

二氧化钛/天然橡胶纳米复合材料的制备及性能研究

李敏¹,张荣华¹,朱忠其²,朱严瑾^{1*},杨春¹,罗建宇¹

(1. 云南天然橡胶产业集团有限公司 云南省天然橡胶加工工程技术研究中心, 云南 昆明 650216; 2. 云南大学 材料与能源学院, 云南 昆明 650091)

摘要:采用乳液共混法将纳米二氧化钛(TiO_2)与天然胶乳直接混合,制备 TiO_2 /天然橡胶(NR)纳米复合材料,研究自然凝固、乙酸凝固、氯化钙凝固3种凝固方式和 TiO_2 用量对 TiO_2 /NR纳米复合材料性能的影响。结果表明:乙酸凝固制得的NR及 TiO_2 /NR纳米复合材料的综合性能最优; TiO_2 的加入可有效提高NR复合材料的物理性能和耐老化性能;随着 TiO_2 用量的增大, TiO_2 /NR纳米复合材料的物理性能明显提高,耐老化性能有一定程度提升。

关键词:天然橡胶;二氧化钛;纳米复合材料;物理性能;耐老化性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2022)06-0273-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.06.0273



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)作为与煤炭、石油、钢铁并列的四大工业原料中唯一的可再生资源,具有优良的弹性、绝缘性、隔水性及可塑性等,适当加工后还具有耐油、耐酸、耐碱、耐热、耐寒、耐压和耐磨等性能,因此被广泛应用于日常生活、工业、农业、国防、交通、医疗等领域,生产轮胎、胶管、胶带、减震制品、密封制品、医用手套和特殊用途制品等^[1-3]。纳米二氧化钛(简称 TiO_2)是重要的化工原材料,具有很强的光氧化能力、光诱导能力、耐老化能力、自清洁能力和良好的物理化学稳定性且价格低廉,被广泛应用于涂料、油墨、塑料、造纸、化纤、橡胶、陶瓷和化妆品等领域^[4-8]。

在NR领域, TiO_2 主要用作白色添加剂、增强剂和抗菌剂^[9],鲜有关于 TiO_2 /NR复合材料的报道。本工作在结合现有NR初加工生产工艺的基础上,通过乳液共混法制备 TiO_2 /NR纳米复合材料,研究不同凝固方式及 TiO_2 用量对复合材料物理性能和

耐老化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,干胶质量分数为60%,马来西亚橡胶厂产品; TiO_2 ,粉体粒径为30~50 nm,液相沉淀法自制^[10];乙酸,分析纯,天津市兴复科技发展有限公司产品;氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),工业级,西陇化工股份有限公司产品;氧化锌、硬脂酸和硫黄,工业级,天津市风船化学试剂科技有限公司产品;促进剂MBT,工业级,天津一化化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

WB3000-D型搅拌机,转速范围为20~3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,德国WIGGENS公司产品;GZX-9140MBE型电热鼓风干燥箱,温度控制范围为5~250 $^{\circ}\text{C}$,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司产品;MKV P14型快速塑性计,英国华莱士公司产品;KDN-818型全自动定氮仪,上海纤检仪器有限公司产品;X(S)K-160型开炼机和XQLB-350×350型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;

作者简介:李敏(1995—),女,云南大理人,云南天然橡胶产业集团有限公司助理农艺师,学士,主要从事天然橡胶加工及弹性体复合材料新产品研究。

*通信联系人(zhuyanjinok@126.com)

MV-3000AU型门尼粘度仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,测量范围为20—90度,上海川陆量具有限公司产品;FR-103C型拉力试验机,上海发瑞仪器科技有限公司产品;BHO-401A型老化试验箱,温控范围为20~250℃,上海一恒科学仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 NR生胶

将天然胶乳分别以自然凝固、乙酸凝固(以下简称酸凝固)、氯化钙凝固(以下简称盐凝固)的方式进行絮凝,静置48 h后,将凝结核进行破碎、洗涤、干燥,制得的NR分别记为NR-a, NR-b, NR-c。

1.3.2 TiO₂/NR纳米复合材料

将通过液相沉积法自制的TiO₂粉料与天然胶乳在高速机械搅拌下混合,再分别以自然凝固、酸凝固、盐凝固的方式进行絮凝,然后破碎、洗涤、干燥,制得的TiO₂/NR纳米复合材料分别记为TiO₂/NR-a, TiO₂/NR-b, TiO₂/NR-c。

1.3.3 硫化胶

配方:NR或TiO₂/NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂MBT 0.5。

胶料按照常规工艺混炼后在平板硫化机上硫化,硫化条件为140℃×t₉₀。

1.4 性能测试

杂质含量按照GB/T 8086—2019进行测试;灰分含量按照GB/T 4498.1—2013进行测试;挥发分含量按照GB/T 24131.1—2018烘箱法在(105±5)℃下进行测试;氮含量按照GB/T 8088—2008进行测试;塑性初值(P₀)按照GB/T 3510—2006进行测试;塑性保持率(PRI)按照GB/T 3517—2014进行测试;门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016进行测试;硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试;耐老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为100℃×24 h。

2 结果与讨论

2.1 NR性能

不同方式凝固NR的性能如表1所示。

表1 不同方式凝固NR的性能

项 目	NR-a	NR-b	NR-c
杂质质量分数/%	0.04	0.04	0.05
灰分质量分数/%	0.23	0.24	0.33
挥发分质量分数/%	0.22	0.26	0.23
氮质量分数/%	0.40	0.41	0.42
P ₀	41	47	45
PRI	81	86	82
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	66	69	68
邵尔A型硬度/度	33	39	37
300%定伸应力/MPa	2.26	2.56	2.41
拉伸强度/MPa	21.38	25.17	26.36
拉断伸长率/%	813	811	820
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	35	35
100℃×24 h老化后			
300%定伸应力保持率/%	39.8	93.6	50.2
拉伸强度保持率/%	31.2	89.5	33.4
拉断伸长率保持率/%	43.6	78.6	53.8
撕裂强度保持率/%	49.2	67.4	54.1

由表1可以看出:用3种凝固方式制得的NR杂质、挥发分和氮含量相当,酸凝固和盐凝固NR的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度稍高于自然凝固NR,由于钙盐的引入导致盐凝固NR的灰分含量最高;酸凝固和盐凝固NR硫化胶的物理性能均优于自然凝固NR硫化胶,酸凝固NR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率稍低于盐凝固NR硫化胶;老化后NR硫化胶的物理性能均降低,自然凝固NR硫化胶的性能保持率最低,盐凝固NR硫化胶次之,酸凝固NR硫化胶的耐老化性能最好。从性能综合评价来看,酸凝固NR的性能最优。

2.2 凝固方式对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响

凝固方式对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响如表2所示。

表2 凝固方式对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响

项 目	TiO ₂ /NR-a	TiO ₂ /NR-b	TiO ₂ /NR-c
邵尔A型硬度/度	38	44	43
300%定伸应力/MPa	3.05	3.37	3.17
拉伸强度/MPa	25.68	34.41	29.48
拉断伸长率/%	829	841	831
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	46	40
100℃×24 h老化后			
300%定伸应力保持率/%	44.7	95.8	54.6
拉伸强度保持率/%	34.5	90.4	43.4
拉断伸长率保持率/%	46.3	82.7	56.7
撕裂强度保持率/%	51.6	73.4	63.8

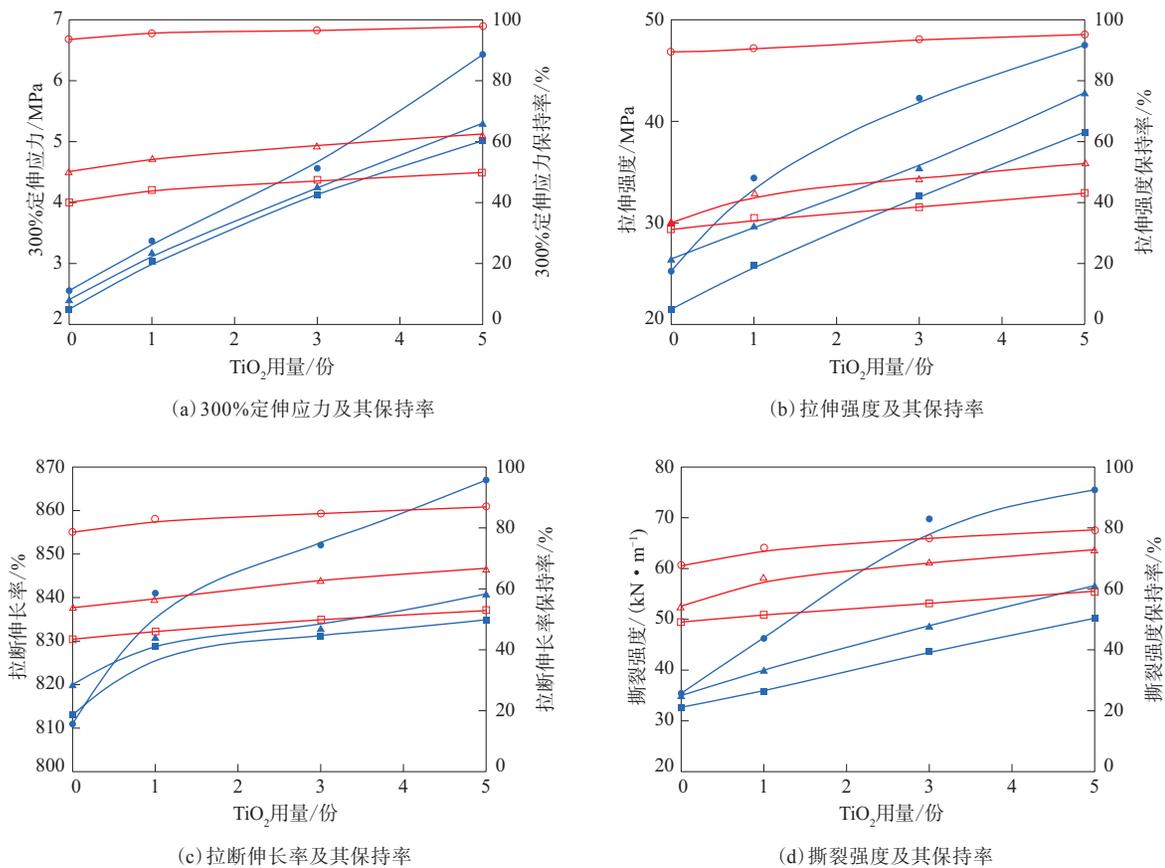
注:TiO₂用量为1份(以NR干胶质量100份计)。

对比表1和2可以看出,采用3种凝固方式制得的TiO₂/NR纳米复合材料的物理性能及老化后性能保持率与对应凝固方式NR胶料相比均有一定程度的提高,其中以拉伸强度和撕裂强度提升最为明显,这是由于TiO₂粉体粒径较小、比表面积大、表面能高,在一定微观界面上能与橡胶分子产生吸附作用,以及老化后胶料交联程度增大,从而使复合材

料的物理性能及老化后性能保持率有所提高^[11]。综合来看,采用酸凝固方式制得的TiO₂/NR纳米复合材料的性能最优。

2.3 TiO₂用量对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响

TiO₂用量对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响如图1所示。



老化前性能: ■—TiO₂/NR-a; ●—TiO₂/NR-b; ▲—TiO₂/NR-c。老化后性能保持率: □—TiO₂/NR-a; ○—TiO₂/NR-b; △—TiO₂/NR-c。

图1 TiO₂用量对TiO₂/NR纳米复合材料性能的影响

从图1可以看出,随着TiO₂用量的增大,采用3种凝固方式制得的TiO₂/NR纳米复合材料的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有所提高,老化后性能保持率也呈提高趋势,TiO₂对复合材料的耐老化性能有一定提升作用,NR体系老化后交联度提高,更容易产生拉伸结晶。复合材料的性能取决于TiO₂在NR基体中的分散程度,分散程度则由两者的粘度、表面张力、浸润作用及加工剪切场等因素决定^[12]。随着TiO₂用量的进一步增大,TiO₂粉体在液相环境中容易发生团聚,导致

其在NR基体中分散不均匀,因此复合材料物理性能及其保持率的提高幅度有限。对未修饰的TiO₂进行表面改性或包覆一层有机物可有效改善这一状况。总的来说,酸凝固制得的复合材料的各项性能及其增幅和老化后性能保持率均明显优于自然凝固和盐凝固制得的复合材料。

3 结论

(1) 采用自然凝固、酸凝固和盐凝固3种凝固方式制备的NR理化性能基本相当,物理性能和耐

老化性能差异较大,酸凝固NR的综合性能最优,与传统NR初加工生产采用的工艺相符。

(2) 采用自然凝固、酸凝固和盐凝固3种凝固方式制备的TiO₂/NR纳米复合材料的物理性能和耐老化性能较对应凝固方式NR均有所提高,酸凝固复合材料的综合性能最优。

(3) 随着TiO₂用量的增大,TiO₂/NR纳米复合材料的物理性能明显提高,耐老化性能有一定程度提升。

参考文献:

- [1] 王惠君,王文泉,杨子贤,等. 橡胶综述[J]. 安徽农业科学,2006,34(13):3049-3052.
- [2] 彭政,钟杰平,廖双泉. 天然橡胶改性研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):41-48.
- [3] 张立群,张继川,廖双泉. 天然橡胶及生物基弹性体[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [4] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [5] 许莹. 无机抗菌剂和抗菌功能材料的现状和发展[J]. 河北理工学院学报,2001,23(4):77-82.
- [6] 徐瑞芬,许秀艳,付国柱. 纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用性能研究[J]. 塑料,2002,31(3):26-29.
- [7] 张填昊,陈非,王泽青,等. 改性二氧化钛复合体系对聚乙烯薄膜自清洁性能的影响研究[J]. 塑料科技,2021,49(4):28-31.
- [8] 赵建才,陈勇,汪先林,等. 光触媒技术在橡胶密封胶条除味中的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(9):687-690.
- [9] 林桂,钱燕超,张鹏,等. 纳米二氧化钛填充橡胶复合材料的分散结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2005,28(2):98-104.
- [10] 王庆辉,柳清菊,靳映霞,等. 纳米TiO₂粉体的低温制备[J]. 功能材料与器件学,2004,10(4):471-474.
- [11] 徐文总,马德柱,梁刚. 纳米ZnO对天然橡胶交联反应和热稳定性的影响[J]. 应用化学,2002,19(12):1186-1188.
- [12] 张琦,田明,吴友平,等. 纳米氢氧化镁/橡胶复合材料的分散特性及分散机理[J]. 复合材料学报,2003,20(4):88-95.

收稿日期:2021-12-25

Study on Preparation and Properties of TiO₂/NR Nanocomposites

LI Min¹, ZHANG Ronghua¹, ZHU Zhongqi², ZHU Yanjin¹, YANG Chun¹, LUO Jianyu¹

(1. Natural Rubber Processing Engineering & Technology Research Center of Yunnan Province, Yunnan Natural Rubber Industry Group Co., Ltd, Kunming 650216, China; 2. Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Nano titanium dioxide (TiO₂)/natural rubber (NR) nanocomposites were prepared by directly mixing TiO₂ and natural rubber latex by the emulsion blending method. Three coagulation methods, natural coagulation, acetic acid coagulation and calcium chloride coagulation were investigated, and the effects of coagulation method and TiO₂ amount on the properties of TiO₂/NR nanocomposites were studied. The results showed that the comprehensive properties of NR and TiO₂/NR nanocomposites prepared by acetic acid coagulation were the best. The addition of TiO₂ could effectively improve the physical properties and aging resistance of NR composites. With the increase of TiO₂ amount, the physical properties of the nanocomposites were significantly improved, and the aging resistance was improved to a certain extent.

Key words: natural rubber; TiO₂; nanocomposite; physical property; aging resistance

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。