

乳液压力共附聚法制备纳米碳酸钙/天然橡胶复合材料的研究

吴明生, 来庆存, 邹玉荣

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用高压均质机制备纳米碳酸钙分散体,用乳液压力共附聚法制备纳米碳酸钙/天然橡胶(NR)复合材料,并对共附聚前后混合乳液微观结构,胶膜物理性能,胶料门尼粘度、动态弹性模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)等进行研究。结果表明:经高压均质机处理的纳米碳酸钙分散体粒径小,分布窄,分散性好,沉降量小,贮存稳定;高压处理后纳米碳酸钙粒子与天然胶乳粒子发生了共附聚,纳米碳酸钙粒子分散良好,混合乳液胶膜物理性能明显提高;压力共附聚法制备的纳米碳酸钙/NR 复合材料门尼粘度高,低应变下 G' 高, $\tan\delta$ 低,纳米碳酸钙粒子与 NR 之间相互作用强。

关键词:天然胶乳;纳米碳酸钙;复合材料;共附聚;分散性

中图分类号:TQ331.2;TQ330.6+2;TQ330.38

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2015)01-0010-05

纳米材料因其突出的性能而在越来越多的领域中得到应用,其在橡胶中的应用也成为当前研究热点。将纳米材料加入橡胶基体中所得的复合体(即填充纳米材料的橡胶胶料)被称为纳米橡胶复合材料^[1-2]。但由于纳米材料粒子细,团聚倾向严重,很难在橡胶基体中达到纳米级分散,因此削弱了其在橡胶中的应用效果。为解决这一难题,研究者针对不同结构特点的纳米材料采取了诸如共混法^[3]、乳液聚合法^[4]、原位聚合法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]、插层法^[7]、接枝聚合法^[8]、自组装法^[9]等方法制备纳米橡胶复合材料,并取得了一定效果。

形态为球形的无机纳米粒子如纳米碳酸钙,采取上述方法很难得到高分散的纳米橡胶复合材料。为解决这一问题,一些研究者^[10]将纳米碳酸钙乳液和聚合物乳液先机械混合均匀再共沉、洗涤、干燥,制备纳米碳酸钙/橡胶复合材料。但该方法存在碳酸钙乳液和聚合物乳液因凝固不同步而分相使纳米碳酸钙分散性变差的可能。

本研究采用乳液压力共附聚的方法,以实现纳米碳酸钙粒子与天然胶乳粒子共附聚成多相颗粒,旨在解决混合乳液共沉时粒子分相的问题,从而改善纳米碳酸钙在橡胶中的分散效果,制备高

分散的纳米碳酸钙/天然橡胶(NR)复合材料。

1 实验

1.1 原材料

质量分数为 0.60 的离心浓缩天然胶乳,泰国产品;纳米碳酸钙,山东盛大科技有限公司产品;其余均为市售工业级产品。

1.2 试验配方

酪素溶液配方:酪素 10,硼砂 1.5,氨水(质量分数为 0.28) 3.2,水 85.3。

纳米碳酸钙分散体配方:纳米碳酸钙 20,酪素溶液(质量分数为 0.10) 6,氢氧化钾溶液(质量分数为 0.10) 2.5,扩散剂 NF 溶液(质量分数为 0.10) 6.9,拉开粉溶液(质量分数为 0.10) 8,软水 56.6。

纳米碳酸钙/天然胶乳混合乳液配方:离心浓缩天然胶乳 167,纳米碳酸钙分散体(质量分数为 0.20) 25。

凝固剂溶液配方:无水氯化钙 50,乙醇 30,水 20。

硫化胶配方:NR 100,纳米碳酸钙 5,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 6PPD 1,促进剂 NS 1,硫黄 2.5。

1.3 主要设备与仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产

作者简介:吴明生(1970—),男,安徽潜山县人,青岛科技大学副教授,主要从事橡胶配方设计、成型加工理论及橡胶纳米复合材料的研究。

品;CYB 型高压均质机,上海东华高压均质机厂产品;JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)和 JEM-2000EX 型透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL 电子仪器公司产品;ZETASIZER 3000HSA 型纳米粒度及 ZETA 电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EKT-2000M 型门尼粘度计,中国台湾晔中科技有限公司产品;GT-AI-7000M 型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 纳米碳酸钙分散体的制备

根据分散体配方,将水、酪素、氢氧化钾、扩散剂 NF、拉开粉溶液加入锥形瓶中,在搅拌下缓慢加入纳米碳酸钙,完全浸润后将其倒入高压均质机在 40 MPa 压力下处理一次。

1.4.2 混合乳液的制备

将纳米碳酸钙分散体、天然胶乳和软水按比例混合,用转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌器搅拌 10 min,取出一半,记为 A 料;将剩余的一半混合乳液倒入高压均质机,在 40 MPa 压力下处理一次,记为 B 料。

1.4.3 胶膜的制备

将陶瓷片打磨成 $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的模型,清洁干燥后,将模型在无水氯化钙凝固剂溶液中浸 10 min,提出放入烘箱中烘干,再将其放入 A 料、B 料、纯天然胶乳(记为 C 料)中浸泡 15 min(浸胶乳时动作慢,避免产生气泡),分别制备出胶膜。干燥后放入 40°C 的清水中浸泡 24 h,再在 40°C 的烘箱中烘 24 h。

1.4.4 混合乳液的凝固

在搅拌下向氯化钙酒精溶液中加入 A 料、B 料、C 料,使其凝固,分别制得 A 胶料、B 胶料、C 胶料(纯 NR),将凝固物置于清水中浸泡 24 h 取出,放入 40°C 鼓风干燥箱中干燥 48 h 至恒质量。

1.5 测试分析

分散体的粒径用 ZETASIZER 3000HSA 型纳米粒度及 ZETA 电位分析仪测定;压力共附聚前后混合乳液中粒子形态用 SEM 及 TEM 观察;胶料门尼粘度按 GB/T 12321—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘

度的测定》测定,温度 150°C ,预热 3 min,转子转动 4 min;胶料的动态弹性模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)随应变(ϵ)的变化曲线用 RPA2000 型橡胶加工分析仪测定,温度 60°C ,频率 3 Hz;胶膜的性能按 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》测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙粒子形态及分散体粒径

纳米碳酸钙 SEM 照片见图 1。从图 1 可以看出,纳米碳酸钙原生粒子为球形或椭球形,直径约 50 nm;多个原生粒子聚集成棒状或葡萄串状聚集体,颗粒尺寸以 100 nm 左右居多。

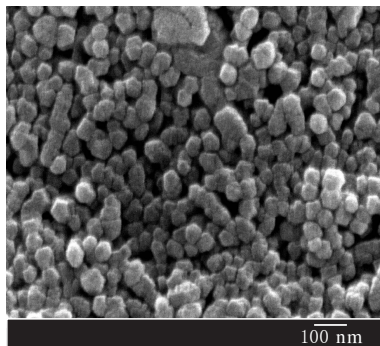


图 1 纳米碳酸钙粒子 SEM 照片(放大 10 万倍)

纳米碳酸钙分散体通过高压均质机在 40 MPa 压力下处理一次后粒径分布曲线见图 2。从图 2 可以看出,用高压均质机处理的纳米碳酸钙分散体粒子的平均粒径为 108 nm,呈单峰分布,且分布较窄。分散体静置一段时间后没有沉降和分层,状态稳定。

高压均质机的工作原理是利用高压下泄压产生的“空穴效应”将膨胀的物料打碎。因纳米碳酸

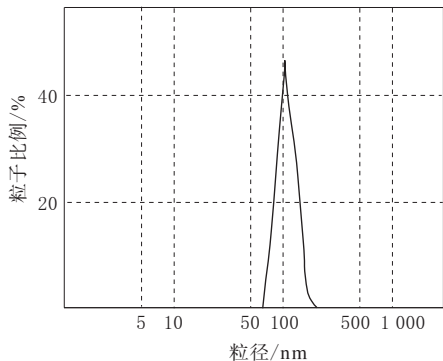
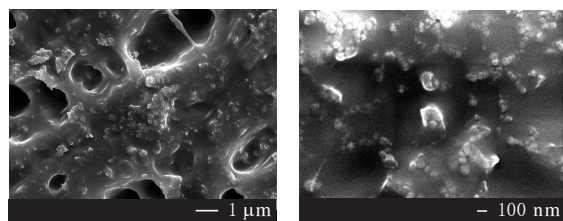


图 2 纳米碳酸钙分散体粒径分布

钙附聚体的作用力为范德华力,碳酸钙附聚体通过高压均质机的锐孔时,高压下泄压使其膨胀,聚集体粒子之间产生缝隙,含有表面活性剂的水相进入缝隙,降低了聚集体的表面能,在“空穴效应”形成的剪切力作用下聚集体粒子之间分离,附聚体被打开,再被分散剂和稳定剂包围,使分散开的纳米碳酸钙聚集体粒子稳定在分散状态。

2.2 高压处理前后混合乳液中粒子的微观形态

用高压均质机在 40 MPa 压力下处理纳米碳酸钙/天然胶乳混合乳液一次。混合乳液高压处理前后 SEM 和 TEM 照片见图 3 和 4。



(a) 高压处理前(放大 10 万倍) (b) 高压处理后(放大 5 万倍)

图 3 高压处理前后混合乳液 SEM 照片

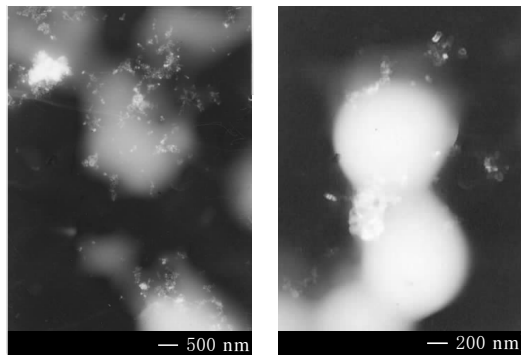


图 4 高压处理后混合乳液 TEM 照片(放大 2 万倍)

由图 3(a)可见,压力附聚前混合乳液中碳酸钙粒子有聚集现象,团块较大。图 3(b)显示经过高压均质机处理后,纳米碳酸钙在胶乳中的分散性明显提高,颗粒尺寸小,胶乳粒子表面吸附有碳酸钙粒子。从附聚后混合乳液 TEM 照片(图 4)可清晰看出胶乳粒子表面附聚有较多的碳酸钙粒子。这表明压力附聚法也可以实现胶乳粒子与纳米碳酸钙粒子的共附聚。

2.3 纳米碳酸钙/天然胶乳胶膜物理性能

将天然胶乳胶膜与压力附聚前后的纳米碳酸钙/天然胶乳胶膜进行物理性能对比,结果见图 5。

由图 5(a)可知纳米碳酸钙/天然胶乳胶膜的

拉伸强度高于纯天然胶乳胶膜;由图 5(b)可知由于填料的加入降低了胶料的含胶率从而导致胶膜拉伸伸长率降低;图 5(c)和(d)显示压力附聚法制备胶膜的 100% 和 300% 定伸应力高于另两种胶膜,也说明压力附聚法制备的混合乳液中纳米粒子的分散性好于简单机械搅拌。

综合分析胶膜物理性能可以得出,压力附聚能够使纳米粒子与胶乳粒子结合,提高胶膜物理性能。

2.4 纳米碳酸钙/NR 复合材料的门尼粘度

将纳米碳酸钙/天然胶乳混合乳液凝固,测得压力附聚前后胶料的门尼粘度[ML(3+4)100℃]分别为 71.2 和 84.8。由于在橡胶相对分子质量及其分布相同时,填料分散性越好,胶料门尼粘度越高,因此说明压力附聚后,胶料中纳米碳酸钙分散性更好。

2.5 纳米碳酸钙/NR 复合材料的 G' 和 $\tan\delta$

$\tan\delta$ 是橡胶材料滞后损失的体现,由内摩擦引起,与橡胶分子链之间相互作用力、分子链末端数、平均相对分子质量、填料品种、用量及分散性有关^[5]。用 RPA2000 型橡胶加工分析仪在 60℃ 下对压力附聚前后纳米碳酸钙/NR 胶料进行应变扫描,分析胶料中碳酸钙粒子之间及碳酸钙粒子与橡胶之间的相互作用,结果见图 6 和 7。

从图 6 和 7 可以看出:压力附聚法制备的纳米碳酸钙/NR 复合材料的 $G' - G'_\infty$ 明显高于未附聚胶料, G'_∞ 也高于未附聚胶料;纳米碳酸钙/NR 复合材料的 G' 在应力为 15% 左右开始下降,与之对应的 $\tan\delta$ 在应变为 15% 左右开始上升。这表明压力附聚后胶料中碳酸钙粒子之间的相互作用以及碳酸钙与橡胶分子链之间的相互作用比附聚前强,这也说明了压力附聚法制备的纳米碳酸钙/NR 复合材料中纳米碳酸钙的分散性优于未经压力附聚处理的纳米碳酸钙/NR 复合材料。

3 结论

(1) 用高压均质机处理纳米碳酸钙分散体,分散体中纳米碳酸钙粒子的平均粒径小且分布窄,分散效果好。

(2) 用高压均质机处理纳米碳酸钙/天然胶乳混合乳液,乳液中纳米碳酸钙的分散性好,粒子

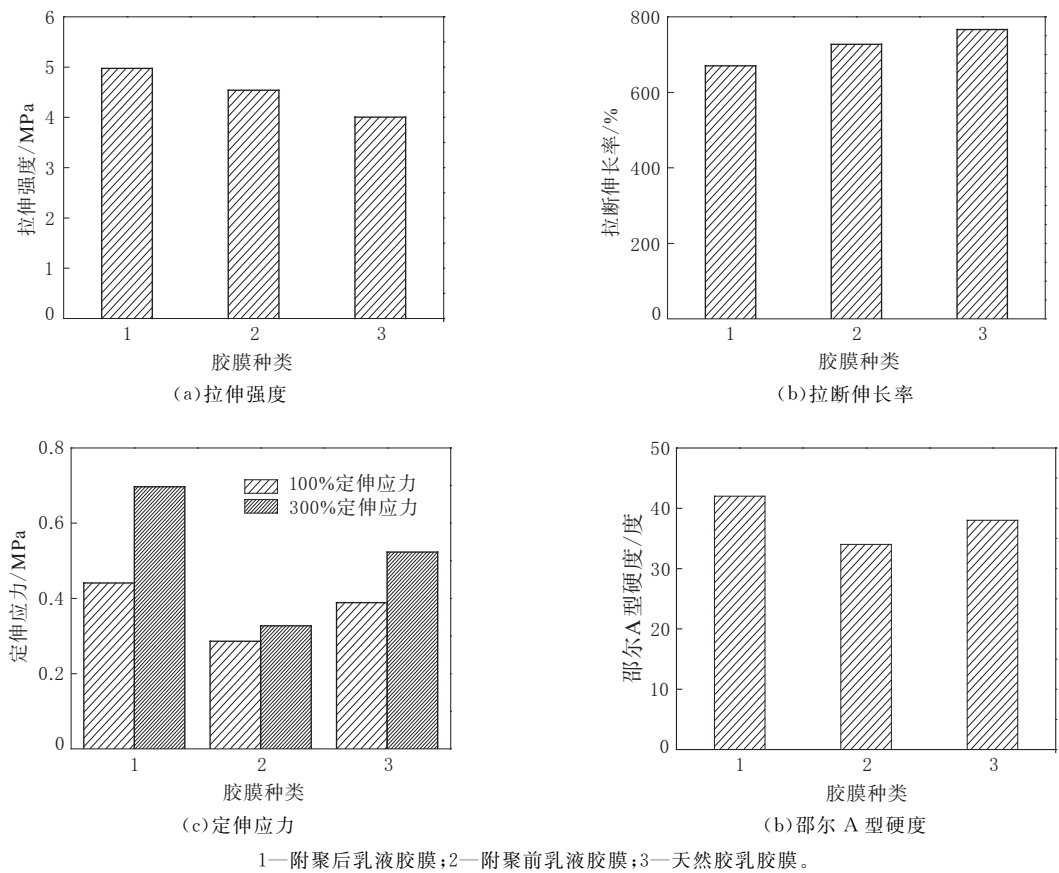


图 5 附聚前后纳米碳酸钙/天然胶乳胶膜的物理性能

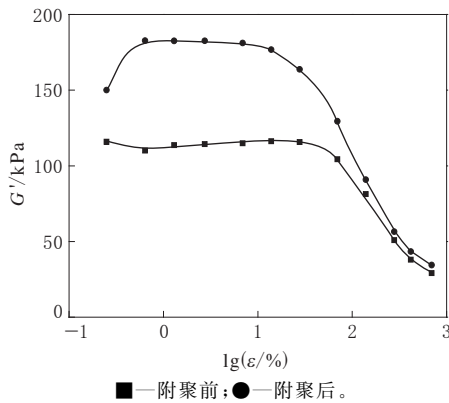


图 6 纳米碳酸钙/NR 复合材料的 G' -应变曲线

细,胶乳粒子与纳米碳酸钙粒子发生了共附聚,表明高压均质机可以实现天然胶乳粒子和纳米碳酸钙粒子的附聚,且共附聚效果好。

(3)高压均质机处理后,纳米碳酸钙/NR 复合材料中碳酸钙的分散性较未经高压均质机处理的胶料好,胶料门尼粘度和 G' 高,胶料中纳米碳酸钙粒子之间以及纳米碳酸钙与橡胶分子链之间的相互作用比共附聚前胶料强。

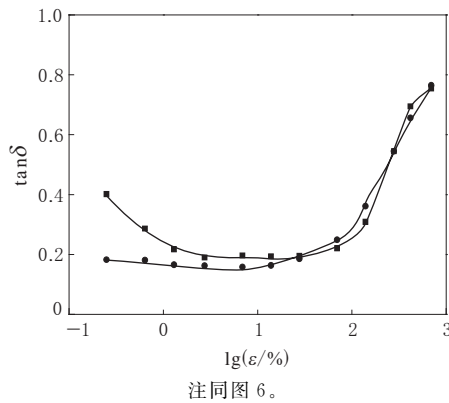


图 7 纳米碳酸钙/NR 复合材料的 $\tan\delta$ -应变曲线

参考文献:

[1] 陈晓婷,唐旭东,王玉忠. 聚合物纳米复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2001,18(2):62-66.
[2] 高琼芝,周彦豪,陈福林,等. 纳米技术在橡胶工业中应用的新进展[J]. 合成橡胶工业,2003,26(4):197-202.
[3] 严志云,贾德民. 橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 广东化工,2005,24(3):34-37.

- [4] 张小燕,孙争光,黄世强.乳液法制备聚合物纳米复合材料研究进展[J].胶体与聚合物,2004,22(2):27-30.
- [5] 杜爱华,彭宗林,张勇,等.原位生成甲基丙烯酸钠增强 EVA 硫化胶的性能[J].弹性体,2002,12(4):7-11.
- [6] Ikeda Y, Tanaka A, Kohjiya S. Reinforcement of Styrene-butadiene Rubber Vulcanizate by in Situ Silica Prepared by the Sol-Gel Reaction of Tetraethoxysilane[J]. J. Mater. Chem., 1997,7(8):1497-1503.
- [7] 漆宗能,王胜杰,李强,等.硅橡胶/蒙脱土插层复合材料及其

制备方法[P].中国:CN 1163288A,1997-10-29.

- [8] 许海燕,韩晶杰,方亮,等.原位接枝炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子学报,2007(9):785-789.
- [9] 李思东,李程鹏,蔡鹰,等.自组装法制备天然胶乳/纳米 SiO₂复合材料及其表征[A].2007 年全国高分子学术论文报告会.成都,2007:713.
- [10] 罗英武,戴绍明.胶乳共混法制备聚合物/MMT 纳米复合膜及其性能[J].化工学报,2005,56(7):1355-1359.

收稿日期:2014-07-09

Study on Nano-calcium Carbonate/NR Composite Prepared by Latex Co-agglomeration under Pressure

WU Ming-sheng, LAI Qing-cun, ZOU Yu-rong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The dispersion of nano-calcium carbonate was prepared by high pressure homogenizer, and the nano-calcium carbonate/NR composite was prepared by latex co-agglomeration under pressure. The microstructure of blended latex filled with nano-calcium carbonate, the physical properties of the resulted films, and the Mooney viscosity, dynamic modulus(G') and loss factor($\tan\delta$) of the composites were investigated. The results showed that, the dispersion of nano-calcium carbonate treated with high pressure homogenizer was good; low settlement, small particle size, narrow particle distribution and good storage stability. After co-agglomeration under pressure, the dispersion of nano-calcium carbonate in the compound was good. It was found that by using pressure during co-agglomeration, the physical properties of the composite latex film were improved significantly, the Mooney viscosity and G' at low strain amplitude of the compound increased, the $\tan\delta$ of the compound was reduced, and the interaction between rubber and nano-calcium carbonate was improved.

Key words: NR latex; nano-calcium carbonate; composite; co-agglomeration; dispersion

贵轮单轨车辆水平轮胎通过评审

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

贵州轮胎股份有限公司为重庆市轨道交通(集团)有限公司研发的前进 E200—15 水平轮胎,日前通过来自相关企业及四川大学专家组成的评审委员会的评审。

评审会上,与会专家听取了国产前进 E200—15 18PR/SM10 轮胎项目进展、产品装车试验等情况汇报,认真审查了项目汇报材料,轮胎鉴定材料,产品的性能、技术条件、环境影响等技术参数,认为该轮胎综合性能好,达到单轨列车使用要求,并能满足批量供货条件。

据介绍,由贵州轮胎股份有限公司前进分公司研发的前进 E200—15 18PR/SM10 轮胎于 2009 年开始设计,2012 年 12 月完成所有室内试验。试验结果表明,该轮胎各项性能均达到或超过国外同规格先进产品。2013 年 1 月,该轮胎在重庆市轨道交通(集团)有限公司开始批量装车试验,并分别通过车辆正线空载试验、正线重载试验、正线常规载客试验等测试。

目前,该轮胎载客试验已累计运行 8 万 km,达到了原定行驶超过 5 万 km 的目标,轮胎使用状态良好。

(摘自《中国化工报》,2014-12-05)