

白炭黑对累托石/天然橡胶纳米复合材料结构与性能的影响

郑 云¹, 项可璐¹, 张立群^{1,2}, 吴友平^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 教育部纳米材料制备与应用科学重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用乳液法制备累托石(REC)/天然橡胶(NR)纳米复合材料, 研究白炭黑对 REC/NR 复合材料结构和性能的影响。结果表明:白炭黑粒子可以插入累托石片层形成网络结构。加入少量白炭黑后, REC/NR 复合材料的物理性能变化不大。随着白炭黑用量的增大, 复合材料的抗湿滑性能、抗切割性能和耐磨性能提高, 压缩生热逐渐增大, 当白炭黑用量为 15 份时, 复合材料的耐磨性能最好; 当白炭黑用量为 20 份时, 复合材料的抗切割性能和抗湿滑性能较好。

关键词:累托石; 白炭黑; 天然橡胶; 复合材料; 网络结构; 抗切割性能; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)07-0389-06

粘土因其独特的片层效应而具有良好的气体阻隔性能^[1]、阻燃性能及抵抗裂纹扩展的能力^[2-8]。累托石(REC)作为新的粘土材料越来越受到关注, 国内许多单位围绕 REC 的聚合物纳米复合材料进行了开发, 并取得了可喜进展^[9-11]。REC 是晶体结构特殊的铝硅酸盐矿物, 由类蒙脱石和类云母层按 1:1 规则交替堆积组成, 形状系数及片层厚度较大, 因此其对聚合物的增强效果和阻隔性能较好^[9]。REC 用量为 20 份, 10 份界面剂等量替代天然橡胶(NR), 采用乳液法制备 REC/NR 纳米复合材料的综合性能较好, 但材料的抗切割及耐磨性能还有待提高。白炭黑表面具有较多极性硅烷醇基, 粒子间可形成较强的网络^[12], 若与 REC 并用, 能有效弥补 REC/NR 纳米复合材料的低抗切割性能等不足。

本工作采用乳液法制备 REC/NR 纳米复合母胶, 加入少量白炭黑, 研究白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料综合性能的影响, 期望保持其他性能基本不变的同时, 提高复合材料的抗切割

性能和耐磨性能, 以指导其在工业中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳, 固形物质量分数约为 0.6, 北京乳胶厂提供; REC, 湖北名流累托石科技股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号 VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 90, 界面剂 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 2, 防老剂 RD 1, 石蜡 1.5, 偶联剂 Si69 2, REC 20, 硫黄 1.8, 促进剂 CZ 2.3, 白炭黑 变量。

1.3 设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 型开炼机和 XQLB-350×350 型硫化仪, 上海橡胶机械一厂产品; CMT4104 型电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; MZ-4061 型磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; YS-25 型压缩试验机和 RCC I 型橡胶动态切割试验仪, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; H-800 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品; RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; BM-III 型摆式摩擦因数测定仪, 江苏沐阳高速公路仪器有限公司产品; 3D 白光干涉仪, 美国

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073009); 新世纪优秀人才支持计划项目(NECT-10-0202); 国家“863”计划项目(2009AA03Z338)

作者简介:郑云(1986—), 女, 山东临沂人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事粘土在工程机械轮胎中的应用研究。

* 通信联系人

ADE 公司产品;VA3000 型动态热力学分析仪(DTMA),法国 01dB-Metravib 公司产品。

1.4 试样制备

将 REC 配置成质量分数约为 0.02 的水悬浮液,高速搅拌 8 h 后静置 24 h,取上层稳定清液测固形物质量分数,并置于搅拌釜中,按 REC 和界面剂质量比 2:1 加入界面剂胶乳搅拌 10 min,加入天然胶乳,搅拌 20 min 后用质量分数为 0.01 的稀硫酸絮凝,洗至中性,置于 50 ℃ 约 24 h 至干燥以获得 REC/NR 母胶。

REC/NR 母胶在开炼机上进行混炼,加入小料混炼约 15 min,停放 24 h 后进行硫化,硫化条件为 143 ℃ $\times$ t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 微观形态

试样经冷冻超薄切片后,采用 TEM 观察复合材料相态结构,加速电压为 200 kV。

1.5.2 动态力学性能

采用 RPA 分别对混炼胶和硫化胶进行应变扫描,试验条件为:混炼胶扫描温度 100 ℃,扫描频率 1 Hz;硫化胶扫描温度 60 ℃,扫描频率 10 Hz。

1.5.3 物理和抗湿滑性能

拉伸撕裂等性能采用万能拉力试验机进行测试。抗切割性能采用橡胶动态切割试验仪进行测试,试验条件为:转速 720 r $\cdot$ min⁻¹,切割速率 120 n $\cdot$ min⁻¹,时间 10 min。动态压缩疲劳生热采用压缩试验机进行测试,试验条件为:冲程 4.45 mm,温度 55 ℃,预热时间 30 min,测试时间 25 min。耐磨性能采用磨耗试验机按照 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。抗湿滑性能采用摆式摩擦因数测定仪进行测试,并采用 3D 白光干涉仪进行表面粗糙度测试。

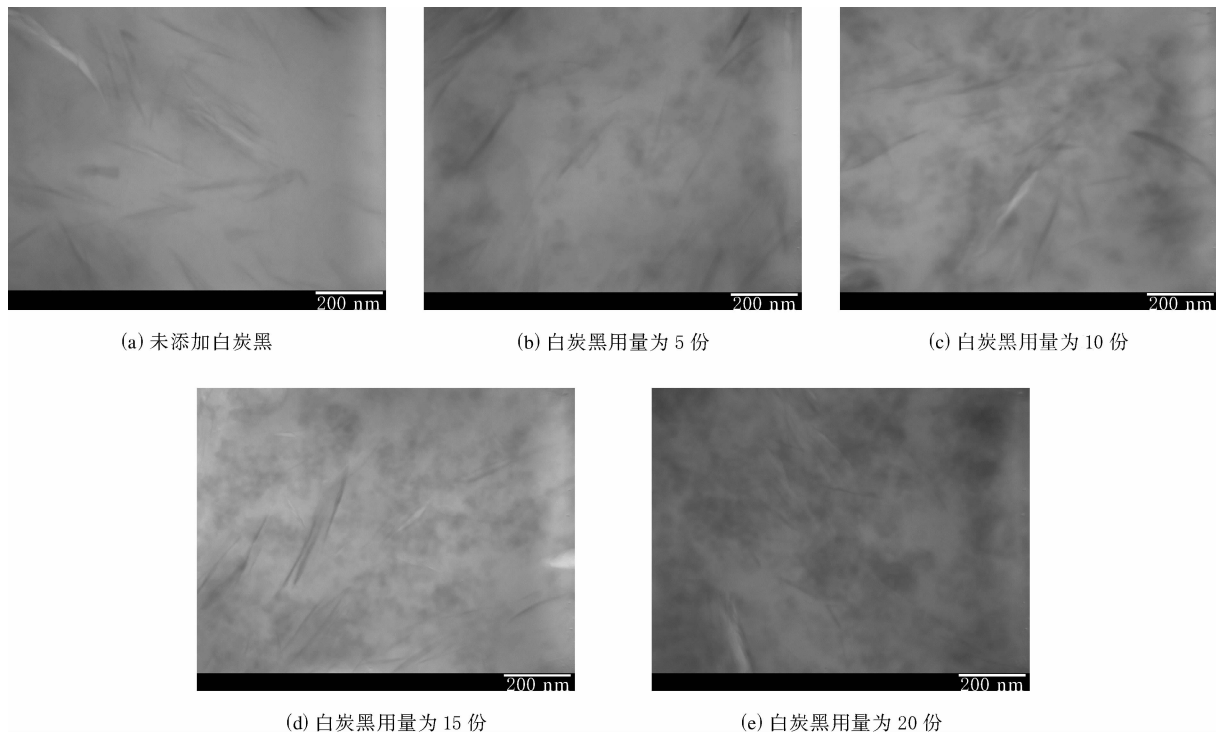
1.5.4 动态粘弹性

动态粘弹性能采用 DTMA 进行分析,试验条件为:剪切模式,频率 10 Hz,温度 0 ℃,应变 0.7%~10%。

2 结果与讨论

2.1 微观形态

REC/NR 纳米复合材料的 TEM 照片如图 1 所示。



放大 10 万倍。

图 1 REC/NR 纳米复合材料的 TEM 照片

从图 1 可以看出:大部分 REC 以纳米片层形式存在,少量 REC 以纳米片层聚集体形式存在;与白炭黑粒子相比,REC 具有较大的形状系数。随着白炭黑用量的增大,白炭黑粒子穿插到 REC 片层网络中,白炭黑网络逐渐增强。

2.2 动态力学性能

白炭黑用量对 REC/NR 混炼胶储能模量 (G')-应变(ϵ)曲线的影响如图 2 所示。

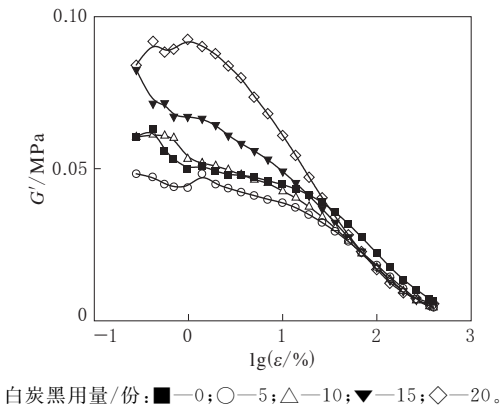


图 2 白炭黑用量对 REC/NR 混炼胶 G' -lg ϵ 曲线的影响

从图 2 可以看出,随着白炭黑用量的增大,REC/NR 胶料的 Payne 效应先减弱后增强。这是因为白炭黑粒子和 REC 片层相互穿插,削弱了彼此形成填料网络的能力,以致白炭黑用量小于 10 份时,胶料的网络结构强度小于未添加白炭黑胶料。

白炭黑用量对 REC/NR 硫化胶 G' -lg ϵ 曲线的影响如图 3 所示。

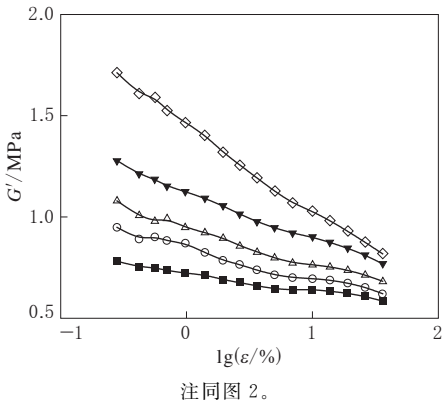


图 3 白炭黑用量对 REC/NR 硫化胶 G' -lg ϵ 曲线的影响

从图 3 可以看出,与混炼胶不同,随着白炭黑用量的增大,REC/NR 硫化胶的 G' 逐渐增大。硫化胶的 G' 是交联密度与填料网络共同作用的结果。随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的交联密度逐渐增大,因此和填料网络的共同作用导致 G' 逐渐增大。

2.3 硫化特性

白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料硫化特性的影响如图 4 所示。

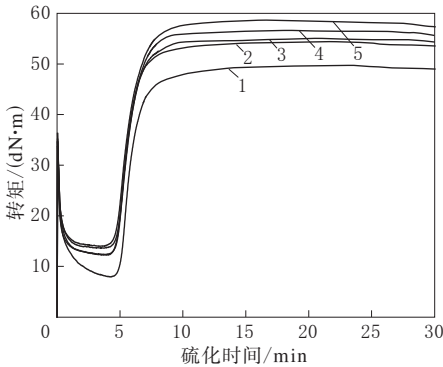


图 4 白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料硫化特性的影响

从图 4 可以看出,REC 具有延迟硫化的作用,随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的焦烧时间稍微缩短,交联密度逐渐增大。随着填料用量的增大,填料-填料之间的网络结构及填料-橡胶分子间网络结构增强,因此使得交联密度增大。

2.4 物理性能

白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:随着白炭黑用量的增大,

表 1 白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	58	60	62	64	66
100%定伸应力/MPa	3.2	3.2	3.3	3.8	3.8
300%定伸应力/MPa	12.3	12.5	12.2	12.5	13.7
拉伸强度/MPa	27.7	28.5	26.9	27.0	28.5
拉断伸长率/%	528	554	569	610	621
拉断永久变形/%	44	44	48	48	48
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	50	53	52	52

REC/NR 纳米复合材料的邵尔 A 型硬度逐渐增大,定伸应力稍微增大,这是由于填料用量增大而使填料网络增强所致;拉伸强度和撕裂强度基本保持不变,拉断伸长率增大,拉断永久变形较大且随着白炭黑用量的增大而呈增大趋势,这表明胶料在受力发生较大应变后,REC 与橡胶间界面被破坏且不容易恢复。

2.5 抗切割性能

白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料抗切割性能的影响如图 5 所示。

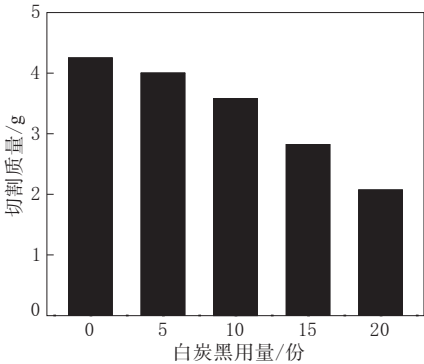


图 5 白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料抗切割性能的影响

从图 5 可以看出,与未添加白炭黑的复合材料相比,随着白炭黑用量的增大,REC/NR 复合材料的抗切割性能逐渐提高,白炭黑用量为 20 份时提高了 50%。提高抗切割性能的主要途径为吸收外界施加的应力,阻止裂纹进一步增长,白炭黑用量增大,填料网络增强,填料网络的破坏与重建过程会吸收大量能量,从而减少对材料的破坏,提高抗切割性能。

2.6 动态生热性能

白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料的动态生热性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着白炭黑用量的增大,复合材料的温升稍微增大,压缩永久变形增大。

表 2 白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料动态生热性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	0	5	10	15	20
压缩疲劳温升/℃	5.0	5.8	6.7	7.5	8.8
压缩永久变形/%	2.3	2.4	2.7	3.1	3.3

REC/NR 纳米复合材料的 RPA 扫描曲线如图 6 所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

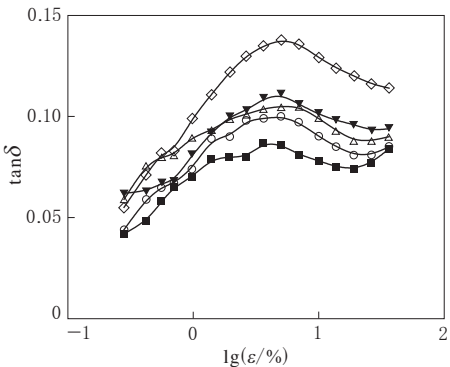


图 6 REC/NR 纳米复合材料的 RPA 扫描曲线

从图 6 可以看出,复合材料的 $\tan\delta$ 峰值大约出现在应变 5% 时,且随着白炭黑用量的增大, $\tan\delta$ 逐渐增大。

随着白炭黑用量的增大,填料的总量增大,填料对橡胶分子的限制作用增强,从而增大了橡胶与填料之间的摩擦和滞后,增大了能量损耗;压缩永久变形增大,进一步增加了填料网络结构的破坏以及填料-填料、填料-橡胶分子间的内摩擦。因此,随着白炭黑用量的增大, $\tan\delta$ 逐渐增大, REC/NR 纳米复合材料的生热逐渐增大。

2.7 耐磨性能

白炭黑用量为 0,5,10,15 和 20 份时,REC/NR 纳米复合材料的阿克隆磨耗量分别为 0.37, 0.36,0.35,0.27 和 0.29 cm^3 。随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的耐磨性能总体提高。当白炭黑用量为 15 份时,REC/NR 纳米复合材料的耐磨性能最好,较未添加白炭黑胶料提高了 27%。

少量白炭黑和 REC 并用在一定程度上降低了 REC 形成网络的能力,减少了填料物理交联网络,但白炭黑粒子可填补 REC 片层之间的空洞区域,增强应力传递效应,减少分子链的断裂及脱落,阻止裂纹的增长,提高耐磨性能;白炭黑用量增大,增大了复合材料的硬度和定伸应力,减小了材料在磨耗过程中的变形,从而减小材料与地面接触面积,提高耐磨性能。当白炭黑用量继续增大时,材料生热较大,因此磨耗量稍微增大。

2.8 抗湿滑性能

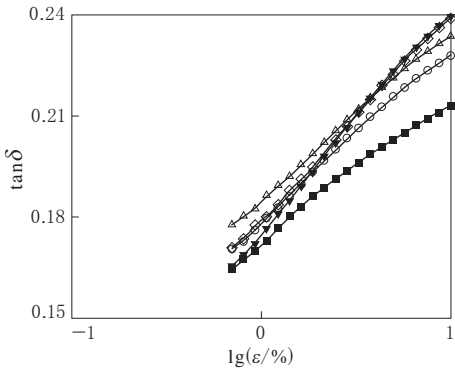
白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料抗湿滑性能的影响和 REC/NR 纳米复合材料的 DTMA 扫描曲线分别如表 3 和图 7 所示。

一般情况下,复合材料的邵尔 A 型硬度越大,表面粗糙度越高,材料的抗湿滑性能越好^[13];对于炭黑填充体系,0℃下的 $\tan\delta$ 越大,复合材料的抗湿滑性能越好^[14]。从表 3 可以看出,与未添加白炭黑的复合材料相比,添加白炭黑的复合材料的抗湿滑性能较好。随着白炭黑用量的增大,复合材料的抗湿滑性能逐渐提高。

表 3 白炭黑用量对 REC/NR 纳米复合材料抗湿滑性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	58	60	62	64	66
表面粗糙度	10.8	11.0	12.5	12.9	13.1
摩擦因数	36.0	36.6	37.2	37.2	37.8
抗湿滑性能指数	100	102	103	103	105
$\tan\delta(0\text{℃})^{1)}$	0.208	0.222	0.228	0.232	0.231

注:1)抗湿滑试验过程中,试样的应变较大,因此将应变变为 7%时的 $\tan\delta$ 值列入表中。



注同图 2。

图 7 REC/NR 纳米复合材料的 DTMA 扫描曲线

从图 7 可以看出,随着白炭黑用量的增大, $\tan\delta$ 呈逐渐增大的趋势。这是因为填料总量增大,填料及其网络对橡胶分子的限制作用及其摩擦增大,从而提高了分子链运动对能量需求的滞后性, $\tan\delta$ 逐渐增大;随着白炭黑用量的增大, REC/NR 纳米复合材料的表面粗糙度增大,可以提高胶料与接触面间湿滑状态下的摩擦因数;随着白炭黑用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度逐渐增大。因此,随着白炭黑用量的增大,REC/

NR 纳米复合材料的抗湿滑性能逐渐提高。

3 结论

(1)白炭黑粒子可以插入累托石片层形成网络结构,并随着白炭黑用量的增大而增强。

(2)白炭黑可以提高 REC/NR 纳米复合材料的综合性能。随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的物理性能基本不变,但生热逐渐增大。

(3)随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的耐磨性能提高,且白炭黑用量为 15 份时较好。

(4)随着白炭黑用量的增大,REC/NR 纳米复合材料的抗切割性能和抗湿滑性能逐渐提高,且白炭黑用量为 20 份时较好。

参考文献:

[1] 张惠峰,王益庆,吴友平,等. 粘土/橡胶纳米复合材料老化性能研究[J]. 橡胶工业,2004,51(8):435-458.

[2] Wu Y P,Zhao W,Zhang L Q. Improvement of Flex Fatigue Life of Carbon Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2006,291(8):944-949.

[3] 何少剑,吴友平,贾清秀,等. 工程轮胎胎面胶用黏土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):215-218.

[4] 张立群,王一中,王益庆,等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料的制备和性能[J]. 特种橡胶制品,1998,19(2):6-9.

[5] Wu Y P,Jia Q X,Wang Y Q,et al. Structure and Properties of Clay-nitrile Rubber by Co-coagulating Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89(14):3855-3858.

[6] Wu Y P,Zhang L Q,Wang Y Q,et al. Structure of Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber (CNBR)/Clay Nanocomposite by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(11):2842-2848.

[7] Zhang L Q,Wang Y Z,Wang Y Q,et al. Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,78(11):1873-1878.

[8] Zhang H F,Wang Y Q,Wu Y P,et al. Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,97(3):844-849.

- [9] 汪昌秀,赵连强,陈济美,等. 累托石在聚合物纳米复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用,2004,32(1):72-75.
- [10] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 累托石/丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2005(3):187-190.
- [11] Wang X Y, Du Y M, Luo J W, et al. Chitosan/Organic Rectorite Nanocomposite Films: Structure, Characteristic and Drug Delivery Behaviour[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1):41-49.

- [12] John T B. 用硅烷偶联剂增强白炭黑性能[J]. 轮胎工业,2000,20(7):410-417.
- [13] 王元霞,吴友平,赵素合. SSBR 胎面胶抗湿滑性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(7):412-417.
- [14] Grosch K A. The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(3):495-568.

收稿日期:2012-01-30

Influence of Silica on Structure and Properties of Rectorite/NR Nanocomposite

ZHENG Yun, XIANG Ke-lu, ZHANG Li-qun, WU You-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The rectorite (REC)/NR nanocomposite was prepared by emulsion method, and the influence of silica on the structure and properties of REC/NR nanocomposites was investigated. The results showed that, silica particles could be intercalated into the REC layers, in which the silica network structure formed. The physical properties of REC/NR composites changed little by adding small amount of silica. As the addition level of silica increased, the wet skid resistance, cutting resistance and wear resistance were improved, and heat build-up was increased. When the addition level of silica was 15 phr, the composite possessed the best wear resistance. When the addition level of silica was 20 phr, the composite possessed good wet skid resistance with excellent cutting resistance.

Key words: rectorite; silica; NR; composite; network structure; cutting resistance; wet skid resistance

绿色轮胎自律标准制定启动

中图分类号:TQ336.1⁺1 文献标志码:D

2012年5月2日,从中国橡胶工业协会(简称中橡协)传出消息,中橡协技术经济委员会已经成立《绿色轮胎产业研究》课题组,将在2012年年底前完成中国绿色轮胎自律标准的起草工作,争取在2013年年底具备启动“绿色轮胎非强制性分级”的条件。

中橡协副秘书长兼技术经济委员会主任赵文权表示,绿色轮胎产业发展研究将本着从易到难的原则分两步完成:第一步是完成具备实现产业化的大量基础工作和实施条件,如成立课题研究组,在此基础上起草绿色轮胎有关技术标准,落实有关实验条件,为开展非强制性轮胎分级做好前期技术储备工作;第二步是实施产品分级,争取2013年年底具备启动“绿色轮胎非强制性分级”的条件。计划2013年5月底前完成《绿色轮胎产业研究》课题报批稿,上报工业和信息化部原材料司申请验收。力争经过两年的努力,达到两个50%的目标:50%以上的子午线轮胎生产企业中,

有50%产量的轮胎达到绿色轮胎标准。

据介绍,绿色轮胎自律标准中,绿色轮胎的概念不仅包含了产品本身的节油环保,还包括了绿色制造和清洁生产的内容,即轮胎生产全过程践行绿色制造理念,应用周期倡导绿色使用。自律标准将体现绿色轮胎的以下要求:使用环保、无毒无害、符合欧盟REACH法规的原材料,生产过程实现低能耗、低噪声、低粉尘、低烟气,产品具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操纵稳定性、更短的制动距离、更好的耐磨性及可多次翻新等。

中橡协表示,轮胎企业应成为绿色轮胎科学使用的积极倡导者和实施者。此前,中橡协技术经济委员会专门召开绿色轮胎产业化发展工作会,对《绿色轮胎产业化工作方案》进行了深入讨论,并决定成立《绿色轮胎产业研究》课题组。课题组分4个专题研究小组,分别是绿色轮胎产品指标、资源能源环保指标、绿色轮胎生产工艺研究和环保原材料指南。此举标志着绿色轮胎产业化工作进入了务实阶段。

(摘自《中国化工报》,2012-05-03)