

有机蒙脱土对低蛋白天然橡胶的补强作用研究

符剑喜, 陈 德

(中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司 临近空间探空气球材料与技术湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412003)

摘要:对片层结构的蒙脱土(MMT)进行表面改性,由改性的有机蒙脱土(OMMT)对低蛋白天然橡胶(LPNR)进行补强,采用机械混炼法制备LPNR/OMMT复合材料,研究OMMT对LPNR/OMMT复合材料性能的影响。结果表明:MMT适合采用双十八烷基二甲基氯化铵改性;随着OMMT用量增大,LPNR/OMMT复合材料的交联网络结构、物理性能、抗压缩永久变形性能和耐老化性能明显改善;当OMMT用量为8份时,复合材料的综合性能最佳。OMMT对LPNR的补强研究可以为改善LPNR的性能提供参考,有助于扩大LPNR的应用领域。

关键词:有机蒙脱土;低蛋白天然橡胶;复合材料;补强;改性

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-09-05

低蛋白天然橡胶(LPNR)是一种蛋白质和灰分含量极低的特种天然橡胶(NR),具有蠕变小、应力松弛和生热低、弹性高、耐动态疲劳性能良好等特点,其弹性元件的抗蠕变性能和耐动态疲劳性能好。从专用性来说,目前尚无其他材料可以完全替代LPNR^[1-3],但LPNR由于蛋白质含量低,其部分物理性能比NR有所降低,尤其是耐老化性能降幅较大,这极大地影响了其在某些领域的正常使用。

蒙脱土(MMT)是近年发展起来的新型补强填料,具有独特的片层状结构。MMT经简单的有机化改性后以纳米级分散在NR基体中,能极大地限制橡胶分子链的运动,添加少量(3~5份)MMT即可赋予复合材料良好的物理性能、气体阻隔性能及加工性能^[4-5]。刘岚^[6]采用改性MMT补强NR,复合材料具有优良的物理性能和较好的耐老化性能。高天明^[7]采用质量分数为0.01~0.03的MMT改性天然胶乳,胶料的硬度和定伸应力等性能大幅提高,动态力学性能和耐热稳定性明显改善。目前,有机MMT(OMMT)补强NR的研究已较为深入,但OMMT补强LPNR的研究尚未见报道。

本工作创新性地将OMMT用于LPNR补强,采用机械混炼法制备LPNR/OMMT复合材料,对复合材料的网络结构、物理性能、耐压缩疲劳性能以

及耐老化性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

LPNR(氮质量分数为0.0015),自制。

1.2 试验配方

LPNR 100,OMMT 变量,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂TBBS 0.7。

1.3 主要仪器和设备

超声波细胞粉碎机,上海比朗仪器制造有限公司产品;Nicolet 560型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国尼高力公司产品;D/MAX-5000型X射线衍射(XRD)仪,日本理学公司产品;JTC-T52型开炼机,呼和浩特新生联合机械制造有限公司;25 t平板硫化机,上海轻工机械股份有限公司第一橡胶机械厂产品;XL-50型拉力试验机,广州实验仪器厂产品;Gabometer 4000型压缩生热仪,德国GABO公司产品;CDL40A型老化试验箱,上海电力仪器厂产品。

1.4 OMMT的制备

配制质量分数为0.05的MMT[阳离子交换容量(CEC)为1.10 mmol·g⁻¹,记为Na-MMT]悬浮液,用超声波细胞粉碎机超声分散(设定工作时间 3 s,间歇时间 2 s,工作次数 200,功率 700 W)。将分散好的MMT悬浮液倒入三口瓶,搅拌,升温至80℃左右。用表面活性剂十二胺

作者简介:符剑喜(1964—),男,湖南株洲人,中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶技术研究和科技管理工作。

(12CNH)和双十八烷基二甲基氯化铵(D1821)分别有机化处理MMT,即分别将12CNH和D1821溶于水,用盐酸调节溶液的pH值至3~4,然后滴入MMT悬浮液中,高速搅拌20 min后,低速搅拌1 h。将处理后的MMT悬浮液抽滤,反复水洗至用硝酸银检验无 Cl^- ,在60℃条件下真空干燥至质量恒定,得到OMMT,分别记为MMT-12CNH和MMT-D1821。MMT层间化学环境调控示意如图1所示。

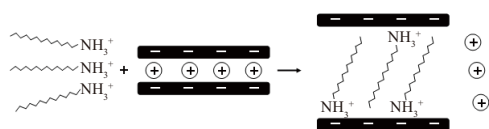


图1 MMT层间化学环境调控示意

1.5 LPNR/OMMT复合材料的制备

LPNR先在开炼机上进行塑炼,然后加入氧化锌、硬脂酸和防老剂,混炼均匀后打卷下片。分别调节密炼机前后板温度至50和60℃,将一段混炼胶加入密炼机,再加入OMMT,最后加入促进剂和硫黄,混炼10 min,排胶。胶料在室温下放置24 h,然后在开炼机上混炼5 min,打卷下片,用平板硫化机进行硫化。

1.6 性能测试

胶料性能测试均按照国家相关标准进行。

2 结果与讨论

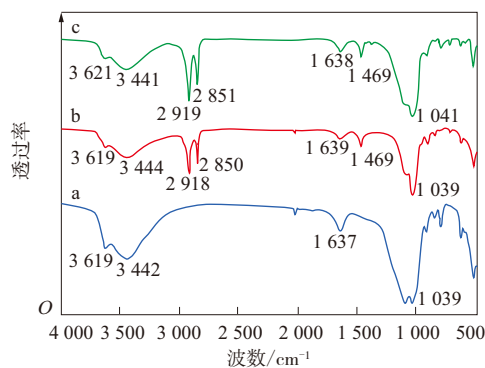
2.1 OMMT分析

2.1.1 FTIR谱

为了表征12CNH和D1821对MMT层间化学环境的影响,对表面改性处理后的MMT进行FTIR测试,试验条件为:分辨率 4 cm^{-1} ,波数 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。Na-MMT, MMT-12CNH和MMT-D1821的FTIR谱如图2所示。

从图2可以看出:在3条曲线共有的吸收峰中, $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为MMT层内 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为MMT层间水的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰, $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为MMT中 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, $800\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为MMT中 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 的特征吸收峰;与曲线a相比,曲线b和c中在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近的

吸收峰为铵盐的吸收峰, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,470\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰和对称弯曲振动峰。这说明12CNH和D1821已经与MMT很好地结合,完成了MMT层间化学环境的调控。

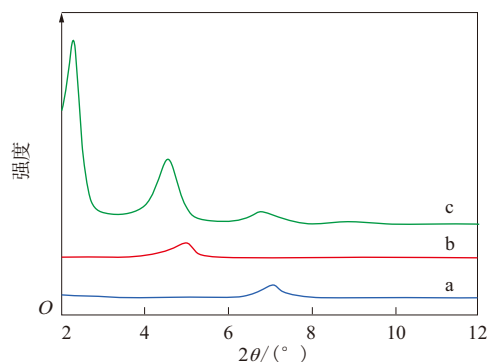


a—Na-MMT;b—MMT-12CNH;c—MMT-D1821。

图2 MMT的FTIR谱

2.1.2 XRD谱

为了表征12CNH和D1821对MMT层间距的影响,对表面改性处理后的MMT进行XRD测试,试验条件为:CuK α 辐射(波长为 0.154 nm),后单色器,管电压 50 kV ,管电流 180 mA ,扫描角度 $1^\circ\sim 30^\circ$,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。Na-MMT, MMT-12CNH和MMT-D1821的XRD谱如图3所示(θ 为半衍射角)。



注同图2。

图3 MMT的XRD谱

从图3可知:Na-MMT, MMT-12CNH, MMT-D1821的主衍射峰,即(001)晶面衍射峰的 2θ 分别为 7.06° , 4.98° , 2.33° 。可以看出,使用表面活性剂对MMT进行层间化学环境的调控,(001)晶面衍射峰均向小角度移动。

MMT的片层间距可根据布拉格方程计算:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

式中, λ 为入射X射线的波长, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; d 为片层之间的平均距离。

计算得出: Na-MMT的主衍射峰对应的层间距(d_{001})为1.25 nm, MMT-12CNH的 d_{001} 为1.77 nm, MMT-D1821的 d_{001} 高达3.97 nm。可以得出, 12CNH和D1821不仅可以增强MMT层间的疏水性, 而且能增大MMT的片层间距, 且MMT-D1821的作用优于MMT-12CNH。因此本工作在后续试验中制备LPNR/OMMT复合材料时采用的OMMT均为MMT-D1821。

2.2 LPNR/OMMT复合材料的性能

2.2.1 交联网络结构

测试LPNR/OMMT复合材料的溶胀度、交联点间平均相对分子质量($\bar{M}_c$)和交联密度, 以研究OMMT用量对LPNR交联网络结构的影响, 结果如表1所示。

表1 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料交联网络结构的影响

OMMT用量/份	溶胀度	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	交联密度 $\times 10^{-4} / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
0	6.59	12.42	0.805
2	5.91	9.79	1.031
4	5.61	8.71	1.158
6	5.34	7.78	1.299
8	5.12	7.06	1.426
10	5.14	7.12	1.419

从表1可以看出, 随着OMMT用量增大, LPNR/OMMT复合材料的溶胀度和 $\bar{M}_c$ 逐渐减小, 交联密度逐渐增大。OMMT对LPNR/OMMT复合材料交联密度的影响主要分3个方面: (1) 分散在基体中的OMMT的片层对LPNR大分子链起隔离作用, 硫化过程中降低LPNR的交联密度; (2) OMMT片层上的活性基团可以与LPNR大分子产生吸附和交联, 提高LPNR的交联密度; (3) OMMT中的铵基对LPNR的硫化存在催化作用, 提高LPNR的交联密度。OMMT虽然对LPNR分子存在隔离作用, 但铵基的存在大大提高了LPNR的硫化速度, 所以总体上提高了复合材料的交联密度, 而且OMMT的层状结构及活性基团可以在LPNR中形成物理交联结构, 也使复合材料的交联密度呈现增大趋势, 当OMMT用量为8或10份时, 复合

材料的交联密度接近, 说明添加8份OMMT已经达到良好的效果。

2.2.2 物理性能

OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料物理性能的影响如表2所示。

表2 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料物理性能的影响

OMMT用量/份	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
0	20.3	760	34
2	22.1	773	34
4	23.1	785	35
6	23.4	808	36
8	25.0	822	38
10	24.6	831	36

从表2可以看出: 当采用OMMT作为补强填料时, 随着OMMT用量增大, 复合材料的拉伸强度和撕裂强度呈现先增大再减小的趋势, 当OMMT用量为8份时达到最大值; 拉断伸长率随着OMMT用量增大而逐渐增大。分析原因, 在LPNR中加入OMMT时, 一方面, OMMT作为力学性能优于LPNR的无机层状填料, 可以提高LPNR的物理性能; 另一方面, 在剪切力的作用下, LPNR分子进入OMMT的层间, 形成插层型复合材料, 插层OMMT片层以纳米尺度分散于LPNR基体中交织形成的网络结构有利于应力的传递与分散, 这使复合材料能承受更大的应力。但是当OMMT用量超过8份时, 复合材料的拉伸强度和撕裂强度略有下降, 主要是由于LPNR的相对分子质量较大, 分子链运动较为困难, 很难实现OMMT的完全插层, LPNR分子链不能继续插层, OMMT只能以填充的状态存在, 在材料内部发生团聚, 形成应力集中而使复合材料的交联密度降低。

2.2.3 压缩永久变形

OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料压缩永久变形的影响如表3所示。

从表3可以看出: 随着OMMT用量增大, LPNR/OMMT复合材料的压缩永久变形逐渐减小; 当OMMT用量达到8份时压缩永久变形减至最小。主要原因是LPNR的分子链在应力长时间作用下会发生相对位移, 产生应力松弛, 而当应力除去后, LPNR分子的恢复能力降低, 产生永久变

表3 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料

压缩永久变形的影响

OMMT用量/份	压缩永久变形/%	OMMT用量/份	压缩永久变形/%
0	0.135	6	0.086
2	0.107	8	0.078
4	0.095	10	0.079

形;随着OMMT用量增大,LPNR的交联程度增大,对LPNR分子链的束缚作用增强,同时LPNR分子链插入OMMT片层间形成插层结构,LPNR分子的运动受到限制,起到物理交联的作用,导致复合材料的压缩永久变形减小。因此随着OMMT用量增大,LPNR分子的位移和应力松弛减小,压缩永久变形减小。当OMMT用量超过8份时,复合材料的压缩永久变形略增大,主要原因是:对于OMMT补强橡胶,OMMT片层虽然与橡胶具有较好的界面相容性,但与橡胶分子间主要为物理结合,另外,OMMT片层间作用力相对较弱,当OMMT用量过大时,容易发生取向滑移,从而造成复合材料的压缩永久变形增大。

2.2.4 压缩生热

OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料压缩生热性能的影响如表4所示。

表4 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料

压缩生热性能的影响

OMMT用量/份	压缩生热/℃	OMMT用量/份	压缩生热/℃
0	6.5	6	8.9
2	7.1	8	9.5
4	8.4	10	12.6

从表4可以看出,随着OMMT用量增大,LPNR/OMMT复合材料的压缩生热逐渐增大,且当OMMT用量超过8份时,复合材料的压缩生热骤然增大。分析原因,随着OMMT用量增大,复合材料的密度逐渐增大,在单位体积内,橡胶大分子链与OMMT间的距离缩短,分子间的作用力更大,在复合材料压缩量相同的条件下所需要做的功越大,复合材料压缩生热也就更大。当OMMT用量超过8份时,LPNR分子链难以继续插层,OMMT只能以填充的状态存在,在材料内部发生团聚,阻止或限制了热量的及时传递,从而导致复合材料的压缩生热明显增大。

2.2.5 耐老化性能

2.2.5.1 耐热氧老化性能

OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料耐热氧老化性能的影响如表5所示。

表5 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料

耐热氧老化性能的影响

OMMT用量/份	拉伸强度保持率/%	拉断伸长率保持率/%
0	70.3	78.9
2	77.8	82.9
4	80.8	84.1
6	82.7	85.4
8	86.6	86.4
10	89.2	86.4

注:热氧老化条件为90℃×24h。

从表5可以看出,随着OMMT用量增大,LPNR/OMMT复合材料热氧老化前后的拉伸性能保持率和拉断伸长率保持率均逐渐增大。分析原因:一方面,片状OMMT晶层分散在LPNR基体中,氧气分子在橡胶基体中扩散时需要绕过OMMT晶层,因而延长了氧气分子在LPNR基体中的扩散路径,有效地减缓了氧气在LPNR基体中的扩散,降低了LPNR大分子链受氧自由基攻击的几率;另一方面,OMMT的表面性质对LPNR的耐热氧老化性能也有重要影响,经过有机化改性的OMMT的表面吸附性增强,在老化过程中可以吸附部分自由基,抑制链反应的继续进行,改善复合材料的耐热氧老化性能。

2.2.5.2 耐臭氧老化性能

OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料耐臭氧老化性能的影响如表6所示。

表6 OMMT用量对LPNR/OMMT复合材料

耐臭氧老化性能的影响

OMMT用量/份	拉伸强度保持率/%	拉断伸长率保持率/%	老化后表面现象
0	73.5	77.2	龟裂纹明显
2	76.9	80.5	龟裂纹明显
4	82.4	84.1	龟裂纹明显
6	88.2	90.8	龟裂纹明显
8	91.8	92.9	龟裂纹不明显
10	92.2	93.4	龟裂纹不明显

注:臭氧老化条件为40℃×24h,静态拉伸20%,臭氧体积分数 50×10^{-6} 。

从表6可以看出:随着OMMT用量增大,LPNR/OMMT复合材料臭氧老化后的拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率明显增大;臭氧老化后复合材料表面龟裂现象呈减少趋势,当OMMT用量达到8份后,复合材料表面虽然也有龟裂纹出现,但是其开裂程度降低,这是因为OMMT的片层结构以及复合材料相互穿插的网络结构阻止了臭氧在材料内部的渗透并限制了LPNR大分子链的自由运动,从而保证了复合材料较好的耐臭氧老化性能。

3 结论

(1)用表面活性剂双十八烷基二甲基氯化铵(D1821)对MMT进行有机化处理得到适用的OMMT。

(2)用机械混炼法制备LPNR/OMMT复合材料,随着OMMT用量增大,复合材料的溶胀度和 $\bar{M}_c$ 逐渐减小,交联密度逐渐增大,拉伸强度和撕裂强度增大,压缩永久变形减小;当OMMT用量为8份时复合材料的综合性能最佳。

OMMT对LPNR的补强研究可以为改善LPNR的物理性能及耐老化性能等提供新方向,有助于扩大LPNR的应用范围,也为高性能NR产业化提供了理论基础和技术指导。

参考文献:

- [1] 曾英,王东,季本仁,等. 脱蛋白天然橡胶的性能和应用[J]. 橡胶工业,1999,46(1):26-28.
- [2] 李普旺,陈鹰,许遼,等. 低蛋白天然橡胶的性能研究[J]. 世界橡胶工业,2004,31(8):5-6.
- [3] 胡朝伟,赵艳芳,张建新,等. 低蛋白天然橡胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2012,59(8):490-493.
- [4] Yen V, James M. Clay Nanolayer Reinforcement of Cis-1,4-Polyisoprene and Epoxidized Natural Rubber[J]. Appl. Polym. Sci., 2001, 82(6):1391-1399.
- [5] Changwoon N, Hyune J, Joong-Hee L. Barrier Property of Clay/Acrylonitrile Butadiene Copolymer Nanocomposites[J]. Polym. Adv. Technol., 2002, 13(3):649-652.
- [6] 刘岚. 橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备、结构与性能的研究[D]. 广州:华南理工大学,2002.
- [7] 高天明. 天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 儋州:华南热带农业大学,2007.

收稿日期:2017-09-01

Reinforcing Effect of Organic Montmorillonite on Low Protein Natural Rubber

FU Jianxi, CHEN De

(ChemChina Zhuzhou Rubber Research and Design Institute Co., Ltd, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: The montmorillonite (MMT) was modified by surfactant and organic montmorillonite (OMMT) was obtained. Low protein natural rubber (LPNR) was reinforced by OMMT, LPNR/OMMT composites were prepared by mechanical mixing method. The effects of OMMT on the properties of LPNR/OMMT composites were studied. The results showed that, di-octadecyl dimethyl ammonium chloride was suitable for the modification of MMT. With the amount of OMMT increasing, the cross-linked network structure, physical properties, compression resistance and aging resistance of LPNR/OMMT composites were greatly improved. When the amount of OMMT was 8 phr, the performance of the composite was the best. This research work on the reinforcing effect of OMMT on LPNR could provide a reference for performance improvement of LPNR and help to expand the application field of LPNR.

Key words: organic montmorillonite; low protein natural rubber; composite; reinforcement; modification

全球医用一次性乳胶制品市值 将以5.7%的增长率增长

中图分类号:TQ330.38⁺2 文献标志码:D

根据研究和市场(Research and Markets)公司的

报告,2017—2025年全球医用一次性乳胶制品市值将以5.7%的复合年均增长率增长,到2025年将达到67亿美元。其中,合成胶乳手套的需求增长较快。

(钱伯章)