

木质纤维素/蒙脱土/炭黑 对天然橡胶/丁苯橡胶性能的影响

丁国新 仇 柳 黄双河 张明旭

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

摘 要 以蒙脱土和木质纤维素为原料,制备了木质纤维素/蒙脱土补强剂,将其和炭黑并用作为天然橡胶/丁苯橡胶的增强材料。研究了该补强剂与炭黑配比对天然橡胶/丁苯橡胶硫化性能、力学性能、表观交联密度、加工性能等的影响。结果表明,当木质纤维素/蒙脱土补强剂用量逐渐增加时,橡胶复合材料的焦烧时间逐渐减小,正硫化时间先减小后增大;表观交联密度逐渐降低;储能模量逐渐降低。木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑配比为 10:40 时,天然橡胶/丁苯橡胶表现出最优的力学性能,拉伸强度为 24.06MPa,断裂伸长率为 718.2%,邵氏 A 硬度为 75.6°。

关键词 木质纤维素,蒙脱土,炭黑,天然橡胶/丁苯橡胶,力学性能

Influence of lignocellulose/montmorillonite/carbon black on property of NR/SBR

Ding Guoxin Qiu Liu Huang Shuanghe Zhang Mingxu

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

Abstract The lignocellulose-montmorillonite rubber reinforcing agent was prepared by using lignocellulose and montmorillonite. The rubber reinforcing agent and carbon black have been used as the reinforcing fillers for natural rubber(NR)/styrene butadiene rubber(SBR). The effects of mass ratio of lignocellulose-montmorillonite rubber reinforcing agent and carbon black on curing behavior, mechanical properties, apparent crosslinking density, processing properties of NR/SBR were studied. The results shown that with increasing the lignocellulose-montmorillonite rubber reinforcing agent loading, the scorch time(T_{10}) decreased gradually, the optimum cure time(T_{90}) decreased first and then increased, the apparent crosslinking density and storage modulus(G') decreased gradually. When the mass ratio of lignocellulose-montmorillonite rubber reinforcing agent and carbon black was 10:40, the NR/SBR composites exhibited the best mechanical properties, tensile strength: 24.06MPa, elongation at break: 718.2%, shore A hardness: 75.6°.

Key words lignocellulose, montmorillonite, carbon black, natural rubber/styrene butadiene rubber, mechanical property

炭黑是橡胶工业中最主要的补强剂^[1-2],但炭黑过度依赖石油资源,加工时间长且污染环境。因此,开发新型的橡胶补强剂已成为大势所趋^[3-4]。木质纤维素是天然可再生的高分子材料,是木质素、半纤维素和纤维素的结合体^[5-7]。在本课题组的前期研究工作中已经表明木质纤维素可以替代部分炭黑用在天然橡胶中作为增强材料^[8],但橡胶复合材料的拉伸强度和邵氏 A 硬度有所降低,因而限制了其应用。蒙脱土是一种具有层状结构的硅铝酸盐物质,

能够提高聚合物的强度、模量、耐热性等。因此,以可再生的木质纤维素和来源丰富的蒙脱土为原料,制备木质纤维素/蒙脱土补强剂,可以弥补单独使用木质纤维素带来的缺陷^[9-10]。

天然橡胶具有很好的弹性、抗撕裂性能和优异的力学性能,但耐磨性和抗湿滑性比较差;由于主链上含有双键,其耐老化和抗氧化性能也比较差。丁苯橡胶具有优异的耐磨性和抗湿滑性,同时主链上含有的双键较少,耐老化和抗氧化性能比较优异,但

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:丁国新(1979-),男,副教授,主要研究方向为橡胶复合材料的制备及性能研究。

弹性比较差。天然橡胶和丁苯橡胶有良好的相容性,因而将两者并用可以实现优势互补,在生产中应用广泛^[11-12]。

本研究将木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑并用作为天然橡胶/丁苯橡胶的增强材料,研究了其配比对天然橡胶/丁苯橡胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然橡胶(SMR10),马来西亚产品;丁苯橡胶(SBR1502),中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司;木质纤维素,武汉华东化工有限公司;蒙脱土(DK-3),浙江丰虹粘土有限公司;炭黑(N330),乌海黑猫炭黑有限责任公司;均匀增粘剂(40MS),连云港锐巴化工有限公司;其他试剂均为市售。

开炼机(XK-160 型),江阴市华丰橡机有限公司;平板硫化机(350×350),郑州鑫和机器制造有限公司;哈克转矩流变仪(密炼部分)(PolylabOS 型),赛默飞世尔公司;球磨机(ND6-4L 型),广州市万里河科技仪器有限公司;无转子硫化仪(KY6002 型),江都市开源试验机械厂;万能试验机(WDW-50 型),深圳市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;扫描电子显微镜(SEM,HitachiS-4800 型),日本日立公司;激光粒度分析仪(SALD-7101 型),日本日立公司;橡胶加工分析仪(RPA8000 型),台湾高铁科技股份有限公司。

1.2 补强剂的制备

木质纤维素/蒙脱土补强剂的制备:木质纤维素与蒙脱土的质量比为 1:4,具体制备流程如图 1 所示。

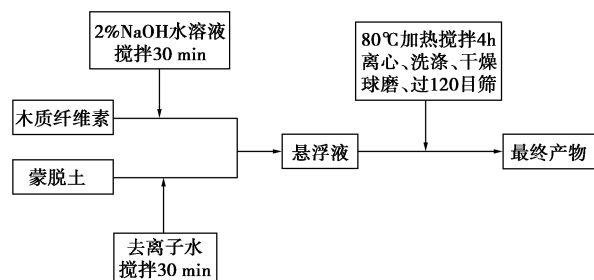


图 1 木质纤维素/蒙脱土补强剂的制备流程示意图

1.3 复合材料的制备

橡胶复合材料制备:按照表 1 试验配方向转矩流变仪内依次加入天然橡胶、丁苯橡胶、氧化锌、硬

脂酸、防老剂 4020、促进剂 NS、增塑剂 A、40MS、木质纤维素/蒙脱土补强剂、炭黑,于 100℃ 下混炼 5min,混炼结束后冷却 8h 以上,制得一段混炼胶;将得到的一段混炼胶在开炼机进行二次混炼,并加入硫磺、促进剂 TMTD,于 40~50℃ 下混炼 8min 左右,得到二段混炼胶;将二段混炼胶冷却 8h,通过无转子硫化仪测定硫化曲线和正硫化时间(T_{90}),然后在平板硫化机上进行硫化,硫化温度为 150℃,硫化压力为 12MPa,硫化时间记为 T_{90} 。

表 1 橡胶试验配方

组分/份	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
天然橡胶 SMR10	70	70	70	70	70
丁苯橡胶 SBR1502	30	30	30	30	30
炭黑 N330	50	45	40	35	30
木质纤维素/蒙脱土	0	5	10	15	20
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	2	2	2	2	2
抗氧剂 4020	3	3	3	3	3
增塑剂 A	2	2	2	2	2
40MS	1	1	1	1	1
促进剂 NS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
促进剂 TMTD	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫磺	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

注:炭黑、木质纤维素/蒙脱土补强剂总份数为 50 份。

1.4 性能表征

拉伸测试:室温下,哑铃形样条,拉伸速度为 25mm/min,按照国家标准 GB/T 528—2009 进行测定。

硬度测试:按照国家标准 GB/T 231—2008 进行测定,样品厚度不低于 6mm。

硫化性能测试:按照国家标准 GB/T 16584—1996 进行测定,上下模温度均设定为 150℃,时间为 15min。

微观形貌观察:对橡胶复合材料的拉伸断面喷金后进行扫描,加速电压为 3.0kV。

表观交联密度(V_r)按照式(1)计算。

$$V_r = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_b}{m_a} - 1 \right) \times \frac{\rho_r}{\partial \times \rho_s}} \quad (1)$$

式中, V_r 为表观交联密度,%; m_b 为橡胶试样溶胀后的质量,g; m_a 为橡胶试样溶胀前的质量,g; ρ_s 为溶剂环己酮的密度,g/mL; ρ_r 为橡胶复合材料的密度,g/cm³; ∂ 为橡胶配方中生胶的质量分

数,%。

橡胶加工性能(RPA):(1)频率扫描,温度为60℃,应变7%,扫描范围为3.6~2000cpm;(2)应变扫描,温度为60℃,频率为60cpm,扫描范围为1.4%~117%;(3)温度扫描,频率为60cpm,应变为7%,扫描范围为60~200℃。

2 结果与讨论

2.1 补强剂的接触角及粒径分析

图2为球磨后的木质纤维素和木质纤维素/蒙脱土补强剂接触角照片。实验测得,球磨后的木质纤维素[图2(a)]接触角为48.3°,由于其本身含有大量的一OH基团,所以木质纤维素本身具有亲水性。而经过溶液插层制得的木质纤维素/蒙脱土补强剂[图2(b)]的接触角为81.3°,可见,制备的新型橡胶补强剂亲油性比纯木质纤维素要好,这也有利于木质纤维素/蒙脱土补强剂在橡胶基体中的分散。

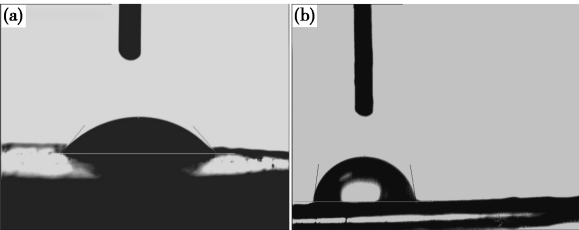


图2 球磨后的木质纤维素(a)和木质纤维素/蒙脱土补强剂(b)接触角照片

木质纤维素/蒙脱土补强剂的粒度分布如图3所示,由图可见,补强剂的粒度范围分布较窄,主要集中在1.6~10μm之间,平均粒径为3.04μm。

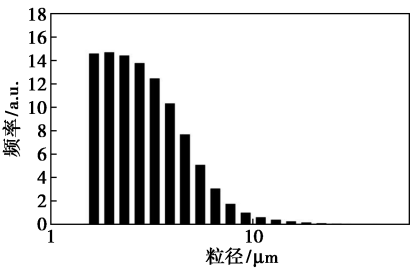


图3 木质纤维素/蒙脱土补强剂的粒度分布

2.2 橡胶复合材料的硫化性能分析

表2为橡胶复合材料的硫化性能,由表可见,随着炭黑含量的降低,木质纤维素/蒙脱土补强剂填充量的增大,橡胶复合材料的最大扭矩、最大扭矩逐渐增大;焦烧时间(T_{10})逐渐减小, T_{90} 先减小再增大。说明木质纤维素/蒙脱土补强剂的加入,对硫化有促进作用,提高了硫化效率,但橡胶加工安全性有所降

低;随着木质纤维素/蒙脱土补强剂逐渐增加,过多的蒙脱土对硫化促进剂有吸附作用,又导致硫化效率的降低,因此使 T_{90} 先减小再增大。木质纤维素/蒙脱土补强剂中的木质纤维素、蒙脱土与橡胶分子相互作用,限制了橡胶分子链的运动,从而使橡胶黏度上升,因此最大扭矩上升。在橡胶硫化过程中,蒙脱土和木质纤维素起到了物理交联点的作用,因而橡胶的最大扭矩增加。

表2 橡胶复合材料的硫化性能

配方编号	最大扭矩/ (N·m ⁻¹)	最大扭矩/ (N·m ⁻¹)	T_{10} /min	T_{90} /min
1#	1.244	0.131	6.43	9.36
2#	1.313	0.218	2.40	5.54
3#	1.385	0.267	2.31	5.51
4#	1.437	0.306	2.19	7.33
5#	1.487	0.327	2.10	7.34

2.3 橡胶复合材料的力学性能研究

表3为橡胶复合材料的力学性能,由表可见,在增强材料保持50份不变的情况下,炭黑逐渐被木质纤维素/蒙脱土补强剂所取代,橡胶复合材料的拉伸强度、邵氏A硬度先上升后下降,而断裂伸长率逐渐上升;当木质纤维素/蒙脱土补强剂为10份、炭黑为40份时,橡胶复合材料的综合力学性能最优,拉伸强度为24.06MPa,断裂伸长率为718.2%,邵氏A硬度为75.6°。这是因为,当木质纤维素/蒙脱土补强剂填充量较小时,在橡胶基体中能均匀分散,减少了炭黑团聚出现的概率,能与炭黑起到较好的协同增强效应,橡胶复合材料的力学性能逐渐上升;而当木质纤维素/蒙脱土补强剂填充量较多时,在橡胶基体中分散不均,容易产生团聚,导致橡胶复合材料力学性能下降。

表3 橡胶复合材料的力学性能

配方	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	邵氏A硬度/°
1#	19.55	508.5	73.0
2#	21.26	630.6	75.0
3#	24.06	718.2	75.6
4#	23.80	735.4	74.1
5#	20.75	756.9	72.3

2.4 橡胶复合材料的 V_r 研究

图4为不同配方对橡胶复合材料 V_r 的影响,由

图可见,随着木质纤维素/蒙脱土橡胶补强剂填充量的增加,炭黑填充量的减少,橡胶复合材料的 V_r 逐渐降低,但力学性能呈先增加后下降的趋势。这是因为天然橡胶/丁苯橡胶在混炼过程中,炭黑容易与天然橡胶/丁苯橡胶生成结合橡胶^[13],且这部分结合橡胶不能被其他溶剂所溶解,当炭黑填充量 50 份时,生成的结合橡胶量也最多,因此橡胶复合材料的 V_r 最大。当炭黑逐渐减少时,生成的结合橡胶量逐渐降低,虽然添加的木质纤维素/蒙脱土补强剂可以与橡胶分子产生物理吸附,但这些物理吸附被溶剂所破坏,所以橡胶复合材料的 V_r 逐渐降低。与此同时,橡胶复合材料的力学性能先上升后下降(表 3),主要原因在于,随着木质纤维素/蒙脱土补强剂填充量的增加,结合橡胶的量会减少,但木质纤维素、蒙脱土表面上的活性点可以对橡胶分子产生物理吸附作用^[14],当橡胶分子链受到外力作用时,其在木质纤维素、蒙脱土表面滑动,会消耗大部分外力,所以力学性能会上升;当木质纤维素/蒙脱土补强剂填充量多时,其在橡胶基体中分散性变差,导致其力学性能下降。

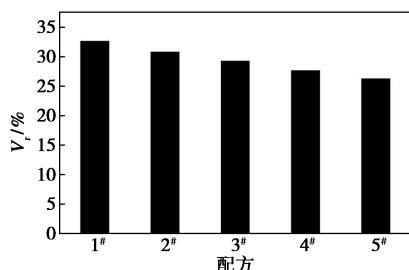


图 4 配比对橡胶复合材料 V_r 的影响

2.5 橡胶复合材料的表面形貌观察

图 5 为橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图,从图 5(a)可以看出,未加入木质纤维素/蒙脱土补强剂时,橡胶复合材料的断面比较粗糙,且炭黑分布不均,有部分裸露在表面;由图 5(b)、(c)可以看出,当木质纤维素/蒙脱土补强剂对炭黑替代量不超过 15 份时,炭黑和木质纤维素/蒙脱土补强剂可以较好地分散在橡胶基体中,拉伸断面粗糙,没有大的孔洞出现,表明增强材料与橡胶间的相互作用力较好,这从橡胶复合材料的力学性能上也可体现出来;从图 5(d)可以看出,当木质纤维素/蒙脱土补强剂对炭黑过量替代后,木质纤维素/蒙脱土补强剂在橡胶基体中容易团聚,分散不均,橡胶复合材料拉伸断面上有部分木质纤维素/蒙脱土露出,且有部分孔洞出现,与炭黑的协同增强效果减弱,导致橡胶复合材料的力学性能下降,这也符合其力学性能的变化趋势。

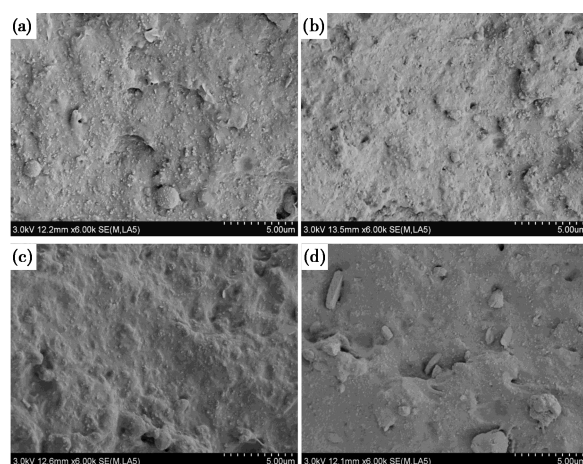


图 5 橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图
[(a)1#;(b)2#;(c)4#;(d)5#]

2.6 橡胶复合材料的加工性能研究

图 6 是不同木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑配比的橡胶复合材料的储能模量(G')与频率的关系曲线,由图可见,随着炭黑含量的减少、木质纤维素/蒙脱土补强剂含量的增加,橡胶复合材料的 G' 逐渐减少;随着频率的增加,橡胶复合材料的 G' 先上升后缓慢下降。其原因可能是,炭黑未被替代时,炭黑添加量大,容易形成炭黑填料网络,填料网络的结合强度大,所以 1# 的 G' 最大;当炭黑逐渐被木质纤维素/蒙脱土补强剂所替代,炭黑量逐渐减少,炭黑形成的填料网络也逐渐减少,而木质纤维素/蒙脱土补强剂所形成的网络不能弥补炭黑网络的减少,导致橡胶复合材料的 G' 逐渐下降。当频率逐渐增加时,有利于填料网络的生成,所以橡胶复合材料的 G' 逐渐上升;但当频率超过临界值时,过大的频率会破坏填料网络,导致橡胶复合材料的 G' 缓慢下降。

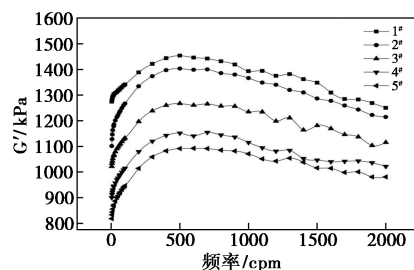


图 6 频率对橡胶复合材料 G' 的影响

图 7 是不同木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑配比的橡胶复合材料的 G' 与温度的关系曲线,由图可见,当温度在 60~100℃ 时, G' 大体上是逐渐下降的;当温度在 100~180℃ 时, G' 逐渐上升,但上升幅度缓慢;当温度超过 180℃ 时, G' 快速下降。其原因

可能是,在 60~100℃时,除了 1[#] 样品外,随着温度的升高,其余配方的填料网络容易受到破坏,导致 G' 小幅度下降;在 100~180℃时,橡胶硫化过程中剩余的交联助剂会促进橡胶的进一步硫化,此时交联反应占主导,但随着温度的逐渐升高,交联反应的优势会逐渐减小,导致 G' 增加缓慢;当温度超过 180℃时,橡胶分子链和交联键的断裂占主导,因而导致橡胶复合材料的 G' 快速下降。

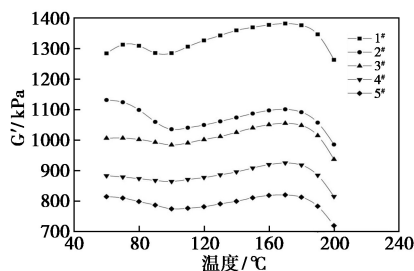


图 7 温度对橡胶复合材料 G' 的影响

图 8 是不同木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑配比的橡胶复合材料的 G' 与应变的关系曲线,由图可见,随着应变的增加,橡胶复合材料的 G' 非线性下降,符合 Payne 效应^[15-18]。应变增大使得各配方的填料网络遭到破坏,导致 G' 下降;当应变超过一定值后,填料网络基本完全被破坏,因此 G' 下降幅度变缓。由于增强材料都是 50 份,1[#] 样品中炭黑形成的填料网络的数量和强度都高于其他样品,所以 1[#] 样品的 G' 最大;虽然木质纤维素/蒙脱土补强剂的加入,削弱了炭黑形成的填料网络数量和强度,但增强材料和并用胶的相互作用增加,所以橡胶复合材料的力学性能仍然较高,不影响其使用性能。

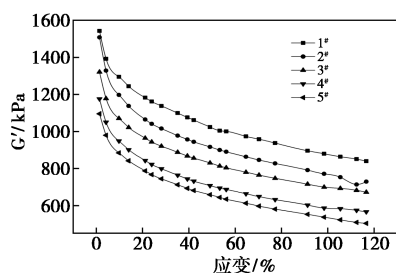


图 8 应变对橡胶复合材料 G' 的影响

3 结论

以木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑复配,补强天然橡胶/丁苯橡胶,当木质纤维素/蒙脱土补强剂与炭黑配比为 10:40 时,天然橡胶/丁苯橡胶综合力学性能突出。SEM 图片显示,木质纤维素/蒙脱土补强剂适量替代时,其在天然橡胶/丁苯橡胶基体中

分散均匀,与橡胶基体相互作用较好。橡胶加工性能测试表明,随着应变的增加, G' 非线性下降,符合 Payne 效应。木质纤维素/蒙脱土补强剂制备工艺简单,但替代炭黑量有限,今后需要从混炼工艺、相容剂、补强剂改性等方面入手,尽可能提高替代量。

参考文献

- [1] Nabil H, Ismail H, Azura A R. Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends[J]. Polymer Testing, 2013(32): 385-393.
- [2] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler[J]. Polymer Testing, 2007(26): 369-377.
- [3] Gu J, Chen W J, Lin L, et al. Effect of nanocrystalline cellulose on the curing characteristics and aging resistance properties of carbon black reinforced natural rubber[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(10): 1382-1393.
- [4] Zhao G Z, Shi L Y, Zhang D S, et al. Synergistic effect of nanobarite and carbon black fillers in natural rubber matrix[J]. Materials and Design, 2012(35): 847-853.
- [5] 王莹春, 曾超敏, 鹿现哲, 等. 催化剂在木质纤维素液化中应用的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 174-179.
- [6] 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.
- [7] 彭志远, 谌凡更. 木质纤维素基高分子材料的研究进展[J]. 高分子材料与科学, 2009, 25(8): 167-170.
- [8] 丁国新. 一种改性木质纤维素/天然橡胶复合材料及其制备方法: 中国, 201410023181.X[P]. 2015-09-30.
- [9] 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]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 219-221.
- [10] 丁国新. 一种木质纤维素/蒙脱土橡胶补强剂的制备方法及橡胶的补强方法: 中国, 201410172402.X[P]. 2016-04-27.
- [11] 王杰, 周洪福, 张建春. 预处理对汉麻杆芯粉填充天然橡胶/丁苯橡胶性能的影响[J]. 中国塑料, 2017, 31(3): 40-45.
- [12] 战艳虎, 伍金奎, 闫宁, 等. 超声分散制备天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑/碳纳米管纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(1): 130-134.
- [13] 孟春财, 陈建, 张敬雨, 等. 炭黑对橡胶增强机理的研究现状[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(2): 158-161.
- [14] 刘丽, 张如良, 刘辉, 等. 炭黑/蒙脱土并用对 HNBR 复合材料性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(2): 100-107.
- [15] 刘涛, 陈亚薇, 刘东, 等. 填充橡胶的 Payne 效应[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36(6): 76-81.
- [16] 曲明, 傅国娟, 史新研. 炭黑 N660 用量对溴化丁基橡胶动态力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(1): 69-73.
- [17] 罗明超, 廖小雪, 廖双泉, 等. 微波处理和溶胶-凝胶法共同改性废胶粉及其与天然橡胶复合材料性能的研究[J]. 高分子学报, 2013(7): 896-902.
- [18] 张林, 左孔成, 朱旻昊, 等. 片状石墨粉/受阻酚小分子-丁腈橡胶共混物动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1480-1486.