

环氧化天然橡胶对累托石/炭黑/天然橡胶 纳米复合材料性能的影响

王 磊,项璞玉,王敏莲,吴友平*,张立群

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室/北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:研究环氧化天然橡胶(ENR)对累托石(REC)/炭黑/天然橡胶(NR)纳米复合材料性能的影响。结果表明: REC/炭黑/NR 纳米复合材料中填料分散均匀,REC 片层呈纳米级分散;ENR 改善了 REC 与橡胶基体间的界面相互作用,增大了复合材料交联密度,从而显著提高了复合材料的力学性能、抗切割性能和耐磨性能,且各性能增幅随 ENR 用量的增大而增大。

关键词:累托石;环氧化天然橡胶;天然橡胶;界面相互作用

中图分类号:TQ331.2;TQ332;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)02-0074-04

粘土具有特殊的片层结构和较大的长径比,因而对橡胶分子链活动能力有较强限制作用,同时还能有效抑制橡胶复合材料中裂纹的生成和扩展,增强其抵抗破坏的能力。近年来,关于粘土与炭黑并用补强橡胶复合材料,特别是胎面胶复合材料的研究已引起广大研究者的兴趣^[1-3]。粘土与炭黑并用填充胎面胶,可以提高其物理性能和抗切割性能,并有望取得耐磨性能、抗湿滑性能和滚动阻力三者间的最佳平衡^[4-5]。然而此类复合材料一般通过乳液复合法制得粘土/橡胶母胶,再将母胶与炭黑并用填充橡胶基体来制备。虽然在粘土用量较小的情况下,片层在复合材料中也能取得较好分散,但片层与橡胶基体间界面相互作用较弱,不利于复合材料性能的进一步提高。

据报道^[6-8],环氧化天然橡胶(ENR)可作为粘土与橡胶基体间的界面相容剂,增强两者界面相互作用,有利于粘土更好地发挥对橡胶复合材料的补强作用。本研究通过喷雾干燥技术制备累托石(REC)/ENR 复合物,将其与炭黑并用填充天然橡胶(NR),并与采用乳液复合法 REC/NR 母胶制备的 REC/炭黑/NR 纳米复合材料进行性

能对比,考察 ENR 对复合材料性能的影响,以期 为粘土/炭黑/NR 纳米复合材料在胎面胶中的应用提供进一步的理论参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SCR1,云南农垦集团有限责任公司产品;天然胶乳,固形物质量分数为 0.61,北京胶乳厂提供;ENR 及其胶乳,环氧基团质量分数为 0.5,胶乳固形物质量分数为 0.313,中国热带农业科学院提供;炭黑 N330,天津海豚炭黑有限公司产品;钠基 REC,阳离子交换当量为 0.449 mol·g⁻¹,湖北名流累托石科技股份有限公司产品。

1.2 配方

试验配方见表 1。

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
NR	80	96	88	80
REC/NR 母胶 ¹⁾	24	0	0	0
REC/ENR 复合物 ¹⁾	0	8	16	24

注:配方其余组分为炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,芳烃油 6,蜡 1,防老剂 4010NA 0.5,硫黄 1.4,促进剂 DM 1.8。1)REC 用量为 4 份。

1.3 主要设备和仪器

H-800 型透射电子显微镜(TEM),日本日立

基金项目:新世纪优秀人才计划项目(NCET-10-0202);国家“863”计划项目(2009AA03Z338)

作者简介:王磊(1985—),男,河南信阳人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事层状硅酸盐增强橡胶纳米复合材料研究。

* 通信联系人

公司产品; P3555B2 型硫化仪, 北京环峰化工机械试验厂产品; 电热平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; RPA-2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; XY-1 型橡胶硬度测定仪, 上海第四化工机械厂产品; RCC-I 型橡胶动态切割试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; MH-74 型阿克隆磨耗试验机, 长沙仪表机床厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 REC/ENR 复合物

将 200 g REC 放入 10 L 去离子水中, 强烈搅拌 12 h, 静置 24 h, 取上层清液, 得 REC 稳定悬浮液, 测定其固形物质量分数为 0.013 1。将一定量 ENR 胶乳加入到 REC 稳定悬浮液中, 混合均匀, 通过喷雾干燥技术制备 REC/ENR 复合物, 工艺参数为: 进口温度 220 °C, 出口温度 110 °C, 进料速率 400 mL · h⁻¹, 进气压力 0.46 MPa。

1.4.2 REC/NR 母胶

将一定量天然胶乳放入 REC 稳定悬浮液中, 混合均匀, 放入质量分数为 0.01 的稀硫酸中得 REC/NR 絮凝复合物, 水洗至中性, 然后置于 50 °C 鼓风烘箱中干燥 20 h, 即得 REC/NR 母胶。

1.4.3 REC/炭黑/NR 纳米复合材料

将 REC/NR 母胶或 REC/ENR 复合物、炭黑及其他加工助剂依次加入 NR 基体中, 待炭黑全部混入后, 打 3 个三角包, 然后加硫黄打 6 个三角包, 混炼均匀, 薄通下片。停放过夜, 用硫化仪测定胶料 t_{90} , 之后置于硫化机上硫化得 REC/炭黑/NR 纳米复合材料, 硫化条件为 150 °C/15 MPa × t_{90} 。

1.5 测试分析

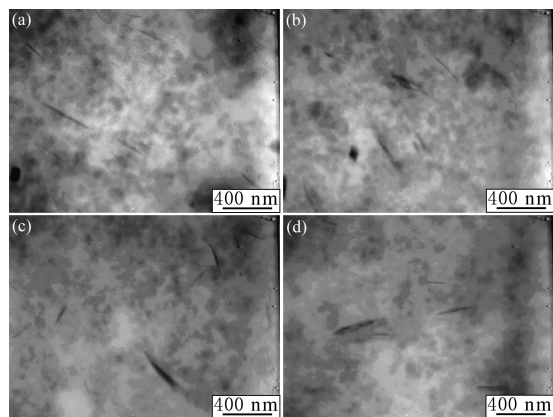
利用超薄切片机切片制样, 采用 TEM 观察复合材料中填料的分散状态, 加速电压为 200 kV。采用橡胶加工分析仪进行混炼胶应变扫描, 试验条件为: 温度 100 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28%~400%。按照相应 ASTM 标准测试复合材料物理性能, 其中拉伸强度和撕裂强度测试中拉伸速率为 500 mm · min⁻¹, 采用 6 mm 宽哑铃形裁刀制样。采用橡胶动态切割试验机测试复合材料抗切割性能, 测试条件为: 切刀冲击频率

2 Hz, 转速 720 r · min⁻¹, 切割时间 20 min, 以试验前后试样质量损耗表示。按照国家标准测试复合材料阿克隆磨耗量。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

REC/炭黑/NR 纳米复合材料 TEM 照片见图 1。从图 1 可见, 复合材料中填料分散均匀, REC 片层呈纳米级分散, 可发挥较好补强效果。

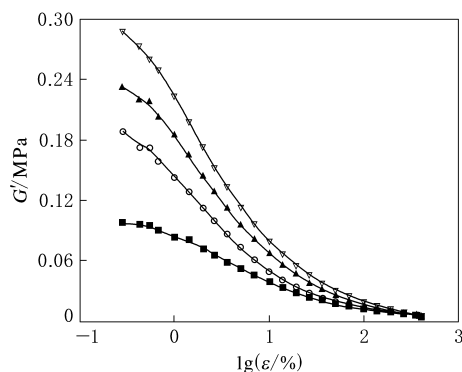


配方编号: (a)—1[#]; (b)—2[#]; (c)—3[#]; (d)—4[#]。

图 1 REC/炭黑/NR 纳米复合材料 TEM 照片

2.2 动态粘弹性能

REC/炭黑/NR 纳米复合材料应变扫描曲线见图 2, G' 为储能模量, ϵ 为应变。



配方编号: ■—1[#]; ○—2[#]; ▲—3[#]; ▽—4[#]。

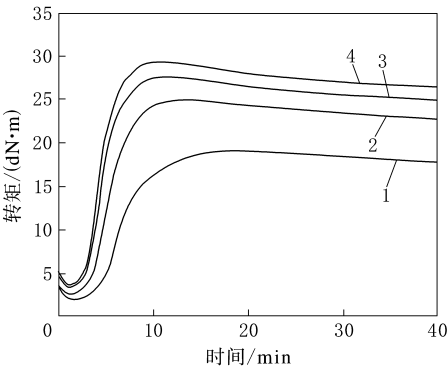
图 2 REC/炭黑/NR 纳米复合材料应变扫描曲线

从图 2 可见, REC/ENR 复合物填充复合材料起始模量高于 REC/NR 母胶填充复合材料, 且起始模量随 ENR 用量的增大而增大。分析原因认为: 一方面 ENR 分子链中含有环氧基团, 链间相互作用较强, 形变时 ENR 本身会表现出较高

模量;另一方面 ENR 与 REC 片层间可产生较强相互作用,进而增强 REC 与橡胶基体间界面作用,因此对基体橡胶分子链活动能力的限制作用也进一步增强,从而增大了复合材料起始模量。

2.3 硫化特性

REC/炭黑/NR 纳米复合材料 150 ℃下硫化曲线见图 3,硫化仪数据见表 2。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];3—4[#]。

图 3 REC/炭黑/NR 纳米复合材料硫化曲线

表 2 REC/炭黑/NR 纳米复合材料硫化仪数据

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
t_{90}/min	11.4	8.5	7.2	6.8
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.12	2.76	3.45	3.69
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.15	25.09	27.72	29.42
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.03	22.33	24.27	25.73

从表 2 可见,与 REC/NR 母胶填充复合材料相比,REC/ENR 复合物填充复合材料 t_{90} 明显缩短,且随 ENR 用量增大进一步缩短。复合材料 M_H 与 M_L 之差与交联密度成正相关。从图 3 可见,随着 ENR 用量增大,复合材料交联密度也逐步增大,表明 ENR 对复合材料硫化过程有促进作用,这与文献[9]所述一致。此外,复合材料 M_L 也随 ENR 用量增大而逐渐增大,表明胶料粘度逐渐增大,这与应变扫描结果一致。

2.4 物理性能

REC/炭黑/NR 纳米复合材料物理性能见表 3。

从表 3 可见,与 REC/NR 母胶填充复合材料相比,REC/ENR 复合物填充复合材料的硬度明显增大,且随 ENR 用量的增大而继续增大,表明 REC 片层对橡胶分子链活动能力的限制作用逐渐增强。此外,随着 ENR 用量的增大,复合材料

表 3 REC/炭黑/NR 纳米复合材料物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	61	68	73	76
100%定伸应力/MPa	2.0	2.7	3.2	3.9
300%定伸应力/MPa	8.3	10.5	12.0	13.5
拉伸强度/MPa	22.1	26.5	31.7	34.0
拉断伸长率/%	541	553	598	593
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	79	93	106	110

定伸应力和拉伸强度也逐渐增大。复合材料定伸应力与其交联密度密切相关,而拉伸强度不仅与交联密度相关,还与填料与橡胶基体间的界面相互作用有关。结合硫化特性分析,ENR 既能增大复合材料交联密度,也能增强 REC 片层与填充橡胶基体间界面相互作用,因而可以显著提高复合材料的力学强度。从表 3 还可以看出,随着 ENR 用量的增大,复合材料撕裂强度也逐渐增大,表明复合材料抵抗破坏的能力逐渐增强。

2.5 抗切割性能

REC/炭黑/NR 纳米复合材料切割损失质量见图 4。

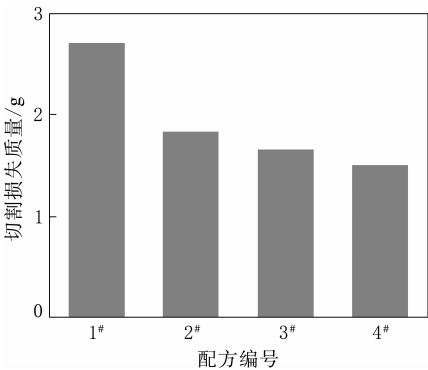


图 4 REC/炭黑/NR 纳米复合材料切割损失质量

从图 4 可见,与 REC/NR 母胶填充复合材料相比,REC/ENR 复合物填充复合材料切割损失质量明显减小,抗切割性能明显改善。复合材料切割破坏过程是复合材料在尖锐物体不断冲击下,表面生成裂纹,发生破坏,并随冲击次数增大,裂纹不断扩展,破坏程度不断加深的过程^[10]。结合复合材料物理性能分析,REC/ENR 复合物显著提高了复合材料力学强度,即提高了复合材料抵抗破坏能力,从而显著改善了抗切割性能。

2.6 耐磨性能

REC/炭黑/NR 纳米复合材料阿克隆磨耗量见图 5。

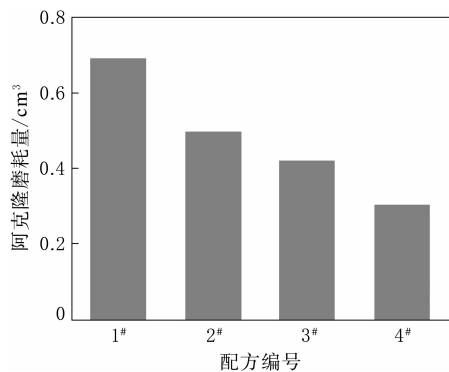


图5 REC/炭黑/NR 纳米复合材料阿克隆磨耗量

从图5可见:与 REC/NR 母胶填充复合材料相比,REC/ENR 复合物填充复合材料的阿克隆磨耗量显著减小,即复合材料耐磨性能显著改善;随着 ENR 用量的增大,复合材料耐磨性能进一步改善。复合材料耐磨性能与其力学性能密切相关,一般而言,随着复合材料拉伸强度、撕裂强度和硬度的增大,耐磨性能提高^[11]。

3 结论

(1)REC/炭黑/NR 复合材料中,填料分散均匀,REC 片层呈纳米级分散。

(2)ENR 既可以增强 REC 与橡胶基体间的界面相互作用,也可以促进复合材料的硫化过程,增加复合材料的交联密度。

(3)与 REC/NR 母胶填充的复合材料相比,以 REC/ENR 复合物填充的复合材料的力学性能显著提高,进而其抗切割性能和耐磨性能也有显著提高。

参考文献:

- [1] 贾清秀,向平,杨军,等. 粘土/炭黑/NR 纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2006,53(1):5-9.

- [2] 何少剑,吴友平,贾清秀,等. 工程轮胎胎面胶用粘土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):215-218.
- [3] 吴晓辉,何少剑,王益庆,等. 黏土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的抗裂纹增长和耐破坏性能[J]. 合成橡胶工业,2011,34(1):22-28.
- [4] Bhattacharya M, Bhowmick A K. Synergy in Carbon Black-filled Natural Rubber Nanocomposites. Part I. Mechanical, Dynamic Mechanical Properties, and Morphology[J]. Journal of Materials and Science,2010,45(22):6126-6138.
- [5] Bhattacharya M, Bhowmick A K. Synergy in Carbon Black-filled Natural Rubber Nanocomposites. Part II. Abrasion and Viscoelasticity in Tire Like Applications[J]. Journal of Materials and Science,2010,45(22):6139-6150.
- [6] Teh P L, Mohd Ishak Z A, Hashim A S, et al. Effects of Epoxidized Natural Rubber as a Compatibilizer in Melt Compounded Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites [J]. European Polymer Journal,2004,40(11):2513-2521.
- [7] Pal K, Rajasekar R, Kang D J, et al. Effect of Epoxidized Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites on NR/High Styrene Rubber Blends with Fillers[J]. Materials and Design,2009,30(10):4035-4042.
- [8] Arroyo M, López-Manchado M A, Valentin J L, et al. Morphology/Behaviour Relationship of Nanocomposites Based on Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber Blends[J]. Composites Science and Technology,2007,67(7-8):1330-1339.
- [9] Ismail H, Poh B T. Cure and Tear Properties of ENR25/SMR L and ENR50/SMR L Blends[J]. European Polymer Journal,2000,36(11):2403-2408.
- [10] Ma J H, Wang Y X, Zhang L Q, et al. Improvement of Cutting and Chipping Resistance of Carbon Black-filled Styrene Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125(5):3484-3489.
- [11] 彭旭东,郭孔辉,丁玉华,等. 轮胎磨损的影响因素[J]. 橡胶工业,2003,50(10):619-624.

收稿日期:2013-08-10

Effect of ENR on Properties of Rectorite/Carbon Black/NR Nanocomposites

WANG Lei, XIANG Pu-yu, WANG Min-lian, WU You-ping, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of ENR on the properties of rectorite(REC)/carbon black/NR nanocomposites were investigated. The results showed that, the fillers were uniformly dispersed in the composites and a nano level dispersion of REC was obtained. ENR not only improved the compatibility between REC and NR matrix, but also raised the cross-linking density of the composites. Furthermore, the mechanical properties, cutting and chipping resistance and abrasion resistance of the composites were dramatically improved as the REC loading increased.

Key words: rectorite; ENR; NR; interface interaction