

凹凸棒土与炭黑粉体协同补强天然橡胶的性能

王章凯^a 熊玉竹^{a, b} 袁野^a 汤欣^a

(贵州大学 a. 材料与冶金学院; b. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:采用球磨溶液改性的方法制备改性凹凸棒土,利用机械共混法制备凹凸棒土-炭黑-天然橡胶复合材料,研究凹凸棒土与炭黑相互作用对天然橡胶性能的影响。结果表明:Si11-110 型硅烷偶联剂对凹凸棒土有良好的改性作用,凹凸棒土与炭黑之间具有明显的协同补强效果,改性的凹凸棒土-炭黑-天然橡胶复合材料可以显著提高 100%和 300%的定伸强度、拉伸强度、断裂伸长率和耐切割性能;硅烷改性的凹凸棒土与炭黑协同补强能明显改善复合材料的网络结构,使得橡胶复合材料有更大的储能模量;通过增加结合胶的厚度,橡胶分子链在结合胶表面,更容易滑移和解缠,有效增大了拉伸强度和断裂伸长率。

关键词:凹凸棒土;天然橡胶;表面改性;结合胶;网络结构

中图分类号:332.5

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2015)05-0040-04

Properties of Natural Rubber Synergistically Reinforced by Attapulgite Clay and Carbon Black Powders

WANG Zhangkai^a, XIONG Yuzhu^{a, b},
YUAN Ye^a, TANG Xin^a

(a. College of Materials and Metallurgy; b. Guizhou Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials, University of Guizhou, Guiyang 550025, China)

Abstract: The modified attapulgite clay was prepared by the method of ball milling modification in solution. Attapulgite clay-carbon black-natural rubber composites were prepared by the method of mechanically compounding. Effect of interaction between attapulgite clay and carbon black on natural rubber was researched. The results show that the modification effect of Si11-110 type silane coupling agent on attapulgite clay is good. Obvious synergistic effect exists between the attapulgite clay and carbon black. The modified attapulgite clay-carbon black-natural rubber composites can significantly increase the stretching strength of 100% and 300%, tensile strength, elongation at break and cut resistant property of composites. The rubber composites synergistically reinforced

by silicone modified attapulgite clay and carbon black can obviously improve the network structure of the composites, which can make them have greater storage modulus. Rubber molecular chains are more likely to slip and unwrap in combination with the rubber surface by increase the thickness of bound rubber, which effectively increases the tensile strength and elongation at break.

Keywords: attapulgite clay; natural rubber; surface modification; bound rubber; network structure

纳米黏土补强橡胶已有悠久的历史,少量的纳米黏土就能显著提升材料的定伸强度、抗撕裂、耐切割性能^[1]。目前使用较多的是片层状的纳米黏土,对纤维状的纳米黏土补强橡胶的研究较少,但是纤维状的纳米材料具有更大的应变放大因子^[2],相比片层状的纳米黏土,补强效果更显著。目前使用的芳纶短纤维增强橡胶的相容性问题难以解决,并且价格昂贵。凹凸棒土是具有独特层链结构的含水富镁铝硅酸盐矿物,可以作为针状和纤维状一维纳米填料。其结构是由 Bradley^[3]于 1940 年首先提出的,理论化学式为 $Mg_5(H_2O)_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$,呈棒状结构,棒晶的长度可以达到微米级^[4-7]。凹凸棒土的晶体结构为每个单元晶层有上、下 2 条硅氧四面体双链晶片,中间夹 5 个铝氧四面体,每个单元层之间通过氧连接成孔道式的晶体结构,形成多呈现平直的针状、棒状或纤维状单晶,单晶直径大多为 10~25 nm,长度为 100~1 000 nm^[8]。单晶一般会紧密地平行排列成为晶束,晶束又相互聚集形成微米级颗粒。由于单晶内部是孔道结构,平行排列的纳米单晶纤维间形成了众多平行的隧道空隙,因此微米级的凹凸棒土内空隙体积约占总体积的 30%,内部拥有巨大的比表面积^[9]。由于凹凸棒土比表面积大,表面活性高,易团聚,且表面含有大量的硅羟基,与有机高聚物的亲和性较差,因此,需要对其表面进行有机化改性,以增加其在聚合物基体中的相容性和填充效果^[10]。橡胶材料的增强不仅依赖于橡胶及填料特性,而且依赖于填料在橡胶基体中的分散及其与橡胶基体的相互作用^[11],凹凸棒土表面富含羟基与橡胶基体相容性较差,因此为了增强在橡胶中的分散能力,提高与橡胶基体的界

收稿日期:2015-01-06,修回日期:2015-02-09。

基金项目:贵州省国际科技合作项目,编号:黔科合外 G 字(2012)7009;贵州大学研究生创新基金项目,编号:研理工 2014082;贵州大学研究生教育创新基地,编号:贵大研 CXJD(2014)008。

第一作者简介:王章凯(1989—),男,硕士研究生,研究方向为复合材料的结构与性能。电话:0851-3627392,E-mail:15186995744@163.com。
通信作者简介:熊玉竹(1969—),女,博士,教授,研究方向为聚合物的结构与性能。E-mail:yyuuu123@vip.sina.com。

面结合程度,必须对填料进行有机化改性处理^[12]。目前,短纤维补强是橡胶补强的一个主要方向,作为一维纤维状纳米材料的凹凸棒土,具有短纤维的一切优越性能。本文中采用 Si11-110 型硅烷偶联剂对凹凸棒土进行离子交换改性,并通过机械共混的方法研究改性的凹凸棒土与炭黑复配对天然橡胶的性能和结构的影响,并对补强机理进行探讨。

1 实验

1.1 原料

主要原料包括:天然橡胶,云南省勐腊县关累制胶厂; N330 型炭黑,天津海豚炭黑有限公司;凹凸棒土,江苏省盱眙鸿庆凹土有限公司; Si11-110 型硅烷偶联剂(简称 Si11-110),美国道康宁有限公司。

胶料体系基本配方如下:天然橡胶 100 g,氧化锌 5 g,硬脂酸 4 g,促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑 1.96 g,促进剂二苯胍 0.5 g,促进剂 2-硫醇基苯并噻唑 2.21 g,促进剂二硫化四甲基秋兰姆 0.32 g,防老剂苯乙炔化苯酚 1.5 g,硫磺 1.71 g,炭黑和凹凸棒土质量是变量。

1.2 凹凸棒土的处理

采用行星式球磨机(QM-3SP2型,江苏省南京南大仪器有限公司)对凹凸棒土进行球磨,溶剂为无水乙醇,凹凸棒土、Si11-110 与水的质量比为 100:4:14,转速为 230 r/min,球磨时间为 12 h,球磨结束后放在温度为 80 °C 的恒温箱里烘干,然后用 300 目(孔径 48 μm)的筛子筛分处理过的凹凸棒土。

1.3 复合材料的制备

按配方将称取的天然橡胶、炭黑和凹凸棒土依次加入橡塑密炼机(XSM-05型,上海科创橡塑机械设备有限公司)制成母炼胶,转速为 80 r/min,混炼时间为 8 min;再采用双棍开炼机(广东省东莞市昶丰橡塑机械有限公司)依次按照 1.1 节中的配方开炼 5 min,尺寸为 160 mm×320 mm,辊筒速比为 1:1.22;采用混炼胶用硫化仪(MD-3000A型,台湾高铁科技股份有限公司)测试硫化时间;最后采用平板硫化机(XLB型,25 t,江苏省江都市明珠实验机械厂),按照硫化仪测试的硫化时间硫化,制备厚度 2 mm 的样品,温度为 145 °C,压力为 10 MPa。

1.4 分析测试

按照国家标准 GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》,采用万能试验机(Inspekt Table 10KN型,德国惠博材料测试公司)对试样的拉伸性能进行测定,测试速率为 500 mm/min;采用橡胶动态耐切割试验机(RCC1型,北京万汇一方科技发展有限公司)测定样品的耐切割性,胶轮转速

为 720 rad/min,每分钟打击次数为 120,设定时间为 20 min,刀具外形尺寸为 6.3 mm×6.3 mm×22.0 mm,刀尖角度为 60°,刀锋利度为 0.015~0.020 mm,每 2 min 记录一次切割损失量;采用硫化仪测试硫化性能,使用无转子硫化(MDR)模式,测试温度为 143 °C,测试频率为 100 min⁻¹,转动角度为 0.5°,稳定时间为 1 s,稳定范围为 0.5 °C,测试时间为 10 min;采用橡胶加工分析仪(RPA-2000型,美国 Alpha 科技公司)测试储能模量、损耗模量及内耗与随时间的变化,应变扫描方式,扫描范围为 0.01%~450%,温度为 60 °C,频率为 1 Hz,稳定参数为 7;采用傅里叶红外光谱仪(Nexus-670型,美国 Nicolet 公司)测试材料的分子结构, KBr 压片;按照国家标准 GB/T 531—1999《橡胶邵尔 A 硬度试验方法》,采用邵氏硬度仪(LX-A型,辽宁省营口实验材料厂)测定样品的邵氏 A 硬度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

为了研究硅烷改性对凹凸棒土表面基团的影响,测定改性前、后凹凸棒土的红外光谱(IR),结果如图 1 所示。由图可知,未改性的凹凸棒土中,波数为 1 655 cm⁻¹ 处为水的羟基弯曲振动峰,在波数为 3 446 cm⁻¹ 处出现强而宽的—OH 伸缩振动峰,说明凹凸棒土表面含有大量的—OH;而经 Si11-110 表面疏水改性后,凹凸棒土的—OH 伸缩振动峰明显减少,分析认为凹凸棒土的—OH 被 Si11-110 的疏水基团取代,导致凹凸棒土中的—OH 数量减少。经有机改性后的凹凸棒土在波数为 2 926 cm⁻¹ 处出现的新的吸收峰是 Si11-110 的 C—H 伸缩振动吸收峰,而在波数为 1 299 cm⁻¹ 处出现了与 Si11-110 相对应的 Si—O 特征吸收峰,波数为 1 472 cm⁻¹ 处出现了 C—H 的变形振动峰。结果表明, Si11-110 已经接枝到凹凸棒土表面,说明球磨溶液改性的方法对凹凸棒土起到了良好的改性作用^[13]。

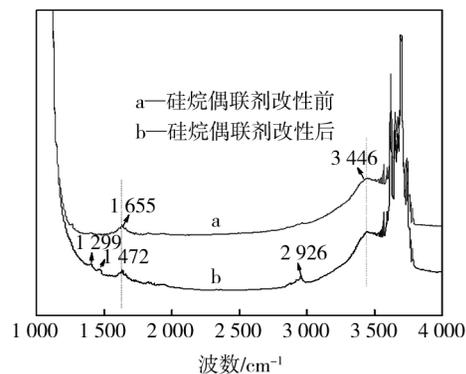


图 1 硅烷偶联剂改性凹凸棒土前、后的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of attapulgite clay before and after modification by silane coupling agent

2.2 硫化性能

图 2 所示为复合材料的硫化性能曲线。表 1 所示填料变化对硫化性能的影响。其中,样品 1—5 分别为天然橡胶(100 质量份(以下简称份))—炭黑(40 份)复合材料、天然橡胶(100 份)—炭黑(40 份)—凹凸棒土(10 份)复合材料、天然橡胶(100 份)—炭黑(40 份)—球磨但未改性的凹凸棒土(10 份)复合材料、天然橡胶(100 份)—炭黑(40 份)—球磨并改性的凹凸棒土(10 份)复合材料、天然橡胶(100 份)—炭黑(50 份)复合材料。硫化仪的最小转矩 M_L 、 M_H 分别代表填料与填料、填料与橡胶之间的相互作用程度。由图 2、表 1 可知,经过球磨和改性过的凹凸棒土的 M_H 、 M_L 及其之间的差值均逐渐增大,分析认为球磨过的凹凸棒土粒径变小,表面积变大,能够吸附更多的橡胶分子链,此时凹凸棒土表面接枝了新的基团,改善了凹凸棒土与天然橡胶之间的相容性,能够增加结合胶的厚度,因此经过球磨改性的凹凸棒土—炭黑—天然橡胶复合材料的物理网络结构更加稳定。炭黑与凹凸棒土补强的复合

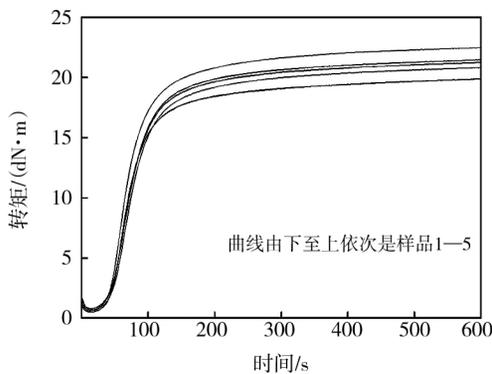


图 2 不同填料复合材料的硫化性能曲线

Fig. 2 Curing performance curves of different filler composite materials

表 1 填料对复合材料硫化性能的影响

Tab. 1 Effect of filler on curing properties of composite materials

样品编号	$M_H/(dN \cdot m)$	$M_L/(dN \cdot m)$	t_{90}/s	$M_H - M_L/(dN \cdot m)$
1	19.44	0.50	167	18.94
2	20.42	0.63	170	19.79
3	20.84	0.73	170	20.11
4	21.02	0.77	169	20.25
5	22.18	0.63	164	21.55

注: t_{90} 为正硫化时间。

材料对胶烧时间和正硫化时间没有明显的影响,原因是 Si11-110 呈中性,不会与硫化剂发生化学反应。

2.3 力学性能与耐切割性能

表 2 所示为不同填料复合材料的力学性能。由表可知,凹凸棒土与炭黑协同补强的橡胶复合材料的力学性能明显优于炭黑单独补强的复合材料的,球磨和改性的凹凸棒土复合材料的力学性能均有明显提升,其中样品 4 的断裂伸长率和拉伸强度比样品 5 的分别增大 2.88% 和 13.17%。样品 2 的定伸强度不如样品 5 的好,原因可能是凹凸棒土的粒径较大,对橡胶分子链的吸附性较小。球磨的凹凸棒土性能得到明显提升的原因是粒径减小,比表面积增大,对橡胶分子链的吸附性较强,其中样品 4 在 100%、300% 定伸强度及拉伸强度的值均达到最大,断裂伸长率也比样品 3 的明显增大,分析认为硅烷改性的凹凸棒土能吸附更多的橡胶分子链,增加结合胶的厚度层,拉伸过程中结合胶从粒子表面发生解吸附,因此球磨改性的凹凸棒土与炭黑协同补强的复合材料性能最好。

耐切割性能是轮胎性能检测的主要性能之一,用实验前后的质量损失来表示。以 2 min 为间隔连续检

表 2 复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of composite materials

样品编号	100%定伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	直角撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	邵氏 A 硬度值
1	4.840 7	18.490 1	409.04	26.05	89.12	74
2	4.854 6	18.703 4	376.66	25.26	53.58	75
3	5.731 7	20.158 6	346.18	23.62	61.12	76
4	6.157 7	20.887 6	368.63	26.50	53.47	76
5	5.335 8	19.305 8	358.30	23.01	79.90	76

测 20 min 来测定切割的质量损失,质量损失随时间变化如图 3 所示。由图可知,时间不超过 5 min 时,切割质量损失不是特别明显。随着时间的延长,开始出现明显的差别,单独使用炭黑补强的天然橡胶耐切割性能不是很好,其中样品 5 耐切割性能最差,样品 2 耐切割

性能有明显提升,球磨改性过的凹凸棒土—天然橡胶复合材料质量损失明显减少,并且切割性能优于未球磨改性的凹凸棒土的。样品 4 比样品 5 质量损失减少 29.32%,比凹凸棒土补强的复合材料的质量损失减少 12.90%。这表明改性凹凸棒土有很强的阻碍裂纹萌生

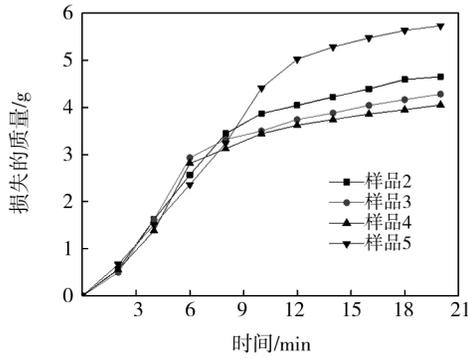


图3 复合材料的切割质量损失与时间的关系

Fig. 3 Relationship between cutting mass loss of composite materials and time

和扩展的能力,能够明显提升复合材料的耐切割性能。

2.4 结构分析

填料与橡胶形成的网络结构在受到外力的作用时,网络结构的破坏速率远大于其形成速率,导致模量急剧减小,这就是 Payne 效应,填充胶低应变时的储能模量与高应变时储能模量的差值表示网络结构的稳定程度^[14]。图4所示为复合材料的储能模量与应变的关系。可以看出,从低应变到高应变的过程中,复合材料的储能模量有一个逐渐减小的过程。在低应变时,样品4储能模量明显大于样品5的,而样品4的储能模量最大。在高应变时,储能模量趋于一致。在应变为450%时,样品4比样品5高应变时的储能模量增大0.35 Pa,说明Si11-110改性的凹凸棒土能吸附更多橡胶,有利于增加结合胶厚度,从而提高橡胶的物理交联度,对橡胶起到补强的作用^[15]。

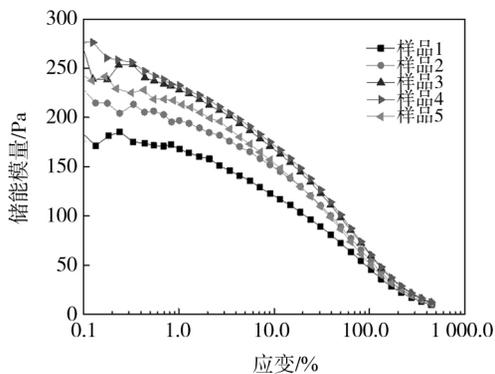


图4 复合材料的储能模量与应变的关系

Fig. 4 Relationship between storage modulus and strain of composite materials

3 结论

1)经Si11-110型硅烷偶联剂改性的凹凸棒土表面—OH减少,并增加了疏水基团。硅烷呈中性,对硫化时间没有影响,但是改善了凹凸棒土与天然橡胶之间的相容性,增强了凹凸棒土与天然橡胶之间的相互

作用。与相同质量分数的炭黑补强的橡胶复合材料相比,其100%、300%定伸强度分别增大15.40%、8.19%,断裂伸长率、拉伸强度分别增大2.88%、13.17%,20 min时耐切割性的质量损失减少1.18 g,硬度几乎不变。

2)硅烷改性的凹凸棒土能够明显增大复合材料的储能模量,有利于结合胶厚度的增加,凹凸棒土与炭黑的复配改善了橡胶与填料之间的物理网络结构,拉伸的过程中分子链在凹凸棒土表面滑移和解缠,有效增大了复合材料的断裂伸长率。

参考文献(References):

- [1] 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,2011,1(1):22-28.
- [2] CAMILA A, REZENDE F C, BRAGANCA T R, et al. Natural rubber-clay nanocomposites: mechanical and structural properties[J]. Polymer, 2010, 4: 3644-3652.
- [3] BRADLEY W F. The structural scheme of attapulgite[J]. American Mineralogist, 1940, 25(6): 405-410.
- [4] 杨海存,沈蕾,刘惠,等.表面引发接枝聚合制备凹凸棒土/聚甲基丙烯酸酯杂化粒子的研究[J].高分子学报,2013(8):978-984.
- [5] PRZEMYSŁAW R, GRAZYNA J, MALGORZATA J, et al. Thermal stability and flammability of styrene-butadiene rubber (SBR) composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113: 43-52.
- [6] YANG Haicun, PU Hongting, GONG Fanghong. Preparation of poly (methyl methacrylate)-grafted attapulgite by surface-initiated radical polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 4: 2-8.
- [7] 章越,徐军,郭宝华.聚乳酸/凹凸棒土纳米复合材料的结构与性能[J].高分子学报,2012(1):83-88.
- [8] SONG Lei, FANG Shouling, ZHAN Jing, et al. Preparation and characterization of γ -irradiated crosslinked silicone rubber/organoattapulgite composites[J]. Polymer Composites, 2010, 10: 406-410.
- [9] 曲成东,田明,张立群,等.凹凸棒土/聚合物材料的研究进展[J].合成橡胶工业,2003,26(1):1-4.
- [10] 高翔,毛立新,马军朋,等.凹凸棒土表面改性及其对聚丙烯力学性能的影响[J].塑料,2004,33(3):34-39.
- [11] YU J J, JEONG Y I, SHIM Y H, et al. Preparation of core-shell type nanoparticles of diblock copolymers of poly (L-lactide)/poly (ethylene glycol) and their characterization in vitro[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2625-2634.
- [12] 赵国璋,施利毅,卓靖,等.天然橡胶基凹凸棒土纳米复合材料制备及性能研究[J].材料工程,2011(11):9-14.
- [13] 刘佳,姚光晔.硅烷偶联剂的水解工艺研究[J].中国粉体技术,2014,20(4):60-63.
- [14] PEREZ-APARICIO R, VIEYRES A, ALBOUY P A, et al. Reinforcement in natural rubber elastomer nanocomposites: breakdown of entropic elasticity[J]. Macromolecules, 2013, 46: 8964-8972.
- [15] 张立群,吴友平,王益庆,等.橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J].合成橡胶工业,2000,23(2):71-77.