文章编号：1673-9469（2017）02-0080-06　　doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2017.02.016

高岭土 / 天然橡胶复合材料的燃烧及热稳定性能

张士龙[1]，刘琬玥[2]，余 力[2]，刘钦甫[2]，丁述理[3]
（1. 中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，北京 100083；2. 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院，北京 100083；3. 河北工程大学 地球科学与工程学院，河北 邯郸 056038）

摘要：采用熔融共混法制备了一系列高岭土 / 天然橡胶（NR）复合材料，分析了改性高岭土（MK）、炭黑（CB）和白炭黑（PS）等不同类型填料对复合材料阻燃和热稳定性能的影响，并对高岭石的增强机理进行了探讨。研究结果表明：改性高岭土填充天然橡胶复合材料（MK/NR）的阻燃性能和热稳定性能得到了显著改善；填充量为 50 份时，MK/NR 热稳定性能与 CB/NR 相当，优于 PS/NR；MK/NR 的阻燃性能与 PS/NR 相当，与 CB/NR 相比略有降低；填充 70 份高岭土时，高岭石颗粒在橡胶基体中形成了明显的卡房式空间分散结构。

关键词：高岭土；天然橡胶；阻燃性能；热稳定性能
中图分类号：TB332　　**文献标识码**：A

Combustion properties and thermal stability of nature rubber composites filled with kaolin

ZHANG Shilong[1]，LIU Wanyue[2]，YU Li[2]，LIU Qinfu[2]，DING Shuli[3]
(1.College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083,China；2.College of Geosciense and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083,China；3.School of Earth Science and Technology， Hebei University of Engineering，Hebei Handan 056038，China)

Abstract: A series of nature rubber (NR) composites with modified kaolinite was prepared by melt bending. The effect of kaolin content on the flame retardancy and thermal stability of NR composites was investigated. The flame retardancy and thermal stability are obviously improved compared with the pure NR. The thermal stability of MK/NR is equivalent to CB/NR and better than PS/NR, and the flame retardancy of MK/NR equivalent to PS/NR and inferior to CB/NR when NR is filled with 50 fraction MK, PS and CB respectively. In the nature rubber matrix when it is filled by kaolin of 70 phr, the mature house-of-cards structure is edmanifest.

Key words: kaolin; nature rubber; flame retardancy; thermal stability

自 1993 年 Kojima Y[1] 等人成功制备了具有良好物理机械性能的尼龙 6- 粘土复合材料以来，粘土因其可观的储量、低廉的价格及天然的纳米尺寸属性，吸引了众多科研工作者的关注。一些学者将粘土进行适当的改性后，填充制备的复合材料表现出优异的力学性能、热稳定性能、阻燃性能等性质 [2-13]。常见的增强复合材料热稳定性及阻燃性能的纳米无机填料包括氢氧化镁、氢氧化铝、白炭黑、天然无机粘土 [12] 等。

本文将改性高岭土与天然橡胶熔融共混，制备了高岭土 / 橡胶复合材料，分别采用氧指数法、TG-DTG 法考察了高岭土的填充量对橡胶复合材料阻燃性能和热稳定性的影响，并与炭黑、白炭黑等传统填料进行了对比。

收稿日期：2017-01-03
基金项目：国家自然科学基金重点项目及面上项目（51034006，41072031）；河北省自然科学基金资助项目（D2017402150）
作者简介：张士龙 (1989-)，男，河南潢川人，博士，主要从事无机非金属矿物深加工、纳米填料、聚合物加工等领域的研究。

1 实验

实验用高岭土产自张家口，是一种风化淋滤型高岭石，具有良好的结晶度。将高岭土沉降分离除去砂石，并添加适量改性剂于 80℃水浴加热湿法球磨改性，离心干燥后所得改性高岭土与天然橡胶熔融共混，经平板模压硫化制得实验所需试样。具体制备方法及实验所用配方见文献 [10]。

燃烧性能测试：根据 GB -10707-1989 标准，采用 XZT-100A 氧指数测定仪对天然橡胶 / 高岭土复合材料的燃烧性能进行测试和表征。

热稳定性测试：采用 Evolution24 热重分析仪对天然橡胶 / 高岭土复合材料进行热稳定性能分析，Ar 气氛，流速为 20 ml/min，升温速率为 10℃ /min，升温范围为室温 ~600℃。

扫描电镜测试：采用日立 S4800 场发射电子扫描显微镜对天然橡胶 / 高岭土复合材料断面进行微观形貌分析，测试电压 3 kV。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

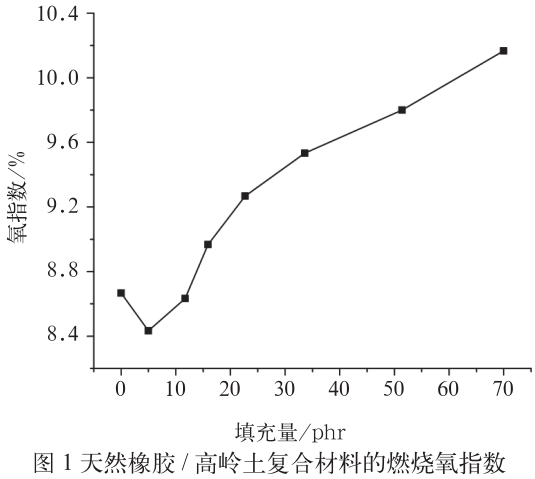


图 1 天然橡胶 / 高岭土复合材料的燃烧氧指数

Fig. 1 Oxygen indexes of kaolin/NR composites

图 1 为填充不同份数高岭土的天然橡胶复合材料的燃烧氧指数。与纯天然橡胶相比，当填充量（5 份、11.7 份）较低时，复合材料的氧指数略有所降低，填充 5 份时为 8.43%；当填充量继续增大时，氧指数呈现逐渐增大的趋势，在填充 70 份时达到最大值 10.17%，比纯天然橡胶的燃烧氧指数（8.67%）增大了 17%。李博 [11] 等人通过研究蒙脱土 / 天然橡胶复合材料的阻燃性能认为，粘土片层会阻隔材料表面的热量向基体内部传导，从而导致热量在聚合物表面富集，导致阻燃性能略有所降低。但随着填充量的增大，粘土片层对大分子产生一定的圈闭保护作用，在燃烧时阻隔了热量的传递，且稀释了可燃物的浓度，从而提高了燃烧氧指数，增大了阻燃性能 [2,8]。

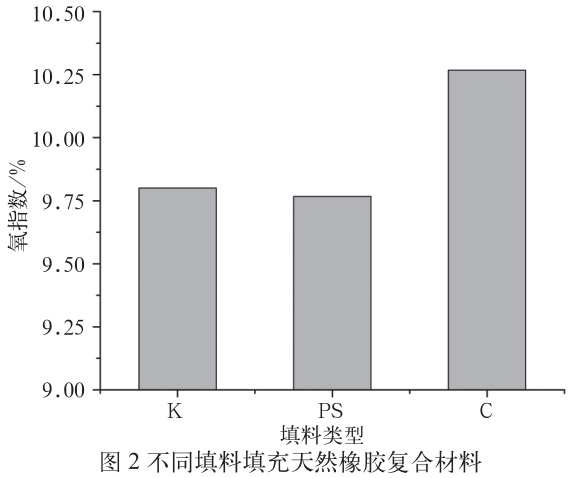


图 2 不同填料填充天然橡胶复合材料的燃烧氧指数（各填充 50 份）

Fig. 2 Oxygen indexes of NR composites based on different fillers (all filled by 50 phr)

图 2 为不同类型填料填充的天然橡胶复合材料的燃烧氧指数。改性高岭土 (MK) 填充的天然橡胶复合材料的燃烧氧指数 (9.80%), 与白炭黑填充的天然橡胶相比差别不大，但略低于炭黑填充的天然橡胶复合材料 (10.27%)。

2.2 热稳定性能

图 3 为填充不同份数高岭土的天然橡胶复合材料的 TG-DTG 曲线图。在高岭土填充量较低时，样品热失重 5% 的温度 T_5 除在填充 11.7 份时达到 331.58℃ 外，均在 321℃附近波动，但整体变化不大。当填充份数超过 50 份时，复合材料的 T_5 明显增大，并在填充 70 份时达到最大值 334.19℃，比纯天然橡胶提高了 25.52℃。样品热失重 50% 的温度 T_{50}，随着高岭土填充量的增大而逐渐提高，并在填充 70 份时达到最大值 427.44℃，比纯天然橡胶提高了 36.54℃。而反应结束时的热损失质量 (M)，也随着高岭土填充量的增大而呈现降低的趋势，填充 70 份时达到最小值 64.13%，比纯天然橡胶降低 47%。

由图 3 中的 DTG 曲线可知，填充高岭土后，复合材料的热分解速率的最大值 R_p，随着填充量的增大而降低，并在填充 70 份时达到最小值，比纯天然橡胶降低了 0.63 倍。而 R_p 出现的温度 T_p，则随高

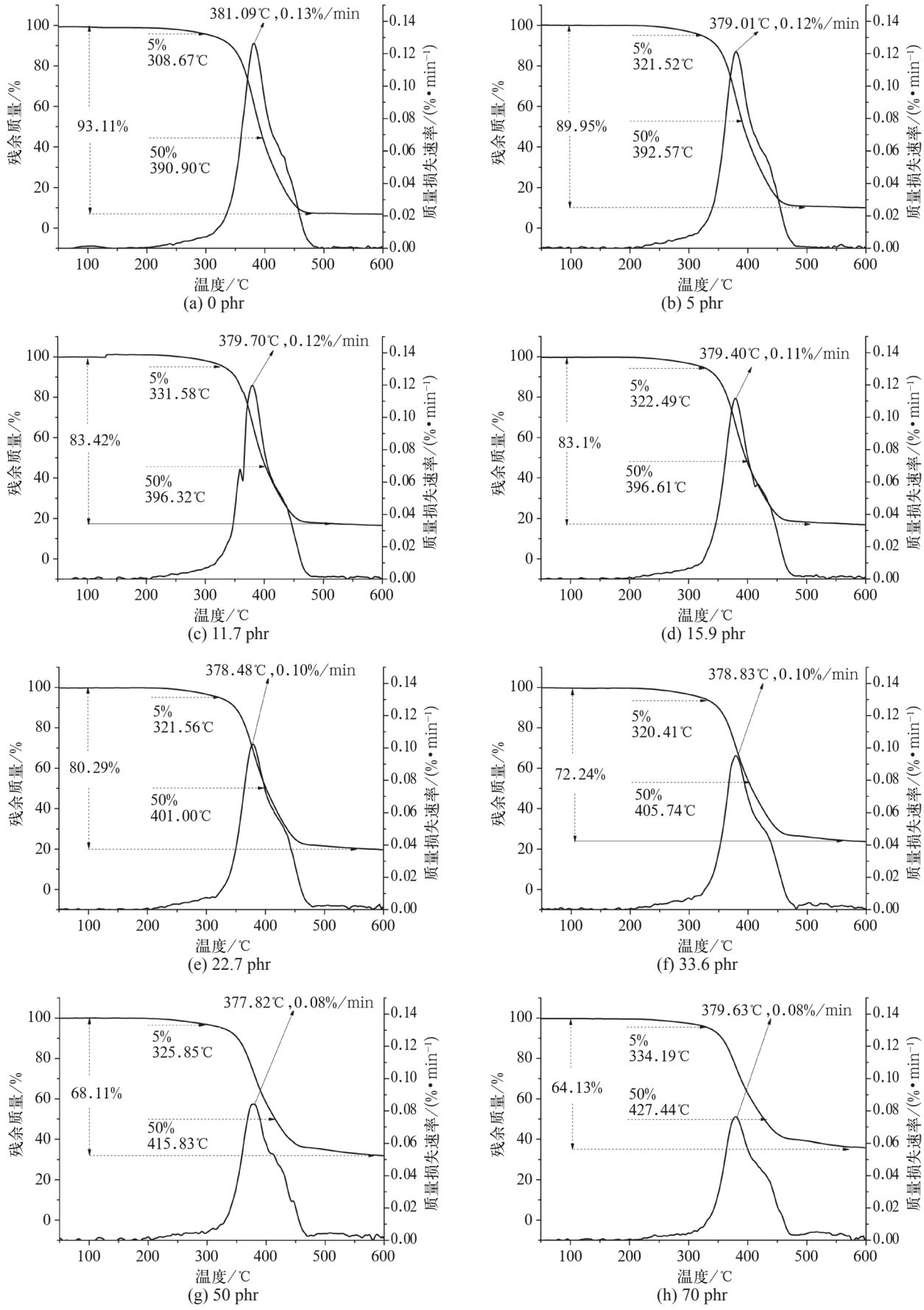
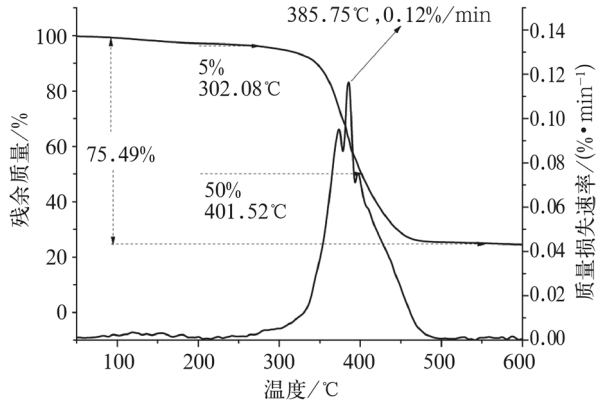


图 3 填充不同分数高岭土的天然橡胶复合材料的 TG-DTG 曲线

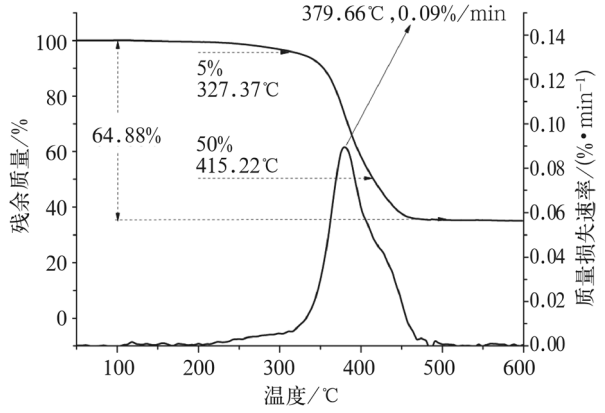
Fig.3 TG-DTG curves of NR composites filled by kaolin

岭土填充量的不同在 379℃附近波动，较纯天然橡胶降低约 2℃。

分析表明，填充高岭土后，高温阶段的热分解得到有效延迟，最大热分解速率降低，材料的热稳定性得到显著提高。张玉德 [14-16] 等人通过高岭石 / 橡胶纳米复合材料的热降解行为，认为片状高岭石通过三个方面提高复合材料的热稳定性：一是降低了橡胶机体的体积分数，稀释了可燃物数量，降低了复合材料的热分解速率；二是阻止热量流动，减小复合材料基体与热流接触，提高了热降解速率峰值的温度 T_p；三是阻止质量流动，抑制了可燃性挥发小分子的逸出，提高了同样温度下的残留质量。在填充 70 份改性高岭土时，天然橡胶的 T_p 回升至 379.63℃，这是由于填充份数过大时，高岭石的分散性下降，导致高岭石对热量、质量流动的阻止效应减弱。但在填充不同份数高岭石的天然橡胶，填充 70 份时复合材料的热失重 5% 和 50% 的温度、热降解结束的残余质量均为最大值，热降解速率峰值为最小值，表明三种作用中，对可燃物的稀释作用为主要作用。



(a) 白炭黑



(b) 炭黑

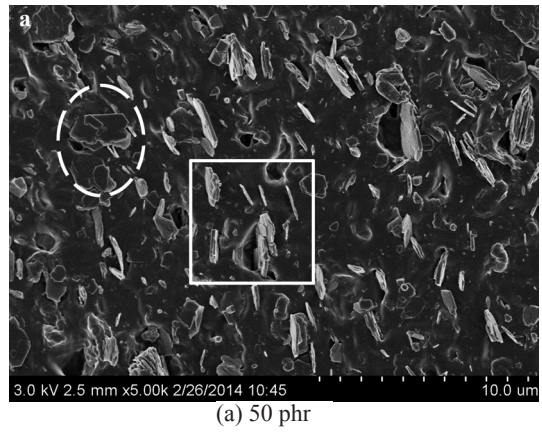
图 4 分别填充白炭黑、炭黑的天然橡胶复合材料的 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curves of NR composites filled with white carbon black and carbon black

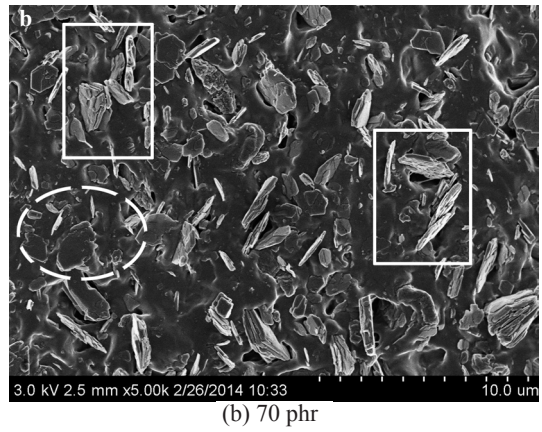
图 4 为填充分别填充 50 份白炭黑及炭黑的天然橡胶复合材料的 TG-DTG 曲线。由 TG 曲线可知，MK/NR 的 T_5 及 T_{50} 较 PS/NR 分别提高了 23.77℃及 14.31℃，与 CB/NR 相当；其反应结束的质量损失较 PS/NR 复合材料降低了 11%，略大于 CB/NR。由 DTG 曲线可知，MK/NR 的 R_p 为三种填料中的最低值，显著降低了材料的热降解速率；白炭黑填充的复合材料的 T_p 为三者中的最大值 385.75℃，与 MK/NR 相比提高了 7.93℃。分析表明，填充 50 份时，MK/NR 的热稳定性与 CB/NR 相当，优于白炭黑填充的天然橡胶复合材料。

2.3 SEM

图 5 为分别填充 50 份和 70 份高岭土的天然橡胶复合材料的断面 SEM 照片。高岭石颗粒在橡胶基体中基本呈现两种排列方式：平行于橡胶断面（如圆圈范围所示）和垂直橡胶断面（如矩形范围所示）。这两种颗粒交错分布，将橡胶基体分割成小区域，由此而形成圈闭效应，在稀释可燃物的同时，有效



(a) 50 phr



(b) 70 phr

图 5 填充不同份数高岭土的天然橡胶复合材料 SEM 照片

Fig.5 SEM of NR composites filled with kaolin

地将热量与橡胶基体隔绝，并阻止了可燃挥发小分子的逸出，从而提高了复合材料的阻燃性能和热稳定性能。当填充份数为 50 份时，垂直颗粒之间平行取向较好。当填充份数为 70 份时，垂直颗粒之间平行取向被破坏，呈现端面与侧面相连接的团聚网络，与平行颗粒相配合，形成立体三维空间的“卡房式空间分割”结构，对复合材料基体的圈闭效应更加明显，高岭石填充橡胶复合材料的热稳定性能和阻燃性能得到进一步提高。

图 6 是分别填充 50 份白炭黑、炭黑的天然橡胶复合材料的断面 SEM 照片。在同样填充 50 份时，白炭黑颗粒团聚形成平均粒径 0.25 μm 的团聚体，这些团聚体彼此互不相连，呈孤岛状独立分布在橡胶基体中，降低了橡胶基体的体积分数，稀释了可燃物数量。而炭黑颗粒团聚成 0.1 μm 的颗粒，这些团聚颗粒彼此相互连接，形成三维的絮状网络结构，并将橡胶基体包裹分割开来，在稀释可燃物数量的同时，亦形成圈闭效应。

橡胶的燃烧是一个自催化循环过程，橡胶大分子在燃烧过程中受热裂解成可燃性小分子，这些小分子燃烧时释放大量热量加剧这一循环过程。填充填料后，高岭石与炭黑形成类似的三维空间分割结构，将橡胶大分子分隔包裹，有效阻止了热量向基体的扩散，同时抑制了可燃性小分子的逸出。在填充 70 份高岭土时，高岭石颗粒在橡胶基体中形成与炭黑类似的三维空间分割结构，因此其氧指数、最大热降解速率 R_p、热失重速率最大值出现的温度 T_p、热分解结束时的残余质量，均与填充 50 份炭黑的天然橡胶材料基本相同。

另外，橡胶与填料良好的界面作用，抑制了界面区域橡胶分子链的热运动，同样有助于提高复合材料的阻燃及热稳定性能 [17-18]。

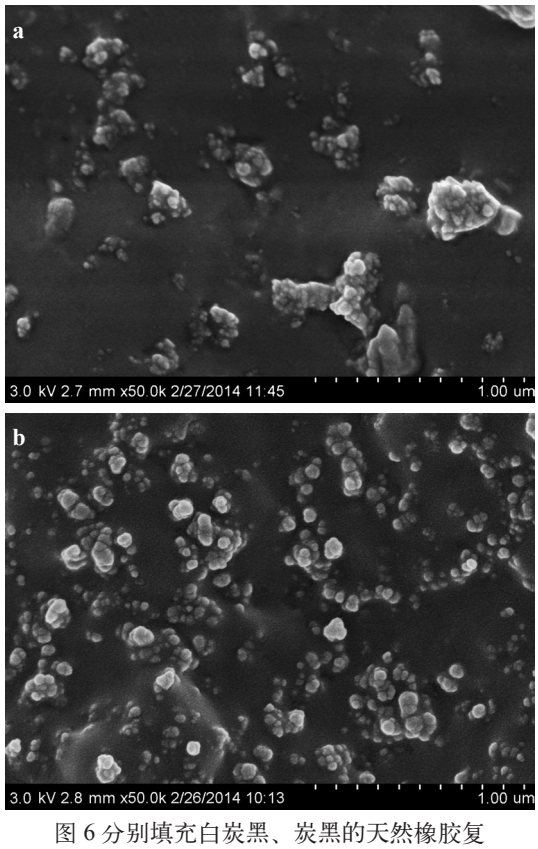


图 6 分别填充白炭黑、炭黑的天然橡胶复合材料的 SEM a- 白炭黑 ;b- 炭黑

Figure 6 SEM of NR composites filled with white carbon black and carbon black: a, white carbon black; b, carbon black

3 结论

1）在填充 70 份高岭土时，MK/NR 复合材料的燃烧氧指数达到最大值 10.17%，比纯天然橡胶的燃烧氧指数增大了 17%。改性高岭土的阻燃效果与白炭黑相当，较炭黑相比略差。

2）橡胶复合材料的热稳定性随着高岭土填充量的增大而增大。MK/NR 的热稳定性与 CB/NR 相当，优于 PS/NR。

3）高岭石颗粒在橡胶基体中的空间网络分散结构随着填充分数的增大而逐渐完备，填充 70 份时具有成熟的卡房式空间分割结构，其阻燃性能和热稳定性能与填充 50 份炭黑的 NR 复合材料基本相同。

参考文献：

[1]KOJIMA Y，USUKI A，KAWASUMI M. Mechanical properties of nylon6-clay hybrid[J]. Journal Materials Research and Technology，1993(8)：1185-1189.

[2]MOHAMED R M. Radiation induced modification of NBR and SBR montmoriillonite nanocomposites[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2013(19)：80-86.

[3]AGIESZKA L，KRZYSZTOF P. Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nano-composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2008，93：677-687.

[4]KILIARIS P，PAPASPYRIDES C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites：An overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science，2010(35)：902-958.

[5]ZHANG Y D，LIU Q F，ZHANG Q，et al. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending[J]. Applied Clay Science，2010，50：255-259.

[6]QURESHIA M. NADEEM，QAMMAR H. Mill processing and properties of rubber–clay nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering C，2010，30：590-596.

[7]ZHANG Q，LIU Q F，ZHANG Y D，et al. Silane-grafted silica-covered kaolinite as filler of styrene butadiene rubber[J]. Applied Clay Science，2012，65-66：134-138.

[8]PAVLIDOU S，PAPASPYRIDES C D. A review on plolymer-layered silicate nanocomposites[J]. Prog Polym Sci，2008，33：1119-1198.

[9]欧阳星，罗远芳，贾德民 . 混炼插层法制备天然橡胶 / 蒙脱土纳米复合材料 [J]. 华南理工大学学报：自然科学版，2006(9)：80-85.

[10]张玉德，张士龙，刘钦甫，等 . 高岭土的湿法球磨改性及其填充橡胶复合材料的力学性能 [J]. 化工新型材料，2012(11)：104-106.

[11]李 博，刘 岚，罗鸿鑫，等 . 有机蒙脱土 / 天然橡胶纳米复合材料的阻燃性能研究 [J]. 高分子学报，2007(5)：456-461.

[12]王明清 . 橡胶的阻燃技术进展 [J]. 橡胶工业，2004(5)：309-312.

[13]夏晶，戈明亮，贾德民 . 硅烷偶联剂对 OMMT/NR 纳米复合材料结构与性能的影响 [J]. 橡胶工业，2008(5)：275-280.

[14]ZHANG Y D，XIANG J J，ZHANG Q，et al. Influence of kaolinite/carbon black hybridization on combustion andthermal decomposition behaviors of NR composites[J]. Thermochimica Acta，2014，516：39-46.

[15]LIU Q F，ZHANG Y D，XU H L. Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica[J]. Applied Clay Science，2008，42：232–237.

[16]ZHANG Y D，LIU Q F，XIANG J J，et al. Thermal stability and decomposition kinetics of styrene-butadiene rubber nanocompositesfilled with different particle sized kaolinites[J]. Applied Clay Science，2014，95：159–166.

[17]黄田富，彭 政，廖双泉，等 . 硅藻土补强 NR 复合材料的性能研究 [J]. 橡胶工业，2011(5)：275-279.

[18]刘钦甫，张玉德，李和平，等 . 纳米高岭土 / 橡胶复合材料的性能研究 [J]. 橡胶工业，2006(9)：525-529.

（责任编辑 王利君）