

粘土/天然橡胶复合材料的制备与性能研究

刘宏超, 王启方, 曾宗强, 黄茂芳, 余和平*

(中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要:采用分散剂多聚脂肪酸盐水杨酰亚胺制备粘土/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:当水杨酰亚胺用量为0.015份、粘土用量为50份、不添加偶联剂或环氧化天然橡胶时,所制得的粘土/NR复合材料具有优异的拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能以及较低的压缩生热;粘土在NR基体中均匀分散。

关键词:粘土;天然橡胶;复合材料;物理性能;压缩生热

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)09-0537-06

目前,国内外主要采用气相法白炭黑替代炭黑生产绿色轮胎。然而,工业化生产的白炭黑具有无定形结构,表面含有大量羟基而呈亲水性,与天然橡胶(NR)不相容,对NR无补强作用,必须通过添加偶联剂来改善白炭黑与NR之间的相容性;同时,大比表面积使白炭黑难以通过混炼方式均匀分散在橡胶基体中,需填充大量操作油以促进白炭黑在橡胶相的分散。气相法白炭黑和偶联剂价格昂贵,而大量填充操作油容易降低NR的物理性能,因此,采用其他廉价的矿物材料替代白炭黑,对绿色轮胎的发展具有重要意义。

红粘土是一种由二氧化硅、氧化铝、氧化铁等成分组成的天然矿产资源。与工业化生产的白炭黑相比,红粘土具有结晶形态结构,表面羟基数量少。独特的结构特征决定了红粘土易分散于NR中,并对NR产生补强作用。20世纪50年代,G. Giger等^[1]分别在越南和柬埔寨利用红粘土研制出粘土/NR复合材料,并进行了中试;80年代,我国科研人员对粘土复合材料的制造工艺做了进一步研究^[2-4]。虽然复合材料的压缩生热有所降低,拉伸性能得到提高,但抗撕裂性能、耐磨性能和耐老化性能特别差,只适合力车轮胎和鞋底等低端产品的生产。

作者简介:刘宏超(1984—),女,黑龙江哈尔滨人,中国热带农业科学院研究实习生,硕士,主要从事天然橡胶的应用基础研究。

* 通信联系人

玄武岩长期风化形成的粘土中存在一定量的过渡金属离子,这是导致复合材料耐老化性能下降的主要原因^[5-7]。为此,本工作采用金属离子络合剂对粘土进行处理,以降低过渡金属离子含量;同时,采用特殊的分散剂来改善粘土在NR基体中的分散程度,以提高粘土/NR复合材料的物理性能和耐老化性能。

1 实验

1.1 主要原材料

粘土,砖红色,湛江地区玄武岩长期风化而形成;天然胶乳,海南白沙青年农场产品;水杨酰亚胺和焦磷酸钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品;分散剂多聚脂肪酸盐,总固形物质量分数为0.42,粘度(25℃)为300 mPa·s,潍坊恒海化学有限公司产品;硅烷偶联剂KH-570和钛酸丁酯,南京曙光化工集团有限公司产品;环氧化天然橡胶(ENR),牌号ENR-25,环氧化程度为25%,实验室自制。

1.2 基本配方

NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂CZ 0.8,促进剂DM 0.6。

1.3 试样制备

1.3.1 粘土预处理

将粘土用去离子水浸透,配制成总固形物质量分数约为0.2的浆液。用833 μm筛网过滤,除去沙砾等杂质,然后采用研磨机进行研磨。浆液中加入氨水、水杨酰亚胺和多聚脂肪酸盐,自然

沉降1 d后,去除底层少量较粗的粒子。

1.3.2 粘土/NR 复合材料的制备

在搅拌下将粘土浆液加入新鲜胶乳中,同时按粘土质量的1%加入防老剂4010分散体。混合均匀后,采用质量分数为0.05的乙酸凝固。凝块熟化10 h后进行压薄、造粒、干燥。

按照GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料配料、混炼和硫化设备及操作程序》的规定,对粘土/NR 复合材料进行混炼和硫化。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 红外光谱分析

取少量粘土分散液,干燥后用溴化钾压片,采用Bruker Tensor-27型红外光谱仪进行分析。

1.4.2 硫化特性

胶料的硫化特性采用美国阿尔法科技有限公司生产的MDR2000型硫化仪按GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.3 物理性能

硫化胶的拉伸性能和撕裂强度采用中国台湾优肯科技股份有限公司生产的U7-2080型万能拉力机分别按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、直角形和新月形试样)》进行测试,撕裂强度试样采用直角形;耐磨性能采用江苏明珠试验机械有限公司生产的MZ-4061型阿克隆磨耗试验机按GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

1.4.4 压缩生热

硫化胶的压缩生热采用德国Gabo公司生产的Gabometer 4000型橡胶动态压缩生热仪进行测试,冲程4.45 mm,负荷1 MPa,温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,压缩频率50 Hz,测试时间30 min。

1.4.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

将粘土浆液滴加在锡纸上,自然干燥;硫化试样在液氮中冷却、淬断。采用荷兰飞利浦公司生产的Philips XL30型SEM观察粘土形态以及粘土在NR基体中的形态分布。

2 结果与讨论

2.1 粘土结构

红粘土的主要成分为二氧化硅、三氧化二铝和三氧化二铁。不同处理方法对粘土组成的影响如表1所示。

表1 不同处理方法对粘土组成的影响

项 目	粘土	氨水	焦磷酸钠	水杨酰亚
	原土	处理	处理	胺处理
粒径/nm	≤ 260	≤ 199	≤ 150	≤ 205
二氧化硅质量分数 $\times 10^2$	32.57	31.24	31.94	43.80
三氧化二铝质量分数 $\times 10^2$	30.53	30.91	30.66	24.87
三氧化二铁质量分数 $\times 10^2$	19.16	19.30	19.44	16.16
铜离子质量分数 $\times 10^6$	18	21	13	3
锰离子质量分数 $\times 10^6$	70	72	61	54

从表1可以看出:粘土原土的粒径峰值为260 nm,经氨水和水杨酰亚胺处理后,粘土粒径峰值缩小至约200 nm;而经焦磷酸钠处理后,粘土的粒径进一步缩小至150 nm。

从表1还可以看出:采用传统的氨水或焦磷酸钠处理粘土,对粘土的组成无显著影响,特别是降低铜锰离子含量的效果不明显;而采用水杨酰亚胺处理粘土,三氧化二铝和三氧化二铁的相对含量有所减小,二氧化硅相对含量有所增大,过渡金属离子,特别是锰离子含量明显减小。

粘土的红外光谱如图1所示。

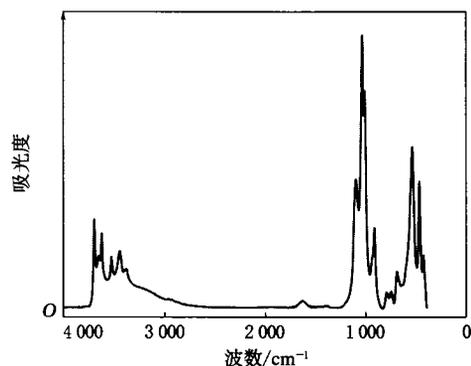


图1 粘土的红外光谱

从图1可以看出,—OH 对称伸缩振动(3445 cm^{-1})以及较弱的—OH 弯曲振动(1630 cm^{-1})的出现,说明粘土中含有少量羟基。 3527 , 3621 和 3694 cm^{-1} 等处吸收峰可能是氨水处理粘土后吸附的氨。在 1098 , 914 和 471 cm^{-1} 处出现了二氧化硅的特征吸收峰,分别为Si—O—Si

的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰。此外, 1 010 和 543 cm^{-1} 处出现的较强吸收峰以及 693 和 432 cm^{-1} 处出现的弱吸收峰, 可能是三氧化二铝或三氧化二铁的氧桥键 Al—O—Al 或 Fe—O—Fe 或者是铝或铁离子与二氧化硅结合形成的 Si—O—Al 或 Si—O—Fe 氧桥键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[8]。

2.2 水杨酰亚胺对粘土/NR 复合材料性能的影响

100 份粘土中依次加入 0.015, 0.025 和 0.035 份水杨酰亚胺, 并对粘土进行处理。随后按每 100 份 NR 填充 50 份粘土的比例制备粘土/NR 复合材料; 同时, 在 100 份 NR 中填充 40 份炭黑 N330 制备炭黑/NR 复合材料作为对比试样。

水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料硫化特性的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出: 粘土/NR 复合材料的转矩总体小于对比试样, t_{10} 和 t_{90} 均对比试样有所缩短, 说明填充粘土能加快 NR 的硫化速度; 随着水杨酰亚胺用量的增大, 粘土/NR 复合材料的 M_L 逐渐减小, M_H 逐渐增大, t_{10} 和 t_{90} 略有延长, 即水杨酰亚胺能减慢复合材料的硫化速度。

表 2 水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料硫化特性的影响

项 目	对比 试样	水杨酰亚胺用量/份		
		0.015	0.025	0.035
$M_L/(dN \cdot m)$	0.72	0.72	0.68	0.62
$M_H/(dN \cdot m)$	11.11	8.03	8.98	9.55
t_{10}/min	1.49	1.06	1.34	1.34
t_{90}/min	5.26	3.28	4.18	4.23

水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出: 粘土/NR 复合材料的拉伸性能与对比试样相当, 老化后拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率均大于对比试样, 说明粘土/NR 复合材料的耐热氧化性能优于炭黑/NR 复合材料; 随着水杨酰亚胺用量的增大, 粘土/NR 复合材料老化前的拉伸强度逐渐减小, 拉伸伸长率呈减小趋势, 但老化后拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率逐渐增大, 即耐热氧化性能有所

表 3 水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料物理性能的影响

项 目	对比 试样	水杨酰亚胺用量/份		
		0.015	0.025	0.035
拉伸强度/MPa	26.35	28.10	27.60	26.86
拉伸伸长率/%	600	658	683	637
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	39	41	47
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.755	0.638	0.597	0.595
100 $^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ 老化后				
拉伸强度/MPa	18.28	20.45	20.40	21.38
拉伸强度保持率/%	70	73	74	80
拉伸伸长率/%	412	481	524	498
拉伸伸长率保持率/%	69	73	77	78

提高。显然, 水杨酰亚胺通过络合降低了粘土中过渡金属离子的含量, 从而提高了粘土/NR 复合材料的耐热氧化性能。

从表 3 还可以看出: 水杨酰亚胺用量较低时, 粘土/NR 复合材料的撕裂强度低于对比试样; 但随着水杨酰亚胺用量的增大, 粘土/NR 复合材料的撕裂强度有所提高, 且与对比试样相当。阿克隆磨耗试验结果表明: 粘土/NR 复合材料的耐磨性能略高于对比试样; 且随着水杨酰亚胺用量的增大, 粘土/NR 复合材料的耐磨性能略有提高。

水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响如图 2 所示。

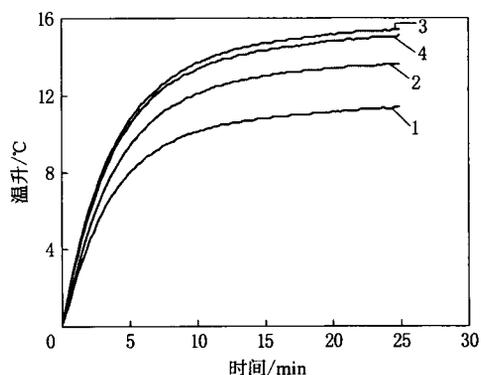


图 2 水杨酰亚胺用量对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响

从图 2 可以看出: 随着水杨酰亚胺用量的增大, 粘土/NR 复合材料的压缩生热逐渐升高; 当水杨酰亚胺用量为 0.035 份时, 粘土/NR 复合材料的压缩生热反而略高于对比试样。很显然, 粘土的处理技术对于粘土/NR 复合材料的物理性能

能和压缩生热等有显著影响,需要进一步分析其原因。后续试验采用水杨酰亚胺用量为 0.015 份的粘土样品。

2.3 粘土用量对粘土/NR 复合材料性能的影响

为了考察粘土用量对粘土/NR 复合材料性能的影响,在 100 份 NR 中分别填充 50,60 和 70 份粘土,制备粘土/NR 复合材料。粘土用量对粘土/NR 复合材料硫化特性和物理性能的影响分别如表 4 和 5 所示。

表 4 粘土用量对粘土/NR 复合材料硫化特性的影响

项 目	粘土用量/份		
	50	60	70
$M_L/(dN \cdot m)$	0.72	0.81	0.69
$M_H/(dN \cdot m)$	9.06	8.66	8.44
t_{10}/min	1.06	1.16	1.16
t_{90}/min	3.28	3.36	4.16

表 5 粘土用量对粘土/NR 复合材料物理性能的影响

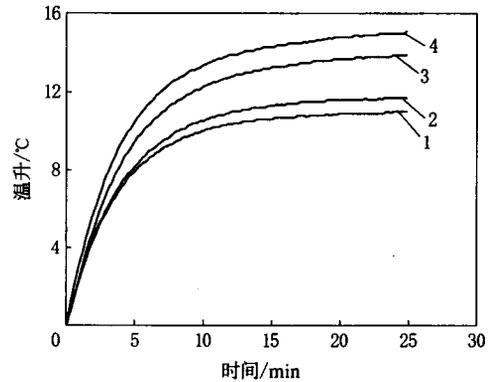
项 目	粘土用量/份		
	50	60	70
拉伸强度/MPa	29.18	28.60	27.21
拉断伸长率/%	610	606	710
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	50	44	40
100 °C × 24 h 老化后			
拉伸强度/MPa	26.59	22.24	22.49
拉伸强度保持率/%	91	78	83
拉断伸长率/%	468	524	566
拉断伸长率保持率/%	93	86	79

从表 4 可以看出,随着粘土用量的增大,粘土/NR 复合材料的 M_L 先增大后减小, M_H 逐渐减小, t_{10} 和 t_{90} 延长,硫化速度减慢。显然,增大粘土用量会妨碍交联键的形成。

从表 5 可以看出,随着粘土用量的增大,粘土/NR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度逐渐减小,而拉断伸长率呈增大趋势,耐热氧化性能呈下降趋势。

粘土用量对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着粘土用量的增大,粘土/NR 复合材料的压缩生热逐渐升高。但是,即使粘土用量达到 70 份,粘土/NR 复合材料的压缩生热仍低于对比试样。综合考虑,粘土用量以 50 份为宜。



粘土用量/份:1—50;2—60;3—70。4—对比试样。

图 3 粘土用量对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响

2.4 偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料性能的影响

由于粘土的主要成分是二氧化硅,而采用白炭黑填充 NR 时,必须使用一定量的偶联剂才能对 NR 产生补强作用。另外,有研究^[9-10]显示,ENR 能够减少白炭黑在 NR 基体中的团聚现象,提高白炭黑/NR 复合材料的物理性能。为此,本试验考察硅烷偶联剂 KH-570 或钛酸丁酯以及 ENR 对粘土/NR 复合材料性能的影响。在 100 份 NR 中填充 50 份粘土,偶联剂用量为 0.1 份,ENR 用量为 3 份;以不加偶联剂和 ENR 的试样作为空白试样。

偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料硫化特性的影响如表 6 所示。

表 6 偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料硫化特性的影响

项 目	空白	KH-570	钛酸丁酯	ENR
$M_L/(dN \cdot m)$	0.72	0.80	0.68	0.73
$M_H/(dN \cdot m)$	9.06	9.04	8.86	8.37
t_{10}/min	1.06	1.07	1.33	1.18
t_{90}/min	3.28	3.11	4.28	3.26

从表 6 可以看出:与空白试样相比,加入硅烷偶联剂 KH-570 或 ENR 的复合材料 M_L 增大,加入钛酸丁酯的复合材料 M_L 减小;加入偶联剂或 ENR 的复合材料 M_H 减小;钛酸丁酯能延长复合材料的 t_{10} 和 t_{90} ,而硅烷偶联剂 KH-570 和 ENR 对复合材料的硫化速度影响不太明显。

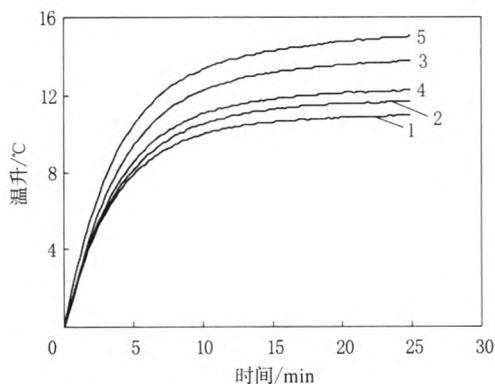
偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料物理性能的影响如表 7 所示。

表 7 偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料物理性能的影响

项 目	空白	KH-570	钛酸丁酯	ENR
拉伸强度/MPa	29.18	30.44	29.47	31.27
拉伸伸长率/%	614	651	646	709
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	51	47	40
100 °C×24 h 老化后				
拉伸强度/MPa	26.59	25.81	26.43	24.13
拉伸强度保持率/%	91	85	90	77
拉伸伸长率/%	596	602	—	609
拉伸伸长率保持率/%	93	92	—	86

从表 7 可以看出,与空白试样相比,加入偶联剂或 ENR 的复合材料拉伸性能略有提高。由于粘土表面羟基很少,因此采用偶联剂或 ENR 改善粘土与 NR 基体间的相容性效果并不明显;而且复合材料的撕裂强度并没有太大提高,特别是添加 ENR 的复合材料撕裂强度反而明显减小。

偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响如图 4 所示。



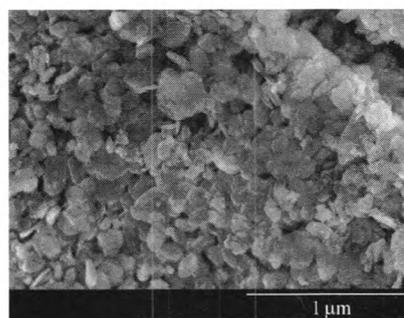
1—空白;2—硅烷偶联剂 KH-570;3—钛酸丁酯;4—ENR;5—炭黑对比试样。

图 4 偶联剂和 ENR 对粘土/NR 复合材料压缩生热的影响

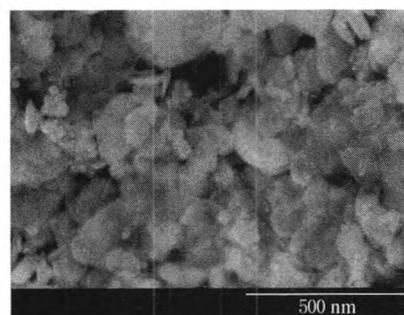
从图 4 可以看出,与空白试样相比,加入偶联剂或 ENR 的粘土/NR 复合材料压缩生热有所升高,尤其是添加钛酸丁酯的复合材料压缩温升提高至 13.8 °C,但仍低于炭黑对比试样,说明添加偶联剂或 ENR 反而对粘土/NR 复合材料产生不利影响。因此,在粘土/NR 复合材料的制备过程中不需要添加偶联剂或 ENR。

2.5 SEM 分析

粘土原土和粘土/NR 复合材料的 SEM 照片分别如图 5 和 6 所示。

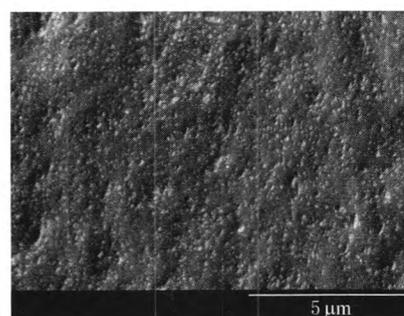


(a)放大 5 万倍

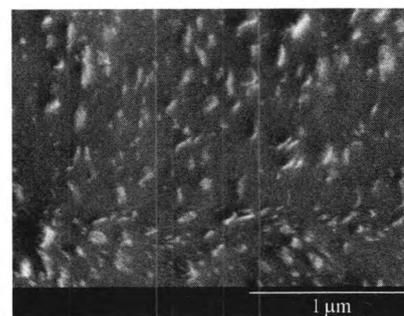


(b)放大 10 万倍

图 5 粘土原土的 SEM 照片



(a)放大 1 万倍



(b)放大 5 万倍

粘土用量为 50 份。

图 6 粘土/NR 复合材料的 SEM 照片

从图 5 可以看出,粘土为片状晶体结构,与气相法或沉淀法白炭黑的无定形结构完全不同。这可能是粘土对 NR 具有补强作用而白炭黑没有补

强作用的主要原因。白炭黑表面存在的羟基等极性基团使白炭黑具有较强的亲水性,与非极性的NR无法相容。因此,白炭黑不仅难以分散在NR中,也无法对NR产生补强作用。利用硅烷偶联剂或ENR等与白炭黑表面的羟基发生缩合,可以改善白炭黑的表面亲水性,提高白炭黑与NR的相容性,从而产生补强作用。虽然粘土表面同样存在少量羟基,且呈亲水性,但粘土却很容易分散在NR中。

从图6可以清楚地看到,片状粘土粒子很均匀地分散在NR基体中,这可能是粘土对NR产生补强作用的原因之一。由于粘土表面羟基少,即使添加偶联剂或ENR,也不能提高粘土对NR的补强作用。

3 结论

(1)利用分散剂多聚脂肪酸盐水杨酰亚胺制备粘土/NR复合材料时,采用水杨酰亚胺处理粘土,可以降低粘土中过渡金属离子含量,提高粘土/NR复合材料的耐热氧化性能。水杨酰亚胺的最佳用量为0.015份。

(2)随着粘土用量的增大,粘土/NR复合材料的硫化速度减慢,拉伸强度和撕裂强度逐渐减小,压缩生热升高,耐热氧化性能呈下降趋势。粘土的适宜用量为50份。

(3)与空白试样相比,加入偶联剂或ENR的粘土/NR复合材料的拉伸性能略有提高,但撕裂强度总体下降,压缩生热升高。在粘土/NR复合

材料的制备过程中不需要添加偶联剂或ENR。

(4)与炭黑/NR复合材料相比,粘土/NR复合材料具有优异的拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能以及较低的压缩生热,非常适合绿色轮胎的生产。

参考文献:

- [1] Giger G, Liponski M. Mélanges-maitres de Caoutchouc et d'Argile[J]. Révue Générale du Caoutchouc, 1957, 34: 473-477.
- [2] 孟庆岩,黎志平,邓维用. 粘土母胶的开发及性能[J]. 橡胶工业, 1987, 34(4): 3-5.
- [3] 邓维用,黎志平,孟庆岩. 粘土胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 1991, 38(6): 341-343.
- [4] 孟庆岩,黎志平,邓维用. 粘土胶的开发与应用[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(3): 137-139.
- [5] 王少雄,敖宁建,黎志平. 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): 94-97.
- [6] 敖宁建,王少雄,黎志平. 粘土粒径及形态结构对粘土性能的影响[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 80-83.
- [7] 敖宁建,陈鹰,陈美. 粘土中金属组分对其填充NR硫化胶老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 273-276.
- [8] Smilja Markovic, Vera Dondur, Radovan Dimitrijevic. FTIR Spectroscopy of Framework Aluminosilicate Structures: Carnegieite and Pure Sodium Nepheline[J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 654: 223-234.
- [9] 汪月琼,何灿忠,罗勇悦,等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/二氧化硅复合材料微观结构和性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(6): 449-452.
- [10] 杨增杰,黄茂芳,张婧,等. 环氧化天然橡胶复合材料性能研究[J]. 轮胎工业, 2012, 32(5): 277-282.

第17届中国轮胎技术研讨会论文

Preparation and Properties of Clay/NR Composite

LIU Hong-chao, WANG Qi-fang, ZENG Zong-qiang, HUANG Mao-fang, YU He-ping

(Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The clay/NR composite was prepared by using dispersing agent, salt of polyunsaturated fatty acid and benzoyl acid imide, and its properties were investigated. The results showed that, when the addition levels of clay and dispersing agent were 50 phr and 0.015 phr, respectively, the clay was uniformly dispersed without the use of coupling agent or epoxidized natural rubber, and the clay/NR composite had excellent tensile property, tear resistance and abrasion resistance, and low heat build-up.

Key words: clay; NR; composite; physical property; heat build-up