

# 乳液共混法高岭石/乳聚丁苯橡胶复合材料的絮凝和性能研究

张 熬, 亢浪浪, 张印民\*, 丁大千, 张永锋

(内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:** 采用乳液共混法制备高岭石/乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 复合材料, 研究絮凝剂种类、絮凝剂质量分数和絮凝剂滴加速度对复合材料硫化特性、门尼粘度和力学性能的影响。结果表明: 在复合材料絮凝过程中, 絮凝剂  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  电位中和形成的橡胶微粒间排斥力较大, 橡胶微粒团聚后形成的胶粒较小且均匀,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  质量分数分别为 0.050 和 0.100、滴加速度分别为 3 和 6  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 复合材料的交联程度较高, 有效链平均分子量较小, 力学性能较好; 在  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  絮凝的复合材料中高岭石的片层剥离程度较高, 分散较均匀, 高岭石与橡胶基体形成较强的界面作用。

**关键词:** 高岭石; 乳聚丁苯橡胶; 复合材料; 乳液共混法; 絮凝; 力学性能

**中图分类号:** TQ333.1; TQ330.38<sup>+</sup>3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)10-0745-08

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.10.0745



OSID 开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 作为轮胎胎面胶的常用胶种之一, 具有生产技术成熟、生产规模大 [ESBR 产能占丁苯橡胶 (SBR) 总产能的 70%~80%]、成本较低等优势<sup>[1-3]</sup>。但 ESBR 属于非自补强性橡胶, 自身强度较低, 无法满足其胶料的实际使用要求。添加补强填料是提高 ESBR 胶料加工性能和使用性能的一种有效、普适、廉价的手段。目前, ESBR 的补强填料大部分为炭黑和白炭黑<sup>[4-6]</sup>。但是, 炭黑生产的能耗较高, 环境污染严重, 生产过程中排放大量的  $\text{CO}_2$ , 加剧了温室效应。随着环保意识的增强, 绿色橡胶和绿色轮胎备受重视, 应用非石油基绿色功能性补强填料是轮胎橡胶材料的发展趋势之一<sup>[7-9]</sup>, 而天然的层状粘土矿物特别是高岭石是绿色功能性补强填料的理想品种之一。

高岭石是一种典型的 1:1 型天然层状粘土矿物<sup>[10]</sup>, 其经过片层解离和表面修饰后以纳米尺度

均匀分散到橡胶基体中, 且由于高岭石片层的高刚性、低羟基活性以及特殊的层状结构和表面性质<sup>[11-12]</sup>, 可以制得综合性能优异的高岭石/橡胶微 (纳) 米复合材料<sup>[13-15]</sup>。由于橡胶基体的粘度很大, 粘土粉体在橡胶基体中不可避免地会出现团聚现象, 导致其分散度降低, 从而影响橡胶材料的使用性能。吴友平等<sup>[16]</sup>通过乳液共混 (共絮共凝) 法制备有机蒙脱土/橡胶纳米复合材料, 发现粘土粒子在橡胶溶液体系中更易于实现纳米级分散和粘土-橡胶分子链相互作用。基于上述原因, 本工作采用乳液共混法制备高岭石/ESBR 复合材料, 研究絮凝剂种类、絮凝剂质量分数和絮凝剂滴加速度对复合材料硫化特性、门尼粘度和力学性能的影响, 并分析高岭石片层结构在橡胶基体中的分散状态。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

ESBR, 牌号 1502, 中国石化齐鲁石化公司产品; 粒径为 1  $\mu\text{m}$  的高岭石 (化学成分见表 1), 内蒙古呼和浩特市清水河地区细晶质高岭土类产品; 聚丙烯酸钠 (分散剂)、无水乙醇、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , 分析

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (51604158); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2018MS05061); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”骨干项目 (NJYT-19-B09)

**作者简介:** 张熬 (1994—), 男, 河北衡水人, 内蒙古工业大学在读硕士研究生, 主要从事粘土矿物在高分子材料中应用的研究。

\*通信联系人 (pzqm163@163.com)

表1 高岭石的化学成分

| 成分                             | 质量分数×10 <sup>2</sup> | 成分                            | 质量分数×10 <sup>2</sup> |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 44.74                | K <sub>2</sub> O              | 0.15                 |
| SiO <sub>2</sub>               | 52.02                | CaO                           | 0.18                 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.73                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.22                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.47                 | MgO                           | 0.05                 |
| PbO                            | 0.01                 |                               |                      |

纯,国药集团化学试剂有限公司产品;蒸馏水,实验室自制。

## 1.2 配方

ESBR胶乳 435(干胶100份),高岭石 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂TBBS 1。

## 1.3 试样制备

将高岭石粉碎除沙后,配成一定固含量的浆液,与介质球混合进行磨削,当高岭石的 $D_{50}$ (累计分布达到50%的粒径)达到1 μm左右时,浆液与ESBR胶乳混合,并在60 °C水浴下滴加絮凝剂,得到高岭石/ESBR粒状母胶,将其水洗烘干。将烘干的高岭石/ESBR粒状母胶在开炼机上薄通塑化后,依次加入促进剂TBBS、硬脂酸、氧化锌和硫黄,混炼均匀后打3次三角包,薄通3次后出片。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为163 °C/10 MPa× $t_{90}$ 。

## 1.4 测试分析

### 1.4.1 X射线衍射(XRD)谱

高岭石的XRD谱采用D/MAX-2500/PC型旋转阴极XRD仪(日本Rigaku公司产品)进行测试,测试条件:采用Cu靶,电压为40 kV,电流为100 mA,扫描步宽为0.02°,狭缝系统中发散狭缝和防散射狭缝角度均为1°,接收狭缝宽度为0.3 mm,扫描速率为8 (°)·min<sup>-1</sup>,衍射角(2θ)扫描范围为5°~70°。

### 1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)谱

高岭石的FTIR谱采用Nicolet 6700型FTIR仪(美国Thermo Fisher公司产品)进行测试,测试条件:采用KBr压片法制样,波数扫描范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4.3 交联密度和有效链平均分子质量

称取厚度为2 mm、长度为2 cm、宽度为1 cm的复合材料质量,在其100倍体积的甲苯溶液中30

°C恒温浸泡72 h后取出,再次称其质量。根据Flory-Rehner理论计算复合材料的交联密度,公式为

$$D = \frac{-[\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2]}{V_s(v_r^{1/3} - v_r/2)}$$

式中, $D$ 为交联密度, $v_r$ 为复合材料中ESBR的体积分数, $V_s$ 为甲苯的物质的量的体积, $\chi$ 为ESBR分子与甲苯分子之间的相互作用参数,本试验 $\chi$ 取0.386。

$$v_r = \frac{W_r/\rho_r}{W_r/\rho_r + (W_r - W_r')/\rho_s}$$

式中, $W_r$ 和 $W_r'$ 分别为复合材料溶胀前和溶胀后的质量, $\rho_r$ 为复合材料的密度, $\rho_s$ 为甲苯的密度。

根据Flory-Rehner公式,复合材料两交联点之间的平均分子质量为

$$M_c = \rho_r/D$$

式中, $M_c$ 为复合材料的有效链平均分子质量。

### 1.4.4 硫化特性和门尼粘度

采用MDR-2000E型无转子硫化仪(无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品)按照GB/T 16584—1996测试复合材料的硫化特性。采用MV2-2000型门尼粘度仪(无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品)按照GB/T 1232.1—2016测试复合材料的门尼粘度,转子转速为2 r·min<sup>-1</sup>。

### 1.4.5 力学性能

采用DL-D型电子万能试验机(郑州大众机械有限公司产品)分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试复合材料的拉伸应力应变性能和撕裂强度。

### 1.4.6 微观结构

采用S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司产品)和JEM-2100型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社产品)对复合材料的拉伸试样断面(乙醇净化处理)进行微观结构表征,观察高岭石在橡胶基体中的分散和结合形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高岭石的表征

#### 2.1.1 XRD分析

高岭石的XRD谱如图1所示, $d$ 为晶面间距。

从图1可以看出:高岭石的基面反射和非基面

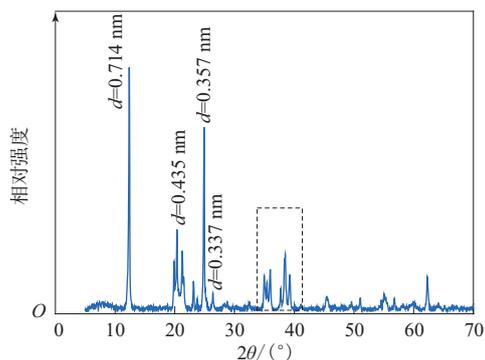


图1 高岭石的XRD谱

反射强且对称,特征峰分解良好;在 $d$ 为0.714和0.357 nm处出现两个较强的衍射峰,峰形尖锐,其分别对应高岭石的(001)面和(002)面衍射峰;在 $d$ 为0.435和0.337 nm处的衍射峰分别对应高岭石的(020)面和(111)面衍射峰;在 $2\theta$ 为 $20^\circ\sim 25^\circ$ 和 $35^\circ\sim 40^\circ$ 时出现3个山字形的衍射峰,峰形尖锐,对称度良好,表明高岭石的结晶有序度较高,且结晶度为1.103。

### 2.1.2 FTIR分析

高岭石的FTIR谱如图2所示。

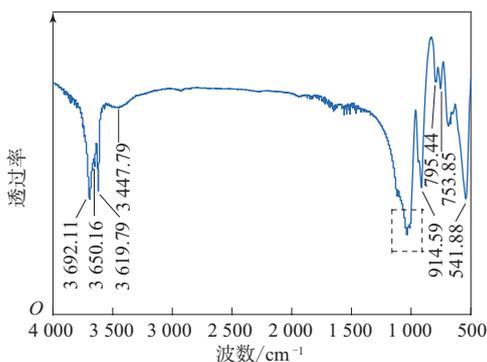


图2 高岭石的FTIR谱

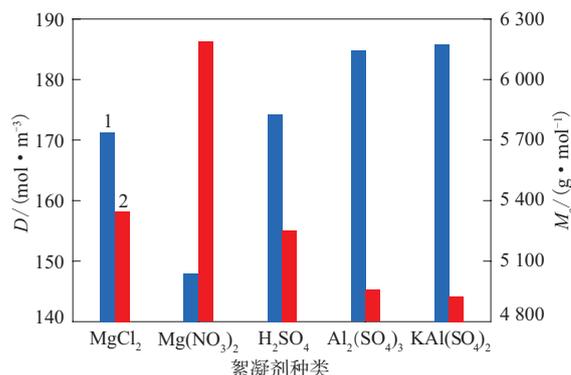
高岭石的红外光谱主要分为3个区域,高频区( $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ )、中频区( $800\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ )和低频区( $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ )。高频区主要表征高岭石羟基的伸缩振动,中频区主要表征高岭石Si—O的伸缩振动,低频区主要表征Si—O和Al—O的振动以及羟基的平动。从图2可以看出: $3\ 650.16$ 和 $3\ 692.11\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰归属于高岭石外羟基的伸缩振动峰; $3\ 619.79\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰为铝氧八面体内羟基的伸缩振动峰; $1\ 636.81$ 和 $3\ 447.79\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰分别是高岭石表面吸附水的弯曲振动和

伸缩振动峰; $1\ 000\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 范围特征峰归属于Si—O的伸缩振动谱带; $914.59\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰是高岭石外羟基的弯曲振动峰。 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带反映Si—O和Al—O的振动以及羟基的平动模式。

## 2.2 高岭石/ESBR复合材料的表征

### 2.2.1 交联密度和有效链平均分子量

絮凝剂种类对高岭石/ESBR复合材料交联密度和有效链平均分子质量的影响如图3所示。



1—交联密度;2—有效链平均分子质量。

图3 絮凝剂种类对高岭石/ESBR复合材料交联密度和有效链平均分子质量的影响

从图3可以看出:不同絮凝剂絮凝复合材料的交联密度不同, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 絮凝复合材料的交联密度最小,为 $147.96\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的交联密度较大,有效链平均分子质量较小,与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 絮凝复合材料相比分别增大24.8%和25.6%,这与絮凝剂的电位中和能力有关。

絮凝剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的照片如图4所示。

从图4可以看出: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在中和橡胶微粒时,橡胶微粒的表面带电量大幅减小,且橡胶微粒的反离子扩散层厚度减小,溶液的 $\zeta$ 电位下降较大,橡胶微粒间的排斥力迅速减小,橡胶微粒的团聚速度加快,因此形成较大胶粒;而 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 中橡胶微粒的表面电荷能力弱于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,其在絮凝过程中橡胶微粒团聚后形成的胶粒较小且均匀。

### 2.2.2 硫化特性和门尼粘度

#### 2.2.2.1 絮凝剂种类的影响

不同种类絮凝剂絮凝高岭石/ESBR复合材料

(a)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (b)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 

图4 絮凝剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的照片

的硫化特性和门尼粘度如表2所示[絮凝剂 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数分别为0.050, 0.050, 0.100, 0.050和0.100, 滴加速度为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ].

$F_{\text{max}}$ 可以反映胶料的粘度,  $F_L$ 与胶料的流动性相

关, 而 $F_{\text{max}} - F_L$ 与胶料的交联密度有关。由表2可知: 5种絮凝剂絮凝复合材料的 $F_L$ 差别不大,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的 $F_{\text{max}}$ 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 明显大于其他絮凝剂絮凝复合材料, 这与上述交联密度的测试结果一致;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的门尼粘度较大;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 絮凝复合材料的 $t_{10}$ 最短, 加工安全性较差;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮凝复合材料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 分别为5.25和14.30 min, 即 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮凝复合材料在保证足够加工安全性的同时, 保持了合理的硫化时间, 具有较好的综合加工性能。

### 2.2.2.2 絮凝剂质量分数的影响

不同质量分数絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的硫化特性和门尼粘度如表3所示(絮凝剂滴加速度为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

从表3可以看出: 随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量分数的增大, 复合材料的 $F_L$ 呈增大趋势,  $F_{\text{max}}$ 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 先增大后减小, 当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量分数为0.050时,  $F_{\text{max}}$ 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 分别达到最大值, 为1.07和0.94  $\text{N} \cdot \text{m}$ ;  $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 呈缩短趋势。随着 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数增大, 复合材料的 $F_L$ ,  $F_{\text{max}}$ 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 呈增大趋势,  $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 呈先延长后缩短趋势。对于硫化特性, 絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 的适宜质量分数分别为0.050和0.020。

表2 不同种类絮凝剂絮凝高岭石/ESBR复合材料的硫化特性(163 °C)和门尼粘度

| 絮凝剂种类                        | $F_L / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\text{max}} / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\text{max}} - F_L / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $t_{10} / \text{min}$ | $t_{90} / \text{min}$ | 门尼粘度[ML(1+4)100 °C] |
|------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| $\text{MgCl}_2$              | 0.11                              | 0.95   | 0.84   | 4.57                  | 11.97                 | 50                  |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   | 0.12                              | 0.99   | 0.87   | 3.45                  | 8.92                  | 48                  |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$      | 0.10                              | 0.84   | 0.74   | 3.87                  | 12.17                 | 45                  |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 0.13                              | 1.07   | 0.94   | 5.25                  | 14.30                 | 57                  |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  | 0.13                              | 1.16   | 1.03   | 3.55                  | 9.13                  | 57                  |

表3 不同质量分数絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的硫化特性(163 °C)和门尼粘度

| 絮凝剂质量分数                      | $F_L / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\text{max}} / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\text{max}} - F_L / (\text{N} \cdot \text{m})$ | $t_{10} / \text{min}$ | $t_{90} / \text{min}$ | 门尼粘度[ML(1+4)100 °C] |
|------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |                                   |  |  |                       |                       |                     |
| 0.005                        | 0.11                              | 0.98   | 0.87   | 5.25                  | 19.15                 | 52                  |
| 0.020                        | 0.12                              | 1.00   | 0.88   | 5.00                  | 14.37                 | 56                  |
| 0.050                        | 0.13                              | 1.07   | 0.94   | 5.25                  | 14.30                 | 57                  |
| 0.080                        | 0.13                              | 1.05   | 0.92   | 4.90                  | 12.75                 | 55                  |
| 0.100                        | 0.14                              | 1.02   | 0.88   | 4.63                  | 13.66                 | 62                  |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  |                                   |  |  |                       |                       |                     |
| 0.005                        | 0.11                              | 0.99   | 0.88   | 2.95                  | 11.62                 | 50                  |
| 0.020                        | 0.12                              | 1.05   | 0.93   | 4.33                  | 12.13                 | 53                  |
| 0.050                        | 0.13                              | 1.11   | 0.98   | 3.80                  | 10.20                 | 54                  |
| 0.080                        | 0.13                              | 1.11   | 0.98   | 3.75                  | 10.33                 | 55                  |
| 0.100                        | 0.14                              | 1.16   | 1.02   | 3.55                  | 9.13                  | 57                  |

### 2.2.2.3 絮凝剂滴加速度的影响

不同滴加速度下絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的硫化特性和门尼粘度如表4所示[絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量分数为0.050,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数为0.020]。

从表4可以看出:随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 滴加速度增大,复合材料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 呈现缩短趋势,说明交联速度增大; $F_{\max}-F_L$ 增大,说明滴加速度对交联程度具有一定影响。随着 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 滴加速度增大,复合材料的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 呈先增大后减小趋势,

表4 不同滴加速度下絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的硫化特性(163 °C)和门尼粘度

| 絮凝剂滴加速度/<br>( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | $F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$ | $F_{\max}-F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$ | $t_{10}/\text{min}$ | $t_{90}/\text{min}$ | 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C] |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                      |                                 |                                      |  |                     |                     |                      |
| 3   | 0.13                            | 1.07                                 | 0.94                                     | 5.25                | 14.30               | 57                   |
| 6   | 0.11                            | 1.07                                 | 0.96                                     | 5.00                | 14.37               | 51                   |
| 9   | 0.12                            | 1.17                                 | 1.05                                     | 3.70                | 10.33               | 52                   |
| 12  | 0.13                            | 1.19                                 | 1.06                                     | 3.56                | 9.82                | 55                   |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$                       |                                 |                                      |  |                     |                     |                      |
| 3   | 0.12                            | 1.05                                 | 0.93                                     | 4.33                | 12.13               | 57                   |
| 6   | 0.11                            | 1.19                                 | 0.98                                     | 4.61                | 11.93               | 55                   |
| 9   | 0.12                            | 1.27                                 | 1.15                                     | 3.07                | 8.15                | 53                   |
| 12  | 0.13                            | 1.14                                 | 1.01                                     | 4.02                | 10.03               | 54                   |

当滴加速度为 $9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,复合材料的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 达到最大,分别为1.27和1.15  $\text{N} \cdot \text{m}$ , $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 最短。综合得出,2种絮凝剂的适宜滴加速度分别为3和 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.2.3 力学性能

#### 2.2.3.1 絮凝剂种类的影响

不同种类絮凝剂絮凝高岭石/ESBR复合材料的力学性能如图5所示[絮凝剂 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数分别为0.050, 0.050, 0.100, 0.050和0.100,滴加速度为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ]。

从图5可以看出,5种絮凝剂絮凝复合材料的

100%定伸应力差别不大,300%定伸应力和拉伸强度有一定差异。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 絮凝复合材料的力学性能相对较差,其300%定伸应力和拉伸强度分别为2.54和8.44 MPa; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的力学性能相对较好,其中, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的300%定伸应力和拉伸强度分别达到3.31和10.39 MPa。上述结果与硫化特性和交联密度的测试结果具有很好的一致性,说明 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的交联程度较高,高岭石与橡胶基体的界面相互作用较强。

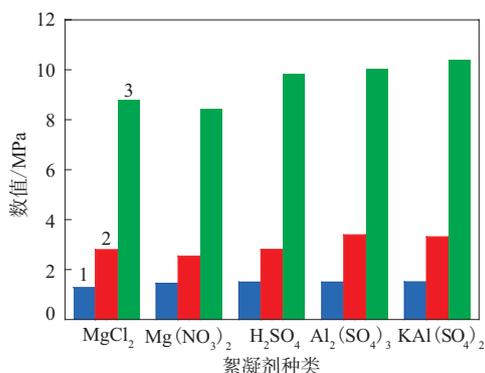
#### 2.2.3.2 絮凝剂质量分数的影响

不同质量分数絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的力学性能如表5所示(絮凝剂滴加速度为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

从表5可以看出:随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量分数的增大,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力无显著变化,拉伸强度先增大后减小,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量分数为0.050时,拉伸强度最大,为11.05 MPa;随着 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数的增大,复合材料的力学性能呈提高趋势,但增速逐渐减缓,当 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数为0.100时,拉伸强度达到11.01 MPa。上述结果说明,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量分数过大时,复合材料的交联作用减弱,力学性能变差。

#### 2.2.3.3 絮凝剂滴加速度的影响

不同滴加速度下5种絮凝剂絮凝高岭石/



1—100%定伸应力;2—300%定伸应力;3—拉伸强度。

图5 不同种类絮凝剂絮凝高岭石/ESBR复合材料的力学性能

表5 不同质量分数絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的力学性能

| 絮凝剂质量分数                      | 100%定伸应力/MPa | 300%定伸应力/MPa | 拉伸强度/MPa | 拉断伸长率/% | 撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ |
|------------------------------|--------------|--------------|----------|---------|---|
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |              |              |          |         |   |
| 0.005                        | 1.41         | 3.41         | 7.17     | 604     | 40                                      |
| 0.020                        | 1.64         | 3.61         | 9.02     | 648     | 46                                      |
| 0.050                        | 1.59         | 3.50         | 11.05    | 704     | 41                                      |
| 0.080                        | 1.50         | 3.39         | 10.02    | 698     | 42                                      |
| 0.100                        | 1.79         | 4.32         | 8.97     | 647     | 51                                      |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  |              |              |          |         |   |
| 0.005                        | 1.44         | 3.56         | 7.49     | 547     | 37                                      |
| 0.020                        | 1.56         | 3.40         | 7.96     | 616     | 40                                      |
| 0.050                        | 1.55         | 3.45         | 9.62     | 610     | 42                                      |
| 0.080                        | 1.51         | 3.31         | 10.39    | 654     | 39                                      |
| 0.100                        | 1.52         | 3.61         | 11.01    | 626     | 44                                      |

ESBR复合材料的力学性能如表6所示[絮凝剂 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量分数分别为0.005, 0.005, 0.100, 0.050和0.100]。

从表6可以看出:对于絮凝剂 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

表6 不同滴加速度下5种絮凝剂絮凝高岭石/ESBR复合材料的力学性能

| 絮凝剂滴加速度/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ | 100%定伸应力/MPa | 300%定伸应力/MPa | 拉伸强度/MPa | 拉断伸长率/% | 撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ |
|--|--------------|--------------|----------|---------|---|
| $\text{MgCl}_2$                              |              |              |          |         |   |
| 3  | 1.26         | 2.66         | 5.85     | 619     | 31                                      |
| 6  | 1.52         | 3.42         | 7.32     | 629     | 40                                      |
| 9  | 1.31         | 3.54         | 9.21     | 717     | 43                                      |
| 12   | 1.49         | 3.93         | 10.62    | 692     | 44                                      |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$                   |              |              |          |         |   |
| 3  | 1.38         | 3.40         | 7.72     | 670     | 40                                      |
| 6  | 1.29         | 2.96         | 7.90     | 721     | 46                                      |
| 9  | 1.36         | 3.28         | 8.83     | 686     | 49                                      |
| 12   | 1.26         | 3.50         | 9.89     | 774     | 62                                      |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                      |              |              |          |         |   |
| 3  | 1.47         | 4.05         | 9.86     | 674     | 45                                      |
| 6  | 1.43         | 4.03         | 9.94     | 674     | 48                                      |
| 9  | 1.47         | 4.06         | 10.19    | 681     | 51                                      |
| 12   | 1.57         | 4.66         | 10.77    | 644     | 53                                      |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                 |              |              |          |         |   |
| 3  | 1.59         | 3.50         | 11.05    | 704     | 34                                      |
| 6  | 1.46         | 3.32         | 8.34     | 619     | 35                                      |
| 9  | 1.57         | 3.79         | 10.15    | 636     | 43                                      |
| 12   | 1.54         | 3.56         | 9.82     | 626     | 46                                      |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$                  |              |              |          |         |   |
| 3  | 1.56         | 3.40         | 7.96     | 616     | 40                                      |
| 6  | 1.76         | 4.36         | 10.97    | 628     | 37                                      |
| 9  | 1.77         | 3.97         | 9.81     | 564     | 40                                      |
| 12   | 1.58         | 3.49         | 9.68     | 625     | 42                                      |

和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,随着滴加速度增大,复合材料的拉伸强度增大;对于絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,随着滴加速度的增大,复合材料的拉伸强度呈不规则变化,说明滴加速度对拉伸强度的影响较小。随着滴加速度增大, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝复合材料的撕裂强度呈不规则变化,其余4种絮凝剂絮凝复合材料的撕裂强度均增大。

分析认为, $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为絮凝剂时,其在液相体系中的电解能力较强,当滴加速度过小时,絮凝剂与胶乳混合体系接触时间过长,致使带有负电荷的高岭石表面吸附大量的 $\text{Mg}^{2+}$ ,不利于高岭石与橡胶的结合,导致复合材料的力学性能较差。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有酸性,与胶乳混合体系接触时间过长,其酸性会破坏胶束结构,所以滴加速度过小时,复合材料的力学性能较差。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 的电解能力相对较弱,絮凝条件更温和,可以使高岭石较好地与橡胶基体形成界面相互作用,所以滴加速度对复合材料力学性能的影响较小。

#### 2.2.4 微观结构

絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的SEM照片和TEM照片分别如图6和7所示。

从图6可以看出,高岭石在橡胶基体中的分布较均匀,粒径在 $1 \mu\text{m}$ 左右,且含有较小粒径的高岭石片层。

从图7可以看出,高岭石片层剥离程度较高,且存在较薄的片层。

综上可知,高岭石与橡胶基体具有较强的界面作用。

### 3 结论

在复合材料絮凝过程中絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 电位中和形成的橡胶微粒间排斥力较大,橡胶微粒团聚后形成的胶粒较小且均匀,其质量分数分别为0.050和0.100、滴加速度分别为3和 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,复合材料的交联程度较高,有效链平均分子量较小,高岭石与橡胶基体的界面相互作用较强,复合材料的力学性能较好。在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝的复合材料中高岭石的分散较均

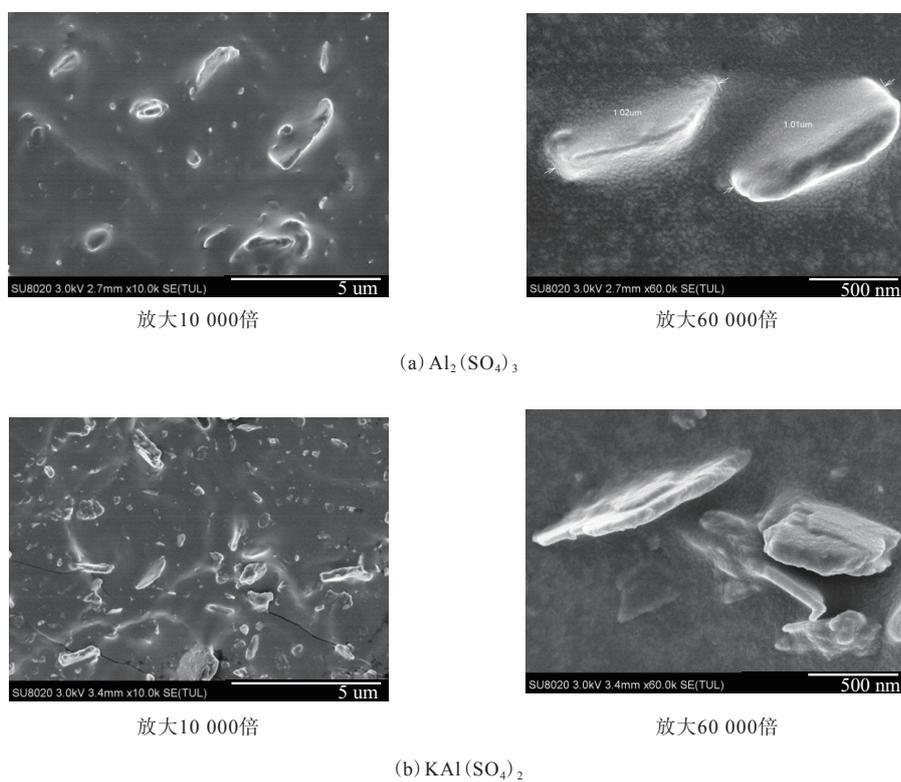


图6 絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的SEM照片

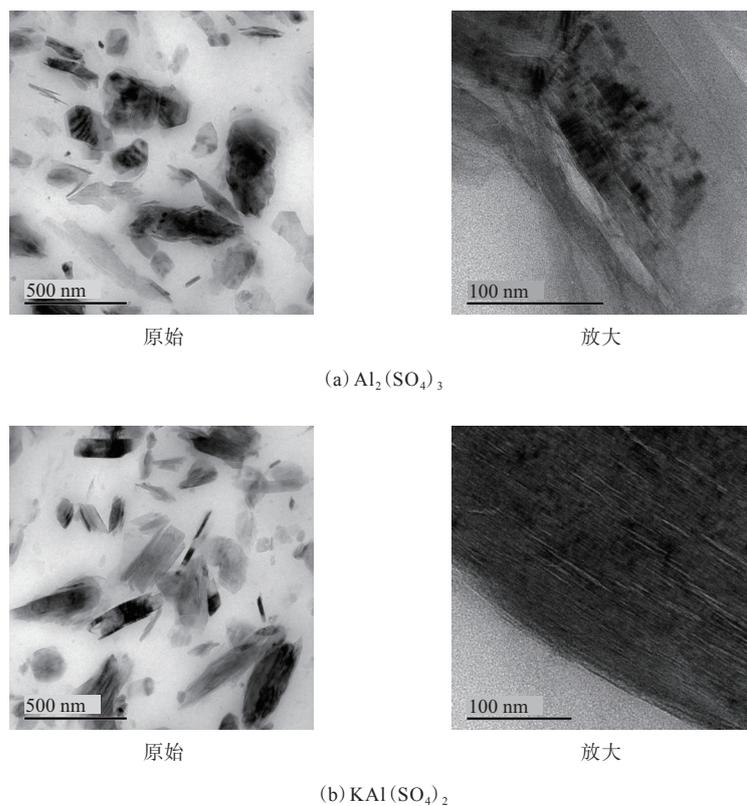


图7 絮凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 絮凝高岭石/ESBR复合材料的TEM照片

匀,其与橡胶基体形成较强的界面作用。

### 参考文献:

- [1] 张钺,李林,张艳红,等. 2017年丁苯橡胶市场分析[J]. 弹性体, 2018,28(4):85-89.
- [2] 崔小明. 国内外丁苯橡胶的供需现状及发展分析[J]. 中国橡胶, 2018,34(10):62-66.
- [3] 李波,燕鹏华,杨爱景. 国内外乳聚丁苯橡胶产品现状分析[J]. 中国橡胶,2013,29(24):26-30.
- [4] 苏巨桥,唐大航,赵中国,等. 白炭黑絮凝丁苯橡胶复合体系的粘弹和加工性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(2):132-136.
- [5] 张莉,王虹,翟军,等. 白炭黑/丁苯吡橡胶/顺丁橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(3):133-137.
- [6] 刘权,谭莲影,陈晓艳. 硅烷偶联剂KH-550对炭黑絮凝天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(1):51-55.
- [7] Bony Thomas, Hanna J Maria, Gejo George, et al. A Novel Green Approach for the Preparation of High Performance Nitrile Butadiene Rubber-pristine Graphene Nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering,2019,175(15):107174.
- [8] 李花婷,陈名行,蔡尚脉. 绿色轮胎用橡胶材料功能化的研究概况[J]. 橡胶工业,2019,66(7):483-488.
- [9] Pruttipong Pantamanatsopa, Warunee Ariyawiriyanan, Tawatchai Meekeaw, et al. Effect of Modified Jute Fiber on Mechanical Properties of Green Rubber Composite[J]. Energy Procedia, 2014, 56:641-647.
- [10] Abdullahi T, Harun Z, Othman M H D. A Review on Sustainable Synthesis of Zeolite from Kaolinite Resources via Hydrothermal Process[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(8):1827-1840.
- [11] Sahnoune F, Saheb N, Khmel B, et al. Thermal Analysis of Dehydroxylation of Algerian Kaolinite[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2012,107(3):1067-1072.
- [12] 张玉德,刘钦甫,陆银平,等. 丁苯橡胶/高岭土纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业,2005,28(4):269-272.
- [13] Zhang Y, Qian Z, Liu Q, et al. Thermal Stability of Styrene Butadiene Rubber (SBR) Composites Filled with Kaolinite/Silica Hybrid Filler[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2014, 115(2):1013-1020.
- [14] Zhang Y M, Liu Q F, Zhang S L, et al. Gas Barrier Properties and Mechanism of Kaolin/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Applied Clay Science,2015,111:37-43.
- [15] Phulkard P, Funahashi Y, Ito A, et al. Perpendicular Orientation between Dispersed Rubber and Polypropylene Molecules in an Oriented Sheet[J]. Polymer Journal,2018,50(4):309-318.
- [16] 吴友平,张立群. 粘土/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 材料研究学报,2000(2):188-192.

收稿日期:2020-04-16

## Flocculation and Properties of Kaolinite/ESBR Composite by Emulsion Blending Method

ZHANG Ao, KANG Langlang, ZHANG Yinmin, DING Daqian, ZHANG Yongfeng

(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The kaolinite/emulsion polymerized styrene butadiene rubber (ESBR) composites were prepared by emulsion blending method, the effects of the type of flocculant, the mass fraction of flocculant and flocculant dropping speed on the curing characteristics, Mooney viscosity and mechanical properties of the composites were investigated. The results showed that during the flocculation process of the composite material, the repulsive force between the rubber micro-particles formed by the potential neutralization of the flocculant  $Al_2(SO_4)_3$  and  $KAl(SO_4)_2$  was greater, and the rubber particles formed after agglomeration of micro-particle were smaller and more uniform. When the mass fractions of  $Al_2(SO_4)_3$  and  $KAl(SO_4)_2$  were 0.050 and 0.100, respectively, and the drop speeds were 3 and 6  $mL \cdot min^{-1}$ , respectively, the crosslinking degree of the composites was higher, the average molecular weight of the effective chain was smaller, and the mechanical properties were better. The lamellar exfoliation degree of kaolinite in the composites flocculated by  $Al_2(SO_4)_3$  and  $KAl(SO_4)_2$  was higher, the dispersion was more uniform, and the interfacial interaction between kaolinite and rubber matrix was better.

**Key words:** kaolinite; ESBR; composite; emulsion blending method; flocculant; mechanical property