

木质纤维素/蒙脱土/炭黑-白炭黑/天然橡胶 复合材料的制备及性能研究

柏 杨 丁国新 修天宇

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

摘 要 采用木质纤维素/蒙脱土(LNC/MMT)部分替代炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)作为天然橡胶(NR)补强剂制备 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料,探讨了 LNC/MMT 与 CSDPF 配比对复合材料性能的影响。结果表明:随着 LNC/MMT 比例的增加,复合材料的拉伸强度和撕裂强度均呈现先上升后下降的趋势,断裂伸长率逐渐上升,硬度略微下降。当 LNC/MMT 与 CSDPF 质量比为 10:30 时,复合材料的综合力学性能最优,其拉伸强度为 26.8MPa,撕裂强度为 50.2kN/m,断裂伸长率为 702.5%,邵氏 A 硬度为 65.7。随着 LNC/MMT 比例的增加,复合材料的焦烧时间逐渐缩短,正硫化时间先下降后略微上升,热稳定性逐渐下降。

关键词 木质纤维素,蒙脱土,天然橡胶

Preparation and property of LNC/MMT/CSDPF/NR composite

Bai Yang Ding Guoxin Xiu Tianyu

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and
Technology, Huainan 232001)

Abstract Natural rubber(NR) composites was prepared by using lignocellulose/montmorillonite (LNC/MMT) as a partial substitution for carbon-silica dual phase filler (CSDPF), and the effect of the ratio of LNC/MMT and CSDPF on natural rubber was investigated. The results shown that the tensile strength and tear strength of rubber composites first increased and then decreased. The elongation at break gradually increased and the hardness decreased slightly with the increase of the proportion of LNC/MMT. When the mass ratio of LNC/MMT and CSDPF was 10:30, the mechanical property of natural rubber composites was excellent, tensile strength was 26.8MPa, tear strength was 50.2kN/m, elongation at break was 702.5%, and shore A hardness was 65.7. With the increase of the proportion of LNC/MMT, the scorch time of rubber composites gradually decreased, the vulcanization time first decreased and then increased slightly, the thermal stability gradually decreased.

Key words lignocellulosic, montmorillonite, natural rubber

随着环保意识的逐渐增强,人们越来越希望能够从自然界中找到可再生的低污染的材料来替代化石资源。木质纤维素(LNC)是储量丰富、价格低廉的环境友好型可再生材料,具有密度低、韧性高、反应活性高、无毒等优点,具有非常大的发展潜力^[1-4]。丁国新等^[5]的研究表明,以 LNC 和蒙脱土(MMT)为原料制备的橡胶补强剂,发挥了二者的协同增强效应,对橡胶的性能有明显的补强效果。

近年来有关 LNC 和 MMT 的研究很多^[6-8],但将其制成橡胶补强剂并部分替代传统的橡胶补强剂未见报道。相比于传统的橡胶补强剂,LNC/MMT

补强剂具有低污染、来源广泛、价格低廉、制备简单等优势。

本研究用 LNC/MMT 部分替代炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)作为天然橡胶(NR)补强剂,制备出 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料,研究了 LNC/MMT 与 CSDPF 配比对复合材料硫化性能、力学性能、老化性能及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

NR,工业品,马来西亚产品;硅酸钠,分析纯,天

基金项目:安徽省高校自然科学重点研究项目(KJ2016A187);安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2018015)

作者简介:柏杨(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为橡胶复合材料。

津市福晨化学试剂厂;盐酸,分析纯,无锡市佳妮化工有限公司;LNC,工业品,武汉华东化工有限公司;MMT(牌号 DK-3),工业品,浙江丰虹粘土有限公司;炭黑(牌号 N330),工业品,乌海黑猫炭黑有限责任公司;其他助剂,均为市售。

开放式炼胶机(XK-160 型),江阴市华丰橡机有限公司;平板硫化机(350×350 型),郑州鑫和机器制造有限公司;微机控制电子万能试验机(WDW-50 型),深圳凯强利试验仪器有限公司;橡胶硬度计(LX-A 型),上海自九量具有限公司;无转子硫化仪(KY6002 型),江都市开源试验机械厂;热失重及高温差联用仪(SDT-2960 型),美国 TA 公司;老化试验箱(JW-402A 型),上海基玮试验仪器设备有限公司;扫描电镜(SEM,S-4800 型),日本 Hitachi 公司。

1.2 CSDPF 的制备

通过凝胶-相容复合法制备 CSDPF:将 1mol/L 的盐酸于 30℃滴加到一定浓度的硅酸钠溶液中,待溶液呈现弱碱性得到晶种,静止出现凝胶即可。然后将晶种加入到较稀的硅酸钠溶液,在水浴加热条件下滴加 1mol/L 的盐酸,待溶液呈现中性时,加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵,充分搅拌溶解后,加入炭黑搅拌均匀,继续反应 3~4h。反应结束后在室温下陈化 12h,抽滤、水洗、醇洗、过滤后于 80℃烘干储存,得到 CSDPF。CSDPF 使用前于 140℃烘干 2h 去除其中的结合水^[9]。本研究使用的 CSDPF 中白炭黑的理论含量为 10%(质量分数)。

1.3 LNC/MMT 补强剂的制备

称取质量比为 1:4 的 LNC 和 MMT,分别加入质量分数 2%的 NaOH 溶液和去离子水搅拌均匀。将 2 种溶液混合,然后放入水浴锅中于 80℃加热搅拌 4h,水洗至中性,过滤烘干。将烘干的样品放入球磨机中处理,设置球磨机转速为 260r/min,球磨完成后在重力作用下过 120 目筛,得到 LNC/MMT 补强剂,保存备用^[5,10]。

1.4 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料的制备

将开炼机升温至 50℃,加入 NR 塑炼,待橡胶软化后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010、促进剂 NS、预先混合均匀的 LNC/MMT 和 CSDPF、促进剂 TMTD、硫磺混炼 30min,混炼结束后静置 12h,得到混炼胶;将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为温度 140~150℃、压力 10~15MPa,时间取正硫化时间(t_{90})(正硫化时间由无转子硫化仪测定),制得 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料。复合材料的实验配方见表 1。

表 1 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料实验配方

项目	1#	2#	3#	4#	5#
NR 用量/份	100	100	100	100	100
氧化锌用量/份	6	6	6	6	6
硬脂酸用量/份	3	3	3	3	3
防老剂 4010 用量/份	2	2	2	2	2
促进剂 NS 用量/份	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTD 用量/份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫磺用量/份	2	2	2	2	2
LNC/MMT 用量/份	0	5	10	15	20
CSDPF 用量/份	40	35	30	25	20

1.5 测试与表征

根据 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行硫化性能测试,硫化温度为 145℃、硫化时间为 20min。根据 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行拉伸性能测试,拉伸速率为 30mm/min。根据 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》进行撕裂性能测试,拉伸速率为 50mm/min。根据 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行硬度测试。根据 GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行老化性能测试,老化温度为 70℃、老化时间为 72 h。在温度 20~700℃、升温速率为 10℃/min、氮气气氛下进行热性能测定。对橡胶拉伸断面进行喷金处理,采用扫描电子显微镜观察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的硫化性能

LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的硫化特征参数见表 2。由表可以看出:当 LNC/MMT 用量为 0~10 份时,复合材料的最大扭矩(M_H)与最小扭矩(M_L)均明显增大,转矩差(M_H-M_L)明显增大,说明复合材料的交联度大幅度提高;复合材料的焦烧时间(t_{10})、 t_{90} 逐渐缩短。这可能是由于表面带有大量活性基团的 LNC/MMT 与 CSDPF、橡胶基体等发生了反应,促进了硫化反应的进行。当 LNC/MMT 用量为 10~20 份时,复合材料的 M_H 与 M_L 变化不大, M_H-M_L 变化不大;复合材料的 t_{10} 逐渐缩短、 t_{90} 略微增大,这可能是由于 LNC/MMT 对硫磺的吸附作用延缓了硫化反应^[5,11]。

表 2 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的硫化特征参数

样品 编号	$M_H/$ (N·m)	$M_L/$ (N·m)	$M_H-M_L/$ (N·m)	t_{10}/min	t_{90}/min
1 [#]	0.504	0.151	0.353	3.15	4.43
2 [#]	0.699	0.178	0.521	2.33	3.20
3 [#]	1.061	0.268	0.793	2.28	3.08
4 [#]	1.079	0.269	0.810	2.26	3.15
5 [#]	1.133	0.291	0.842	2.13	3.16

2.2 复合材料的力学性能

在橡胶补强体系中,LNC/MMT 与 CSDPF 的总用量共计 40 份,通过改变 LNC/MMT 与 CSDPF 的配比,考察两者配比对 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料力学性能的影响。由图 1(a)和图 1(b)可以看出:当 LNC/MMT 用量为 0~10 份时,复合材料的拉伸强度与撕裂强度均有所提高,拉伸强度由 25.5MPa 增大到 26.8MPa;撕裂强度由 48.2kN/m 增大到 50.2kN/m;当 LNC/MMT 用量为 10~20 份时,复合材料的拉伸强度与撕裂强度均下降,拉伸强度由 26.8MPa 降到 25.7MPa;撕裂强度由

50.2kN/m 下降到 44.6kN/m。这说明 LNC/MMT 对 NR 有一定的补强作用且 LNC/MMT 与 CSDPF 协同补强 NR 的力学性能优于单独使用 CSDPF 补强 NR。当 LNC/MMT 与 CSDPF 的质量比为 10:30 时,协同补强效果最佳,复合材料拉伸强度为 26.8MPa,撕裂强度为 50.2 kN/m,断裂伸长率为 702.5%,邵氏 A 硬度为 65.7。由图 1(c)可知,当 LNC/MMT 用量为 0~20 份时,复合材料的断裂伸长率由 592.8% 提高到 761.9%,LNC/MMT 提高了复合材料的断裂伸长率,且随着 LNC/MMT 比例的增大,复合断裂伸长率随之增大。从图 1(d)可以看出,随着 LNC/MMT 比例的增大,复合材料的硬度逐渐降低,由 67.2 下降到 62.8。

2.3 复合材料的老化性能

在 70℃ 热空气老化箱中对 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品进行 72h 老化试验,复合材料样品抗老化性能见表 3。由表可知,LNC/MMT 的加入改善了 CSDPF 补强 NR 的抗老化性能,经过老化试验后复合材料的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率的损失下降,硬度变化不大。原因是片层状 MMT 与 LNC 组成的补强剂分散在橡胶中提高了复合材料的气体阻隔效应,从而使其老化性能得到提升。5[#] 样品的拉伸强度以及 4[#]、5[#] 样品的撕裂强度不降反增,说明在热空气老化箱中复合材料发生了硫化反应。

表 3 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的抗老化性能

样品 编号	拉伸强度 变化率/%	撕裂强度 变化率/%	断裂伸长率 变化率/%	邵氏 A 硬度 变化率/%
1 [#]	-15.9	-27.8	-18.7	+6.3
2 [#]	-16.0	-2.3	-20.4	+4.9
3 [#]	-7.4	-5.7	-20.7	+5.5
4 [#]	-4.0	+5.9	-11.1	+4.8
5 [#]	+3.2	+3.1	-6.2	+3.5

注:“+”表示提高;“-”表示下降。

2.4 复合材料的热性能

图 2 为 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品热重(TG)曲线图,可以通过微分来量化复合材料的降解速率。表 4 为热分析过程中复合材料样品的特征参数,将质量损失率达到 5%时的温度记为材料的起始分解温度 T_i ,对 TG 曲线作微分得到降解速率,将降解速率达到峰值时的温度记为 T_p ,将最终温度 700℃ 时的质量占起始质量的百分比记为质量保有率 $W(\%)$ 。由图 2 和表 4 可以看出,随着

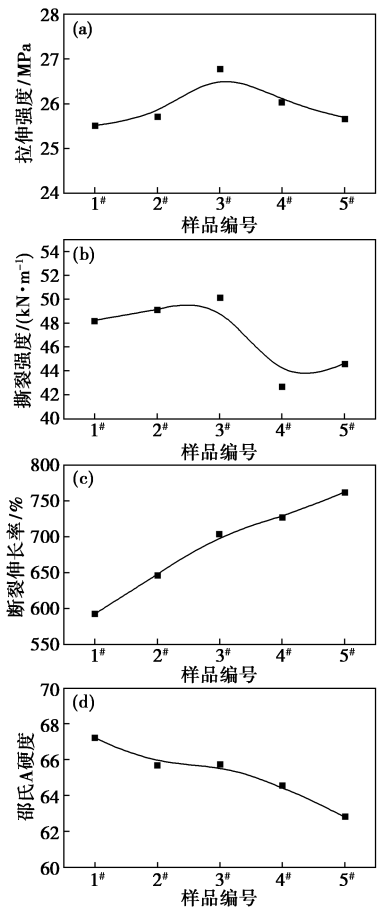


图 1 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的力学性能
[(a)拉伸强度;(b)撕裂强度;(c)断裂伸长率;(d)邵氏 A 硬度]

补强体系中 LNC/MMT 比例的增加,复合材料起始分解温度 T_i 以及 700℃ 时的质量保有率 W 逐渐降低,峰值温度 T_p 变化不大。说明随着 LNC/MMT 比例的增大,复合材料的热稳定性下降。

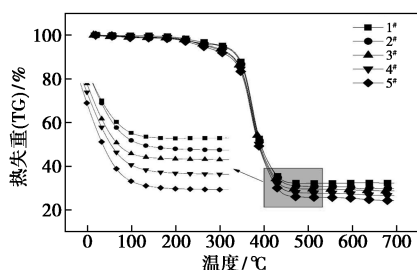


图 2 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的 TG 曲线图

表 4 热分析过程中 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品的特征参数

样品编号	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$W/\%$
1#	307.5	371.7	32.3
2#	301.4	369.5	29.9
3#	277.6	369.1	28.7
4#	270.6	369.1	26.6
5#	258.4	368.5	24.4

2.5 复合材料的 SEM 分析

LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品拉伸断面的 SEM 图见图 3。从图 3(a)中可以看到一定数量的孔洞,这是由于部分团聚的填料在拉伸过程中从复合材料基体剥离形成的。从图 3(b)可以看到很多因拉伸而形成的掀起层,而孔洞数量减少,说明 LNC/MMT 以及 CSDPF 与复合材料基体结合较好。

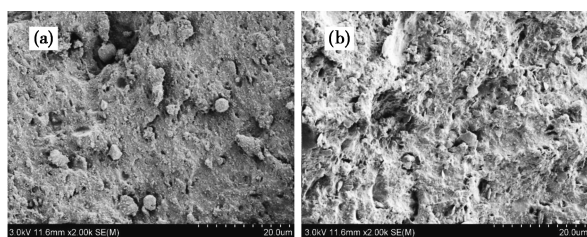


图 3 LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料样品拉伸断面的 SEM 图
[(a)1# 样品;(b)3# 样品]

3 结论

(1)LNC/MMT 部分替代 CSDPF 补强 NR 的效果较优,随着 LNC/MMT 替代量的增大(0~20 份),LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料的 t_{10} 逐渐缩短(由 3.15min 缩短到 2.13min);抗老化性能得

到改善(老化后复合材料拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率的损失下降,硬度变化不大);断裂伸长率逐渐提高(由 592.8% 提高到 761.9%);热稳定性逐渐下降(起始分解温度 T_i 由 307.5℃ 下降到 258.4℃,700℃ 时质量保有率 W 由 32.3% 下降到 24.4%);硬度逐渐减小(由 67.2 下降到 62.8)。

(2) 当 LNC/MMT 替代量为 0~10 份时,LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料的硫化性能得到改善,橡胶的交联度增大, t_{90} 缩短,拉伸强度与撕裂强度均随之增大;当替代量为 10~20 份时,LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料的 t_{90} 逐渐增大,拉伸强度与撕裂强度均逐渐下降。

(3) 当 LNC/MMT 与 CSDPF 的质量比为 10:30 时,LNC/MMT/CSDPF/NR 复合材料的综合力学性能最优,其拉伸强度为 26.8MPa,撕裂强度为 50.2kN/m,断裂伸长率为 702.5%,邵氏 A 硬度为 65.7。

参考文献

- [1] Chong E L, Ahmad I, Dahlan H M, et al. Reinforcement of natural rubber/high density polyethylene blends with electron beam irradiated liquid natural rubber-coated rice husk[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2010, 79(8): 906-911.
- [2] Visakh P M, Thomas S, Oksman K, et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: processing and mechanical/thermal properties[J]. Composites Part A, 2012, 43(4): 735-741.
- [3] Ayrimis N, Kaymakci A, Akbulut T, et al. Mechanical performance of composites based on wastes of polyethylene aluminum and lignocellulosics[J]. Composites Part B, 2013, 47(3): 150-154.
- [4] 朱晨杰,张会岩,肖睿,等.木质纤维素高值化利用的研究进展[J].中国科学:化学,2015,45(5):454-478.
- [5] 丁国新,程国君,李亭亭,等.木质纤维素/蒙脱土橡胶补强剂的制备及应用[J].化工新材料,2017,45(2):219-221.
- [6] 张晓涛,王喜明.木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水中 Cu(II) 的吸附及解吸[J].复合材料学报,2015,32(2):385-394.
- [7] 陈刚,王丽.木质纤维素基纳米复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究[J].功能材料,2014,45(22):22084-22090.
- [8] 张佳佳,张晓朦,李姜,等.聚丙烯/蒙脱土和聚丙烯/石墨烯交替多层材料的结构与气体阻隔性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(9):35-38.
- [9] 李硕,赵素合,焦海全,等.炭黑-SiO₂ 双相纳米填料的制备、结构及其填充溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2006,29(6):454-457.
- [10] 王丽,庞方亮,王爱勤.木质纤维素-蒙脱土纳米复合材料的制备[J].功能高分子学报,2010,23(1):103.
- [11] 王超,史睿,丁政茂,等.三元乙丙橡胶/氯丁橡胶共硫化阻燃橡胶的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(3):36-42.

收稿日期:2018-07-10

修稿日期:2019-08-24