

文章编号: 1673-9469 (2017) 01-0088-04

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2017.01.019

高岭土/SBR乳液共混纳米复合材料硫化延迟问题的改善

杨永杰¹, 丁述理², 张士龙¹, 秦召¹, 刘钦甫¹

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 河北工程大学地球科学与工程学院, 河北邯郸 056038)

摘要: 通过乳液共混改性制备的高岭土/SBR纳米复合材料具有优异的分散性, 即使添加 50 Phr 高岭土也无团聚现象, 但存在硫化起点延后, 正硫化时间大幅延长的问题。通过 FTIR 红外分析, 高岭土表面的羟基有较强的吸附作用, 能吸附空气中的水份和带不成对电子物质。采用螯合剂 TEA 和醇类物质 PEG600 对高岭土表面进行包覆, 能有效地缩短复合材料的硫化时间。

关键词: 高岭土; 乳液共混; 硫化延迟; TEA; PEG600; 吸附

中国分类号: TB383

文献标识码: A

Curing latency improment for latex compounding preparation of kaolin/SBR nanocomposite

YANG Yongjie¹, DING Shuli², ZHANG Shilong¹, QIN Zhao¹, LIU Qinfu¹

(1.College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083China;
2.School of Earth Science and Techonlogy, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038,China)

Abstract:The modified kaolin clay/SBRnanocomposite prepared through the latex compounding method has excellent dispersibility, which doesn't exist reunion phenomenon even if 50Phr kaolin wasadded. The problems arethe delay of curing starting pointandsignificantly prolonged of curing time. Through infrared (FTIR) analysis, it was found that the hydroxyl on the surface of the kaolinite has strong adsorption ability, which can absorb the moisture in the air andparticleswith unpaired electron.It can effectively shorten the curing time of the composite material by using the chelating agent TEA and alcohols PEG600 to coat the kaolin surface.

Key words: kaolinite; latex compounding method(LCM); sulfide delay; TEA; PEG600; adsorption

随着橡胶工业的发展,人们开始转向粘土这一更为环保、廉价的填料,以替代炭黑、白炭黑等昂贵且对环境有害的传统填料。近年来很多科研工作者将工作重点转向研究粘土/橡胶纳米复合材料中来^[1-4],但传统的机械共混法制备橡胶-粘土复合材料存在车间填料飞扬,不易吃料,混合不均匀等问题。一些研究人员将粘土颗粒预分散制成纳米级的悬浮液,并与橡胶乳液共混后凝聚共沉能制出分散性好的纳米复合材料^[5]。与机械干法共混相比,乳液共混除了解决粉尘飞扬、吃粉困难等问题外,还具有

节能、高效、分散均匀等诸多优点^[6-7]。

由于硅酸盐粘土矿物存在活性羟基基团,易在橡胶混炼过程中和带有不成对电子的促进剂发生吸附,导致促进剂无法有效地发挥作用,造成复合材料的硫化延迟现象。于是本文采用乳液共混法,研究了表面改性对高岭土/SBR复合材料性能的影响,分别采用螯合剂三乙醇胺和醇类物质 PEG600 对高岭土表面羟基进行包覆,探讨了这两种物质对橡胶复合材料硫化性能和力学性能的影响。

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41672150, 41072031); 河北省自然科学基金资助项目(D2017402150)

作者简介: 杨永杰(1991-),男,河南长葛人,硕士研究生,研究方向为非金属矿开发利用。

1 实验部分

1.1 原材料

高岭土,由枣庄三兴高新材料有限公司提供;丁苯橡胶胶乳 SBR-1502 由山东高氏科工贸有限公司提供,干胶含量为 22.7%;分散剂,实验室自制;H₂SO₄、三乙醇胺(TEA)、聚乙二醇 600(PEG600)、氧化锌、硬脂酸、硫磺、促进剂 NS 均为市售。

1.2 高岭土 /SBR 共絮凝

制备高岭土固含量为 20%wt 的浆液,添加一定量的分散剂,用搅拌机在 2 000 r/min 下搅拌 1 h。然后取一定量胶乳与高岭土浆液按照干胶与高岭土 100:50,混合搅拌 1 h,添加 PH~1 的稀硫酸絮凝,直至固形物不再产生。将固形物洗至中性,置于 80℃烘箱中干燥至重量不再发生变化。

1.3 橡胶混炼胶

将固形物置于开炼机(XK-160,无锡市第一橡胶机械设备厂)上塑炼,依次加入 TEA、PEG600、促进剂 NS、氧化锌、硬脂酸、硫磺等药剂,调整辊距至 0.5 mm 薄通,打 3 次三角包后再次薄通 5 遍后出片,停放 24 h。实验配方如表 1:

1.4 高岭土 / 橡胶混炼胶的硫化和试片的制备

将混炼均匀的胶料放入模具,在平板硫化机(QLB-25,无锡第一橡胶机械设备厂)上模压硫化成型,硫化工艺为 150℃ × 10 MPa × t90,停放后冲裁成哑铃状试片。

1.5 样品表征:

1.5.1 红外测试

采用美国 Thermofisher 公司的 Nicolet6700 型

Fourier 变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)光谱仪,扫描范围为 4 000~600 cm⁻¹。

1.5.2 硫化特性

按照国标 GB-T 16584-1996,采用高铁 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,硫化温度 150℃进行测试,表征复合材料的硫化特性。

1.5.3 力学性能

根据国标 GB-T 528-1998 和国标 GB-T 529-1999,采用高铁 GT-A1-7000GD 高低温拉力试验机对高岭土 /SBR 纳米复合材料进行硫化胶的拉伸强度、100% 定伸强度、300% 定伸强度、断裂伸长率和撕裂强度进行测定。按照国标 GB-T 531-1999 测定邵尔 A 硬度。

1.5.4 电镜分析

采用日立场发射扫描电镜(SEM)S4800,对硫化胶的拉伸断面进行扫描,观察高岭土在橡胶中的分散及界面结合状态,观察前拉伸断面喷金,加速电压 3.0 kV。

2 结果和讨论

2.1 高岭石表面基团红外光谱分析

图 1 为高岭土 /SBR 共絮凝复合物的傅里叶红外光谱图,从图上可以看出,K 主要分为 3 700 ~ 3 600、1 200 ~ 1 000、800 ~ 700 cm⁻¹ 等吸收段。其中波数为 3 653、3 694 cm⁻¹ 峰是高岭石八面体配位的外部羟基的吸收峰,3 620 cm⁻¹ 峰是高岭石结构单元层四面体片与八面体片结合面上羟基振动引起的吸收峰,是内部羟基吸收峰。在分别添加 5 PhrPEG600 和 2 PhrTEA 后,P1 和 T1 图谱中 3 653 cm⁻¹ 峰都不同程度的变弱,甚至消失,这说明 PEG600 和 TEA 部分被高岭石八面体配位的外部羟基的吸收峰所吸附。

表 1 实验配方
Tab.1 Experimental recipe

成分	份数 /Phr					
SBR1502 高岭土母炼胶(干胶 100/ 高岭土 50)	150	150	150	150	150	150
硫磺	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂 NS	1	2	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
TEA			2	5		
PEG600					5	10
编号	K	C1	T1	T2	P1	P2

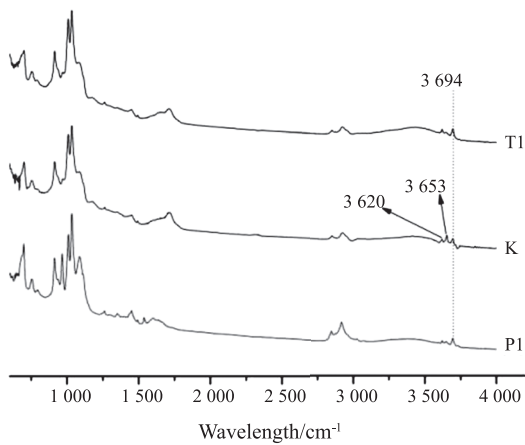


图 1 高岭土 /SBR 共絮凝复合物 IR 谱
Fig.1 IR spectrum of kaolin / SBR co-flocculation complex

2.2 胶料的硫化特性

表 2 为胶料的硫化数据，从表中可以看出，基础配方中加入 1 Phr 促进剂 NS 的复合材料硫化起点明显延迟，K 的正硫化时间 t_{90} 为 48.68 min，硫化速率极慢。因此尝试加大促进剂用量改善硫化性能，加入 2 Phr 促进剂 NS 后，C1 与 K 相比 t_{90} 缩短了 57%，对比 K 和 C1，猜测是高岭石表面羟基吸附促

进剂导致硫化速率减慢。由于促进剂 NS 带有不成对电子物质，易被高岭石外部的羟基吸附，硫化过程就会变缓，降低硫化效率。反应如图 2。

因此尝试使用醇胺和聚乙二醇对高岭石表面改性以减轻其表面对促进剂的吸附，当加入 2 PhrTEA 后，焦烧时间 t_{10} 和正硫化时间 t_{90} 都相应的缩短，这是因为其分子中的未共用电子对的氮原子具有一定的活性，可以与高岭石表面的铝羟基反应，进而减弱高岭土表面羟基对促进剂的吸附。当加入 5 Phr TEA 后 T2 与 K 相比 t_{90} 缩短 51%，但表征交联密度的 (MH-ML) 与 K 相比存在一定程度的减小，这是因为过量的 TEA 与高岭土表面羟基吸附过程中置换出的 H^+ 不利于橡胶大分子交联，使交联密度降低，如图 3。

当加入 5 PhrPEG600 后，P1 的硫化起点大幅提前，与 K 相比 P1 的正硫化时间 t_{90} 缩短至 8.57 min，这说明 PEG600 对高岭土表面的羟基基团进行了包覆，抑制其对促进剂的吸附。当 PEG600 添加份数达到 10 Phr 时，P2 与 P1 相比正硫化时间延长，这是因为过量的 PEG600 对高岭土表面的羟基吸附达到饱和，过量的 PEG 与促进剂部分发生吸附导致硫化时

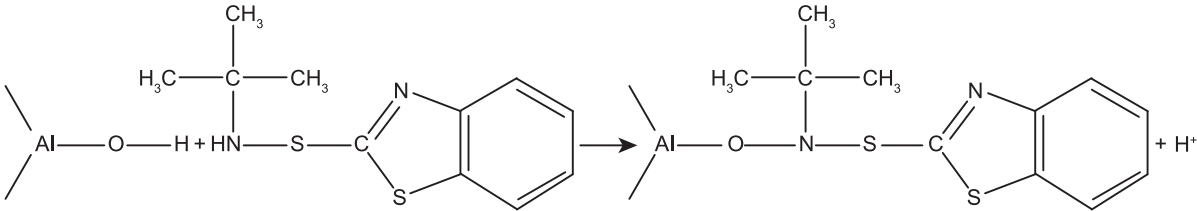


图 2 高岭土表面羟基吸附促进剂
Fig.2 Kaolin surface hydroxyl adsorption promoter

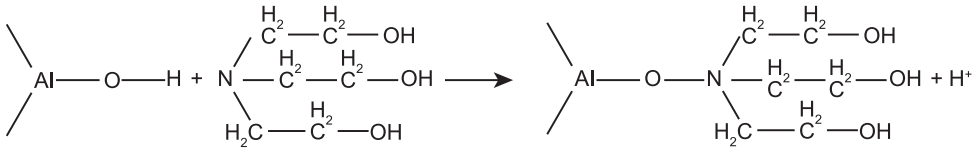


图 3 高岭土表面羟基吸附三乙醇胺
Fig.3 kaolin surface hydroxyl adsorption of TEA

表 2 高岭土 / 丁苯橡胶复合材料的硫化性能

Tab.2 Curing properties of kaolin / styrene-butadiene rubber composites					
编号	ML/(dN · m)	MH/(dN · m)	tc10/min	tc90/min	(MH-ML)/(dN · m)
K	0.63	3.52	14.45	48.68	2.89
C1	0.68	4.56	3.15	21	3.88
T1	0.61	3.71	13.53	43.80	3.1
T2	0.77	2.7	11.58	23.83	1.93
P1	0.54	3.67	1.60	8.57	3.13
P2	0.72	3.7	3.3	10.37	2.98

表 3 力学性能数据
Tab.3 Mechanical performance data

编号	硬度 /HA	撕裂强度 /(KN·m ⁻¹)	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	100% 定伸应力 /MPa	300% 定伸应力 /MPa
K	48	26.46	6.09	951.30	1.25	3.03
C1	56	28.52	7.61	889.62	1.52	3.72
T1	52	26.79	9.02	847.69	1.21	2.31
T2	54	25.26	6.39	779.00	1.18	2.20
P1	50	25.78	9.85	824.34	1.25	2.29
P2	48	23.95	6.49	735.50	1.08	1.61

间与 P1 相比有所延迟。由于采用 TEA 和聚乙二醇改性后仍然采用 1 Phr 促进剂,硫化速率有明显改善,因此醇胺和聚乙二醇的加入可以缩短高岭土-丁苯橡胶复合材料的硫化时间,其中 PEG600 与 TEA 相比硫化效率更高,而 PEG600 添加 5 Phr 效果较好。

2.3 胶料的力学性能

从表 3 中可以看出, C1 的拉伸强度较 K 提升了 25%, 并且 100% 和 300% 定伸应力都有相应的提升,说明过量的促进剂能弥补高岭石表面羟基吸附造成交联程度低的问题。当加入 TEA 后, T1 的拉伸强度较 K 提升了 48%, 这是由于三乙醇胺的 N 原子可阻止高岭土表面的羟基对促进剂 NS 的吸附,但随着 TEA 添加份数的增加,置换出的 H⁺ 产生了酸性环境,不利于交联反应的进行。当加入 PEG600 后,聚乙二醇会吸附到高岭石表面,阻止其对促进剂的吸附,当加入 5 PhrPEG600 后, P1 的拉伸强度与 K 相比提高了 62%, 由此可见, PEG600 的加入能有效地阻止高岭土对促进剂的吸附,提升纳米复合材料的机械性能。又由于 PEG600 相当于软化剂,加入过量会在一定程度上降低复合材料的拉伸强度,所以 PEG 添加 5 Phr 效果较好。

2.4 胶料的微观形貌

为了更直观地了解高岭土在丁苯橡胶中的分散情况,分别选取 K 和 P1 拉伸试片的脆断面的微观形貌进行 SEM 观察,见图 4 和图 5。

从图 4、图 5 可以清晰直观地看出,采用乳液共混法制备的高岭石在橡胶中均达到了纳米级的分散,并且分散均匀,没有团聚,PEG600 的加入并没有明显地影响高岭土的分散性。假六方片状的高岭石直径在 1 μm 以下,平均直径在 200 ~ 300 nm。

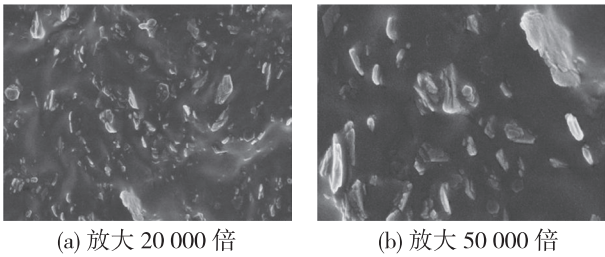


图 4 K 的高岭土/SBR 纳米复合材料的扫描电镜图片
Fig.4 Scanning electron micrographs of K kaolin / SBR nanocomposites

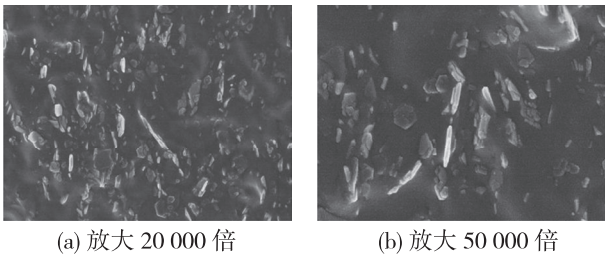


图 5 P1 的高岭土/SBR 纳米复合材料的扫描电镜图片
Fig.5 Scanning electron micrographs of P1 kaolin / SBR nanocomposites

3 结论

- 1) 高岭石表面的羟基有较强的吸附作用,能吸附空气中的水份和带不成对电子物质,当高岭土作为填料添加到橡胶基质中,会造成一定程度的硫化延迟。
 - 2)PEG600 能有效地降低高岭土对促进剂的吸附作用,高岭土/SBR 纳米复合材料中 PEG600 添加 5 Phr,即填料添加量的 10% 时,硫化性能和力学性能较好。
 - 3) 采用乳液共混制备的高岭土/SBR 纳米复合材料中高岭石分散均匀,片与片之间没有团聚,达到了纳米级分散。
- (下转第 106 页)

的振动特性分析提供了可靠的理论依据。

2) 丝杠正中位置变形较大, 为滚珠丝杠副振动的薄弱环节, 在对滚珠丝杠副进行结构设计和优化分析时应该对其采取相应的加强措施, 如改变丝杠的材料及其支撑形式, 提高滚珠丝杠副的刚度, 减小丝杠变形等。

参考文献:

- [1] 李晓, 王科社, 郝大贤, 等. 基于 ADAMS 的滚珠丝杠副动力学建模与仿真[J]. 机床与液压, 2015(13): 142-144.
- [2] 宁怀明, 王彦红. THK 滚珠丝杠基于 ANSYS 的动态分析[J]. 煤炭技术, 2010, 29(7): 18-19.
- [3] 安琦瑜, 冯平法, 郁鼎文. 基于 FEM 的滚珠丝杠进给

系统动态性能分析[J]. 制造技术与机床, 2005(10): 85-88.

- [4] 李凌丰, 刘彩芬. 滚珠丝杠副轴向变形分析[J]. 中国机械工程, 2011(7): 762-766.
- [5] 张洪国. 滚珠丝杠传动副的接触力学模拟与静态特性分析[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [6] 徐光远, 潘国义, 陶卫军, 等. 基于 Pro/E 和 ANSYS Workbench 的滚珠丝杠副造型与有限元分析[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2014(4): 1-5.
- [7] 浦广益. ANSYS Workbench 基础教程与实例详解[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.
- [8] 魏效玲, 尉鹤缤, 刘梦晗, 等. 桥式起重机结构动态特性分析[J]. 煤炭技术, 2016, 35(2): 247-250.

(责任编辑 王利君)

(上接第 91 页)

参考文献:

- [1] ZHANG L, WU Y, WANG Y, et al. Design, preparation, performance, industrialization and application of advanced clay/rubber nanocomposites[C]//Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society. 1155 16TH ST, NW, Washington, DC 20036 USA: Amer Chemical SOC, 2011, 241.
- [2] WU X, WANG Y, LIU J, et al. Improved crack growth resistance and its molecular origin of natural rubber/carbon black by nanodispersed clay[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(5): 1027-1036.
- [3] LIANG Y, CAO W, LI Z, et al. A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay

nanocomposites[J]. polymer testing, 2008, 27(3): 270-276.

- [4] HE Shaojian. Improving the Gas Barrier Property of SBR/Clay Nanocomposite through In Situ Sulfur Modification during Curing Process[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012(108): 48-51.
- [5] 王韶晖, 任文坛, 张勇等. 原位有机改性法制备 EPDM/蒙脱土纳米复合材料的热分解行为及填料-橡胶相互作用[J]. 弹性体, 2005, 15(6): 15-18.
- [6] 刘俊杰. 乳液法制备有机粘土/白炭黑/丁苯橡胶纳米复合材料的微观结构和动态力学性能[J]. 轮胎工业, 2013, 33(10): 613-617.
- [7] 郑骏驰, 叶欣, 韩冬礼, 等. 乳液共混法制备天然橡胶复合材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62(6): 377-382.

(责任编辑 王利君)