

天然橡胶-伊/蒙粘土复合材料的制备与性能研究

冯富强,朱德创,唐海龙,袁 意,吴文康

(海南天然橡胶产业集团股份有限公司 海南先进天然橡胶复合材料工程研究中心,海南 澄迈 571924)

摘要:研究天然橡胶(NR)-伊/蒙粘土(YM)复合材料(简称NR-YM)的制备与性能。结果表明:与NR相比,NR-YM的灰分质量分数较大,挥发分和氮质量分数相近;与NR胶料相比,NR-YM胶料的交联密度增大,加工安全性能、300%定伸应力、拉伸强度、耐磨性能和耐热老化性能提高;随着YM用量增大,NR-YM胶料的拉伸强度、耐磨性能和耐热老化性能先提高后降低;当YM用量为8份时,NR-YM胶料的综合性能最好。

关键词:天然橡胶;天然胶乳;粘土;复合材料;耐磨性能;耐老化性能

中图分类号:TQ332;TQ331.2;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-22-03

天然橡胶(NR)由于弹性好和强度高等特点,广泛用于轮胎和橡胶制品领域^[1-3]。受橡胶树生长环境及其自身结构的影响,NR的耐磨性能和耐老化性能较差,限制了其在军用航空轮胎和载重轮胎等特殊产品中的应用^[4-5],因此高性能NR复合材料的研究越来越受到关注。

伊/蒙粘土(YM)是伊利石与蒙脱石间层或混层中的粘土矿物,是蒙脱石矿物在成岩作用下向伊利石矿物转化过程中的一种过渡矿物,属于典型层状硅酸盐矿物^[6]。YM作为蒙脱石伊利石化的天然产物,不仅具有与蒙脱土相似的纳米层状结构,而且二氧化硅含量较高,可赋予橡胶材料良好的加工性能、气体阻隔性能、耐磨性能和耐老化性能,且兼具良好的补强性能。

本工作将YM添加到浓缩天然胶乳中,制备NR-YM复合材料(简称NR-YM),并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳,海南天然橡胶产业集团股份有限公司海南经纬乳胶丝有限责任公司提供;YM,中科纳达控股有限公司产品。

1.2 试验配方

NR-YM 100(按NR计),氧化锌 5,硬脂

作者简介:冯富强(1991—),男,海南白沙人,海南天然橡胶产业集团股份有限公司助理工程师,学士,主要从事天然橡胶复合材料研发。

酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 2,促进剂CZ 1.2。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东省湛江机械厂产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和GT-7012-A型耐磨试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;UT-2080型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;401-A型老化试验箱,江都市道纯实验机械厂产品。

1.4 试样制备

将稀释至一定干胶含量的天然胶乳与总固体含量一定的YM水分散体共混,搅拌均匀后加乙酸凝固,经脱水、干燥后制得NR-YM。

胶料在开炼机上混炼。加料顺序为:NR-YM(或NR)→塑炼→氧化锌、硬脂酸和防老剂→混炼均匀→硫黄和促进剂→薄通→打三角包→下片。混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化(143℃×20 min)。

1.5 性能测试

生胶的理化性质和胶料性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果和讨论

2.1 理化性质

NR-YM的理化性质见表1。

从表1可以看出:与NR相比,NR-YM的灰分

表1 NR-YM的理化性质

项 目	YM用量/份				
	0	3	5	8	10
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.18	2.93	4.68	7.29	8.88
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.25	0.23	0.20	0.24	0.20
氮质量分数 $\times 10^2$	0.24	0.23	0.21	0.22	0.22

质量分数较大,且随着YM用量增大,NR-YM的灰分质量分数增大;NR-YM的挥发分质量分数和氮质量分数均没有明显差异,表明YM的加入不会增大NR-YM的烘干难度,也不会导致含氮物质增多。

2.2 硫化特性

NR-YM胶料的硫化特性见表2。

表2 NR-YM胶料的硫化特性(143 °C)

项 目	YM用量/份				
	0	3	5	8	10
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	8.5	8.8	8.8	9.6	9.7
t_{10} / min	8.8	10.8	11.2	9.8	9.8
t_{50} / min	8.2	12.8	13.2	12.0	11.7
t_{90} / min	11.5	17.7	17.8	16.9	16.0

从表2可以看出:与NR胶料相比,NR-YM胶料的 F_L 和 F_{\max} 增大, F_{\max} 是胶料交联密度以及填料对橡胶基体补强综合作用的表征^[7], F_{\max} 大说明YM与NR相容性良好,NR-YM胶料的交联密度大;NR-YM胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长,加工安全性能提高。

2.3 物理性能

NR-YM胶料的物理性能见表3。

从表3可以看出:与NR胶料相比,NR-YM胶料的300%定伸应力、拉伸强度总体提高;随着YM用量增大,NR-YM胶料的300%定伸应力提高,拉伸强度先提高后降低,YM用量为8份时,NR-YM胶料的拉伸强度最高。这是由于YM与NR良好相容,胶料混炼过程中YM均匀分散在NR基体中,部

表3 NR-YM胶料的物理性能

项 目	YM用量/份				
	0	3	5	8	10
300%定伸应力/MPa	2.57	3.20	4.04	4.75	5.41
拉伸强度/MPa	30.8	31.3	32.1	34.7	30.7
拉断伸长率/%	617	621	604	603	571
阿克隆磨耗量/ cm^3	1.33	1.17	0.98	0.87	0.95
100 °C \times 24 h热氧老化后					
300%定伸应力/MPa	3.95	5.73	7.81	7.96	9.45
拉伸强度/MPa	15.81	23.67	28.78	28.47	25.94
拉断伸长率/%	427	458	460	468	435

分NR分子插层于YM片层之间;硫化时YM片层与NR基体形成较好的界面连接,形成相互缠结的交联网络,并促进硫化反应,使胶料的交联密度增大,从而提高胶料的强度^[8]。

从表3可以看出:与NR胶料相比,NR-YM胶料的耐磨性能提高;随着YM用量增大,NR-YM胶料的耐磨性能先提高后降低,YM用量为8份时,NR-YM胶料的耐磨性能最好。这是由于YM与NR良好的相容性阻碍了NR分子链呈带状结构抽出,减弱了发生粘附摩擦的趋势,从而显著提高了NR-YM胶料的耐磨性能^[9]。

从表3可以看出,与NR胶料相比,NR-YM胶料的耐热氧老化性能提高,YM用量为5和8份时,NR-YM胶料的耐热氧老化性能较好。这是因为未添加YM时,NR中的橡胶烃在氧气作用下产生自由基,并被氧化成氢过氧化物,再进一步分解成氧化物与新的自由基,从而导致橡胶烃分子链不断断裂,使NR结构受到破坏^[10]。而添加YM后,YM特有的纳米层状结构具有优异的气体阻隔性,有效地阻止了氧气侵入,从而使NR-YM胶料具有较好的耐热氧老化性能。但YM用量过大,NR-YM胶料的耐热氧老化性能有所下降。

3 结论

(1) 与NR相比,NR-YM的灰分质量分数较大,挥发分和氮质量分数没有明显差异。

(2) 与NR胶料相比,NR-YM胶料的 F_{\max} 增大和 t_{10} 延长,交联密度增大,加工安全性能提高。

(3) 与NR胶料相比,NR-YM胶料的300%定伸应力、拉伸强度、耐磨性能和耐热氧老化性能提高。

(4) 随着YM用量增大,NR-YM胶料的拉伸强度、耐磨性能和耐热氧老化性能先提高后降低;当YM用量为8份时,NR-YM复合材料的综合性能最好。

参考文献:

- [1] 白雪涛,窦艳丽,牟建新,等. 橡胶在轮胎中的应用及研究进展[J]. 弹性体,2010,20(4):88-92.
- [2] 龙益敏. 天然胶乳橡胶手套硫化问题的探讨[J]. 中国橡胶,2010,26(14):35-39.

- [3] 黄炯,肖迪娥,赵米洛.中高层气象气球的应用研究[A].第31届中国气象学会年会S1气象雷达探测技术研究与应论文集[C].北京:中国气象学会,2014:4.
- [4] 李明彪,吕坤,魏坤.我国军用航空轮胎技术现状与发展趋势[J].黑龙江科技信息,2012(16):23-23.
- [5] 吴晓辉,李佰发,王益庆,等.粘土/天然橡胶纳米复合材料在矿用轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶工业,2017,64(4):223-227.
- [6] 杨科,王锦成,郑晓昱.蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状[J].上海工程技术大学学报,2011,25(1):65-70.
- [7] 高利,宋国君,李培耀,等.有机蒙脱土对橡胶硫化特性的影响及其理论分析[J].石油化工,2009,38(9):1004-1008.
- [8] 杨晋涛,范宏,卜志扬,等.蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J].复合材料学报,2005,22(2):38-45.
- [9] 赵伟,宋国君,李培耀,等.天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的耐磨耗性能研究[J].弹性体,2012,22(2):71-75.
- [10] 庄涛.橡胶基纳米复合材料的力学与老化性能研究[D].青岛科技大学,2006.

收稿日期:2017-10-09

Preparation and Properties of Natural Rubber-Illite/ Montmorillonite Clay Composite

FENG Fuqiang, ZHU Dechuang, TANG Hailong, YUAN Yi, WU Wenkang

(China Hainan Rubber Industry Group Co., Ltd, Chengmai 571924, China)

Abstract: In this study, the preparation and properties of natural rubber (NR) -illite/montmorillonite clay (YM) composite (NR-YM) were introduced. The results showed that compared with NR, NR-YM had a higher ash content, similar volatile content and nitrogen content. Compared with NR compound, the crosslinking density of NR-YM compound was higher, the processing safety performance, modulus at 300% elongation, tensile strength, wear resistance and heat aging resistance were improved. With the increase of YM amount, the tensile strength, wear resistance and heat-oxygen aging resistance of NR-YM compound were firstly improved and then decreased. With 8 phr YM, the comprehensive properties of NR-YM compound were the best.

Key words: natural rubber; natural latex; clay; composite; wear resistance; aging resistance performance

2017年我国橡胶促进剂进出口概况

中图分类号:TQ330.38⁺5 文献标志码:D

据中国海关统计,2017年我国橡胶促进剂的总进口量为2.09万t,同比增长26.67%;进口金额为8140.04万美元,同比增长13.98%;进口单价为3899.40美元·t⁻¹,同比降低9.74%。其中,来自日本的促进剂进口量为0.16万t,占促进剂总进口量的7.66%,同比增长6.67%;来自韩国的促进剂进口量为0.35万t,占促进剂总进口量的16.75%,同比增长40.00%;来自中国台湾的促进剂进口量为0.71万t,占促进剂总进口量的33.97%,同比增长69.05%;来自德国的促进剂进口量为0.21万t,占促进剂总进口量的10.05%,同比增长16.67%。

2017年我国促进剂的总出口量为12.97万t,同比增长7.90%;出口金额为42264.51万美元,同比增长17.32%;出口单价为3258.36美元·t⁻¹,同比增长8.72%。其中,对美国的促进剂出口量为1.64万t,占促进剂总出口量的12.64%,同比降低2.96%;对泰国的促进剂出口量为1.52万t,占促进剂总出口量的11.72%,同比增长31.03%;对韩国的促进剂出口量为1.10万t,占促进剂总出口量的8.48%,同比降低12.00%;对印度的促进剂出口量为0.80万t,占促进剂总出口量的6.17%,同比增长25.00%;对巴西的促进剂出口量为0.80万t,占促进剂总出口量的6.17%,同比降低9.59%。

(崔小明)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告