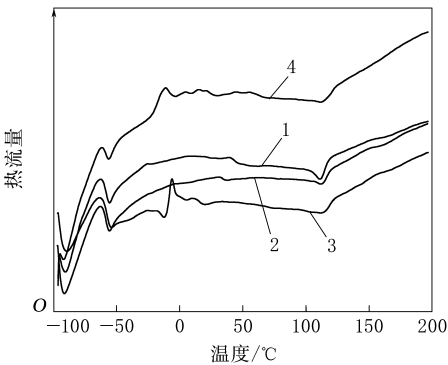
2.3 DSC 分析

高岭土用量对凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶 DSC 曲线的影响如图 3 所示。

NR 只有一个玻璃化温度(T_g)。而从图 3 可以看出，凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶有两个 T_g ，低温区的 T_g 约为 $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，为 NR 的 T_g ，高温区的 T_g 约为 $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，应为 NR 在高岭土-锆粒子表面形成的界面相的 T_g ，表明复合材料中 NR 具有两种不同的聚集态结构。在锆作用下形成的 NR 界面相具有较高的 T_g ，证明界面相的 NR 分子链由于受到锆的约束作用而变得僵硬，分子链需要在较高的温度下才能开始运动，因此其 T_g 较高；NR 界面相赋予凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶优良的物理性能。

2.4 DMA 分析

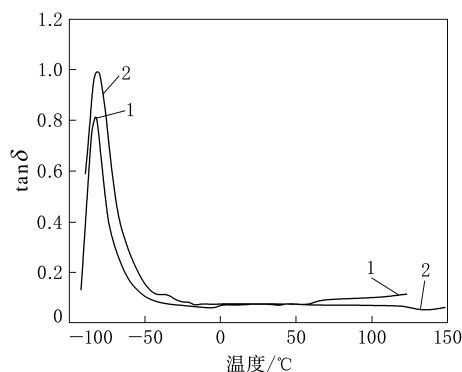
粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶和凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶的 DMA 谱如图 4 所示。



高岭土用量/份：1—25；2—50；3—75；4—100。锆用量为 1%。

图 3 高岭土用量对凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶 DSC 曲线的影响

从图 4 可以看出，与粉体高岭土/块状 NR 机



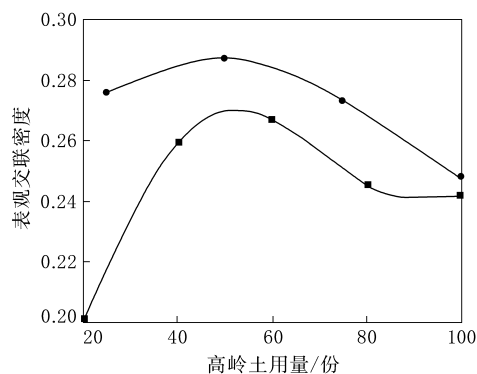
高岭土用量为 40 份; 1—粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶, 2—凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶(锆用量为 1%)。

图 4 两种硫化胶的 DMA 谱

机械混炼硫化胶相比, 凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶的 $\tan\delta$ 值明显增大, 说明高岭土-锆粒子与 NR 分子链之间的结合力增大, 使得 NR 分子链和高岭土-锆粒子的内摩擦增大, 分子链运动需要消耗更多的能量, 导致硫化胶的 $\tan\delta$ 值增大, 从而提高了硫化胶的物理性能。

2.5 表观交联密度

高岭土用量对粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶和凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶表观交联密度的影响如图 5 所示。



■—粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶, ●—凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶(锆用量为 1%)。

图 5 高岭土用量对两种硫化胶表观交联密度的影响

从图 5 可以看出, 随着高岭土用量的增大, 两种硫化胶表观交联密度的变化趋势大致相同, 都出现峰值。在高岭土用量相同的情况下, 凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶的表观交联密度较大, 证明高岭土经锆掺杂改性后与 NR 大分子的结合更紧密, 从而提高了 NR 的抗溶胀性能。

表观交联密度较高的硫化胶物理性能较好。

3 结论

(1) 与粉体高岭土/块状 NR 机械混炼硫化胶相比, 凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/NR 硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度有较大提高。

(2) 与镧和钕相比, 锆化合物对高岭土的掺杂改性效果更明显。当锆用量为 1%、高岭土用量为 25~200 份, 凝聚共沉法锆掺杂高岭土/NR 硫化胶具有优良的物理性能。

(3) SEM, DSC 和 DMA 分析以及表观交联密度测定结果表明, 稀土掺杂改性可使高岭土粒子细化, NR 基体与高岭土-锆粒子的界面结合力较强, 复合材料中 NR 具有两种不同的聚集态结构, 界面相的形成有助于提高硫化胶的物理性能。

参考文献:

- [1] Hepburn, Claude. Filler Reinforcement of Rubber[J]. *Plastics and Rubber International*, 1984, 9(2): 11-12.
- [2] 曹秀华, 王炼石, 周奕雨. NR/高岭土复合材料的制备及其硫化胶的力学性能[J]. *橡胶工业*, 2001, 48(8): 466-470.
- [3] 陈宏刚, 项素云, 吕秉玲, 等. 偶联剂及其应用[J]. *塑料科技*, 1996(1): 15.
- [4] 吴宏海. 高岭土矿物表面改性与应用[J]. *桂林工学院学报*, 1996, 16(3): 318-319.
- [5] Diner V A, Tsetlin B L. Kinetic Features of the Polymerization Absorbed on Kaolin[J]. *Polym. Sci. USSR*, 1983, 25(11): 2764-2768.
- [6] Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. Modification of Kaolinite Surfaces through Intercalation with Potassium Acetate[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1999, 214(1): 109-117.
- [7] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 16-17.
- [8] 吴全兴. 稀土材料的应用及研究新进展[J]. *稀有金属快报*, 2001(6): 13-15.
- [9] 苏本宣, 姜庆利. 稀土化合物化学键的共价性与 4f 轨道在其成键中的作用[J]. *化学研究*, 1999, 10(4): 45-47.
- [10] 易宪武. 无机化学丛书(第 7 卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 157.
- [11] Shen Z Q, Ouyang J. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth[M]. New York: North-Holland Publishing Company, 1987: 395.
- [12] 刘景江, 唐本功, 周华荣, 等. 超微氧化镧填充聚丙烯恒温结晶动力学[J]. *应用化学*, 1991, 8(3): 1.

Properties of Rare Earth Doped Kaolinite/NR Composite Prepared by Coagulation Method

CHEN Qiao, WANG Fang, CAO Xiu-hua, WANG Lian-shi, ZHANG An-qiang

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The properties of rare earth doped kaolinite/NR composite prepared by coagulation method were studied, and compared with those of powder kaolinite/bulk NR compounds prepared by traditional mechanical mixing method. The results showed that, rare earth doped kaolinite was well dispersed in the NR matrix, and the interfacial adhesion between NR matrix and rare earth doped kaolinite particles was good. The tensile strength, elongation at break and tear strength of rare earth doped kaolinite/NR composite were improved obviously compared with those of powder kaolinite/bulk NR compounds. The modification of kaolinite by Pr compound was better than that by La and Sm.

Key words: rare earth compound; kaolinite; modification; natural rubber latex; composite; coagulation-coprecipitation

我国橡胶工业健康发展适逢十大机遇

中图分类号: TQ33 文献标志码: D

中国橡胶工业协会会长范仁德在2012年3月19—22日召开的2012中国橡胶年会上指出,在国家“稳中求进”政策基调下,综合考虑国内外市场及上下游行业状况,2012年中国橡胶工业将迎来十大发展机遇。

(1)新材料产业发展机遇。根据国家规划,2015年,国家战略性新兴产业规模将占到GDP的8%,2020年将占15%。芳纶1313、芳纶1414、超高相对分子质量聚乙烯纤维和碳纤维等与橡胶工业关系密切的新材料将在“十二五”期间快速发展,促进橡胶工业原材料结构调整。

(2)资源综合利用产业发展机遇。国家发改委发布的《“十二五”资源综合利用指导意见》将废旧轮胎再次列入再生资源回收利用重点领域,将进一步促进我国轮胎翻新、胶粉、再生橡胶等资源再利用产业的发展。

(3)新能源汽车市场机遇。业内预计,2012年新能源汽车产业规划或将出台,各城市也将出台一系列地方性支持措施。新能源汽车发展不仅为轮胎提供了新的市场,也为适合新能源汽车需要的橡胶软管、传动带等产品提供了市场机遇。

(4)汽车出口市场机遇。由于我国目前汽车

产大于销,今后进一步扩大汽车出口是必然趋势。

(5)信息化产业发展机遇。在国家支持信息化改造传统产业的背景下,橡胶行业已在企业管理、物联网、现代营销等方面开展信息化工作,在提高效率、降低成本、稳定产品质量等方面取得很好效果。

(6)俄罗斯市场机遇。按照世界贸易组织规定,今后几年,俄罗斯进口轮胎关税将逐渐下调。

(7)阿拉伯市场机遇。中国对阿拉伯双边贸易总额年均增速为27%,远高于与其他国家的贸易发展,且中阿目前的贸易总额仅占中国整体对外贸易额的5%以下,今后仍有很大潜力。

(8)东盟市场机遇。据《中国-东盟全面经济合作框架协议》,2011—2015年,东盟越南、老挝、柬埔寨、缅甸四国与中国贸易的绝大多数产品实现零关税。

(9)国外投资并购机遇。由于遭受欧美国家的贸易保护主义阻碍,国内轮胎企业国外设厂并购将成必然选择。

(10)技术进口和人才引进机遇。当前世界经济低迷和就业不景气的形势下,中国企业应该抓住机遇引进人才和技术,加快建立人才、技术战略储备。

(摘自《中国化工报》,2012-04-11)