

# 机械共混法制备剥离型天然橡胶蒙脱土纳米复合材料及其微观结构与力学性能

宋国君<sup>1</sup>, 亓峰<sup>1</sup>, 李培耀<sup>1</sup>, 殷兰兰<sup>2</sup>, 王立<sup>1</sup>

(1. 青岛大学高分子材料研究所, 山东青岛 266071; 2. 莱阳农学院海都学院, 山东莱阳 265200)

**摘要:**采用常规的双辊混炼法制备出了剥离型的天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。利用透射电子显微镜观察复合材料的亚微观形态, 测试了材料的物理性能, 研究了材料的应力-应变变化曲线, 表征了材料的加工流动性变化, 测试结果表明制备出了剥离型纳米复合材料, 低填充量(小于3份)时力学性能大大提高, 应力-应变明显变化, 加工流动性略有不同。

**关键词:**天然橡胶; 有机蒙脱土; 机械共混

中图分类号: TQ332.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0046-03

## Preparation of NR/MMT nanocomposites by direct compounding and its substructure and mechanical property

SONG Guo-jun<sup>1</sup>, QI Feng<sup>1</sup>, LI Pei-yao<sup>1</sup>, YIN Lan-lan<sup>2</sup>, WANG Li<sup>1</sup>

(1. Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Haidu Institute, Laiyang Agricultural College, Laiyang 265200, China)

**Abstract:** Natural rubber (NR)/organoclay exfoliated nanocomposites was prepared by direct two-roll compounding. The nanocomposites substructure was characterized by transmission electron microscopy (TEM), and its mechanical properties and stress-strain curve was studied, and the processability of nanocomposites was characterized by Mooney viscosity testing. The results showed that the organoclay was exfoliated in the NR matrix, and as the filler loading below 3 phr, the mechanical properties of the product improved greatly, and the stress-strain curve changed markedly, with the processability changed a little.

**Key words:** natural rubber; organoclay; mechanical blending

由于蒙脱土特殊的片层结构, 在经过有机改性后与聚合物进行了纳米尺度上的复合, 具有优异的力学、热学、阻燃、高阻隔性能<sup>[1-3]</sup>, 研究者已在尼龙<sup>[4]</sup>、聚丙烯<sup>[5-7]</sup>、聚乙烯<sup>[8]</sup>等聚合物的研究中取得一些成果。对于橡胶/蒙脱土纳米复合材料的研究一直是该方向的重要领域, 由于橡胶黏度不同, 需要采用不同方法进行研究, 如机械共混法、熔融混炼法、熔融挤出法分别在丁苯橡胶<sup>[9]</sup>、乙丙橡胶<sup>[10]</sup>、丁腈橡胶<sup>[11-12]</sup>等材料上得到了优良的性能。天然橡胶由于自补强性能好, 常规炭黑等补强剂补强效果差, 而且存在颜色单一的缺点, 因此研究新型的补强剂, 使其具有更高的性能, 也是该研究的热点, 但最新的研究结果只是制备出了插层型纳米复合材料<sup>[13-14]</sup>, 而有些文献研究报道其补强效果较小<sup>[15-16]</sup>。笔者采用实验室自制的有机蒙脱土, 采用常规的双辊混炼法, 制备出了剥离型的天然橡胶/

蒙脱土纳米复合材料, 利用透射电子显微镜(TEM)对材料中有机蒙脱土在天然橡胶中的分散形态进行了观察, 测试了材料的物理性能, 分析了复合材料的应力-应变曲线, 测试了材料的门尼黏度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

天然橡胶(NR), 3号标准胶, 泰国产; 有机蒙脱土(OMMT), 牌号为FMR242-F, 青岛大学高分子材料研究所; 氧化锌、硬脂酸、硫黄、2-硫醇基苯并噻唑(硫化促进剂)等, 均为工业级。

### 1.2 试样制备

将NR 100 g和各种有机蒙脱土(或高耐磨炭黑和碳酸钙)按照质量比100:1、100:2、100:3、100:4、100:5在SK-160B型双辊开炼机(上海机械厂)上依次加入有机土(或高耐磨炭黑)、氧化锌5.0 g、硬脂

收稿日期: 2006-06-12

**作者简介:**宋国君(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料及其复合材料、多相聚合物材料的研究; 李培耀(1977-), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究纳米复合材料、聚合物多相优化微复合材料、聚合物改性等方面, 通讯联系人, 0532-85950691, polymerlyp@163.com。

酸 1.0 g、硫黄 2.5 g 和 2-硫醇基苯并噻唑 1.5 g。硫化在 143℃、25 min、15 MPa 的条件下完成。

### 1.3 表征和性能测试

样品硫化后用环氧树脂包埋固化由超薄切片机进行切片,在透射电镜(TEM)上观察,加速电压为 80 kV。

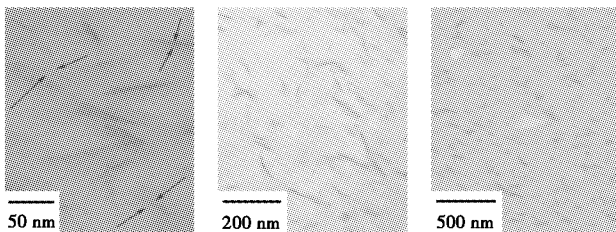
按 GB/T 528—1998、GB/T 530—1981 在 DXLL-50000 型电子拉力试验机(上海市德杰仪器设备有限公司)上测试试样的拉伸性能和撕裂强度,拉伸速度为 500 mm/min。用 XY-1 型橡胶硬度计(上海化工机械四厂)按 GB/T 531—1992 测试邵氏 A 型硬度。按 GB/T 7759—1996 制备出标准样品,按照国标测试材料的压缩永久变形要求测试。

按 GB/T 1232—1992 门尼黏度仪上测定复合材料的门尼黏度,实验时使用大转子,实验条件是 100℃,时间(1+4)min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米复合材料的亚微观形态分析

图 1 为有机蒙脱土与天然橡胶双辊共混后所制得的纳米复合材料 TEM 照片,图中浅色亮区是聚合物基体,而暗色条纹则是分散在天然橡胶基体中的有机蒙脱土片层,可看出蒙脱土片层在橡胶基体中分散均匀,没有大的团聚体存在,蒙脱土片层和基体之间界面模糊,说明两者之间相容性好,界面结合力强。图 1(a)中蒙脱土片层已经完全剥离成单片形式,分散均匀,如图中箭头标记所示分散尺度都在 10 nm 以下,可以确定制备出了剥离型的天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。从图 1(b)和(c)分别在不同的大尺寸宽范围内观察蒙脱土片层的分散情况,显示在大范围内蒙脱土片层分散均匀,没有任何团聚体存在。



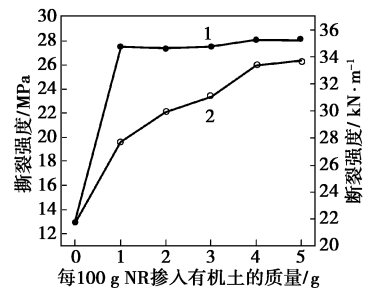
(a)放大 10 万倍 (b)放大 2.5 万倍 (c)放大 1 万倍

图 1 NR/有机蒙脱土纳米复合材料的透射电子显微镜照片

### 2.2 力学性能对比分析

图 2 中则显示了纳米复合材料的断裂强度和撕

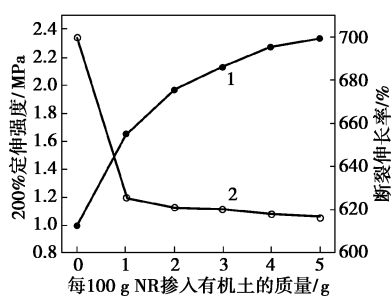
裂强度的变化趋势,可看出随着有机土含量的增加,材料的断裂强度显著提高,在  $m(\text{有机土}):m(\text{NR})$  达到 4:100 时,断裂强度高达 25.98 MPa,与纯胶体系相比提高到了 199.23%,充分显示出了纳米复合材料低含量高补强的优点,之后断裂强度基本不变。断裂强度的提高同样是由于经过有机化改性后有机蒙脱土片层与橡胶基体之间结合力较强,增加了材料在断裂时体系的抗拉伸能力,提高了材料的断裂强度,而在  $m(\text{有机土}):m(\text{NR})$  达到 4:100 以上时,由于强度已经高达 26 MPa,可能已经接近有机蒙脱土与基体之间结合力的极限,因此增加有机土也不能进一步提高材料的断裂强度。而图 2 中显示体系撕裂强度的变化趋势与断裂强度略有不同,随着有机土含量的增加,当  $m(\text{有机土}):m(\text{NR}) = 1:100$  时,撕裂强度高达 34.8 MPa,比纯胶体系提高了 62.1%,但有机土含量继续增加,则撕裂强度基本不变。笔者认为原因可能是在  $m(\text{有机土}):m(\text{NR}) = 1:100$  时,由于蒙脱土片层与橡胶基体间良好的结合力,对于纵向受到的撕裂力的补强明显提高,但此方向上补强效果已经接近极限,加入更多的蒙脱土之后撕裂强度不再提高。



1—断裂强度;2—撕裂强度

图 2 断裂强度与撕裂强度对比曲线

图 3 中纳米复合材料的 200% 定伸强度测试结果表明,有机土的加入大大提高了材料的定伸强度,而且随着有机土含量的增加,定伸强度逐渐提高,当  $m(\text{有机土}):m(\text{NR}) = 5:100$  时,200% 定伸强度达到 2.33 MPa,是未加土样品的 2.3 倍。定伸强度的提高说明有机蒙脱土与天然橡胶基体分子之间的结合力强,拉伸过程中强烈的束缚力牵制了橡胶分子的拉伸。从图 2 中撕裂伸长率的变化曲线中可以看出,有机蒙脱土的加入降低了天然橡胶的断裂伸长率,使其柔顺性略有降低,但随着有机土含量的增加,断裂伸长率变化很小,整体降低幅度较小,主要是由于有机蒙脱土与天然橡胶分子之间的结合力束缚了橡胶分子的随拉伸移动的能力,使伸长率略有降低。



1—200%定伸强度;2—断裂伸长率

图 3 200%定伸强度和断裂伸长率的对比曲线

图 4 是  $m(\text{有机土}):m(\text{NR})$  为 2:100 和 5:100 时纳米复合材料的应力-应变曲线与未加有机土的纯天然橡胶的比较图,可看出加入有机土之后材料的应力-应变曲线发生明显变化,应力随着应变上升速度明显提高,拉伸模量明显提高。与图 3 中材料的 200%定伸强度相对应,纳米复合材料整体的定伸强度都要高于纯天然橡胶,而且有机土含量增加,定伸强度要略有提高,而且图中显示在应力随着应变变化过程中,纳米复合材料的应变在 400%左右时开始迅速提高,而纯胶体系在 500%左右时才出现急剧增加趋势。原因还是由于有机蒙脱土与橡胶基体之间的结合力强,在拉伸过程中强烈地束缚了橡胶基体分子的变形能力,抗拉伸能力大大提高,拉伸模量明显提高,曲线变化趋势中也进一步验证了有机蒙脱土之间存在强大的结合力。

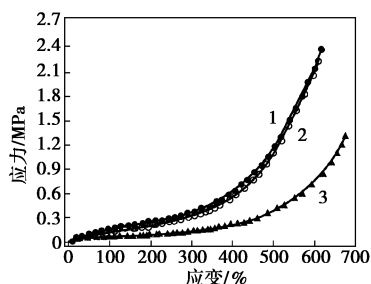
 $m(\text{有机土}):m(\text{NR})$ :1—5:100;2—2:100;3—0(纯 NR)

图 4 不同体系的拉伸应力-应变曲线变化趋势图

### 2.3 材料的加工流动性变化分析

图 5 中通过测试纯胶和不同有机土含量的纳米复合材料的门尼黏度的变化,表征材料的加工性能的变化趋势,从图中可以看出,纳米复合材料的门尼黏度与纯胶体系相比略有提高,并且随着有机土含量的增加,门尼黏度逐渐升高。即加入的有机土对于橡胶的加工流动性略有阻碍,主要是由于分散的有机蒙脱土独特的纳米片层结构以及片层与基体之间结合力的作用下,阻碍了加工过程中橡胶分子的

运动;由于天然橡胶的本体门尼黏度较低,加工流动性好,纳米蒙脱土片层对体系的影响很小。

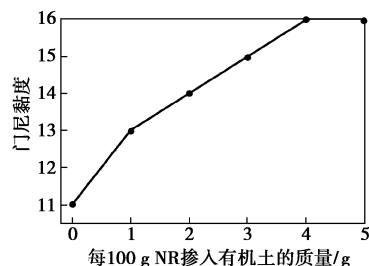


图 5 纳米复合材料的门尼黏度变化曲线

### 参考文献

- [1] Meneghetti P, Qutubuddin S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 442:74-77.
- [2] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11):1539-1641.
- [3] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2000, 28:1-63.
- [4] 宋国君, 殷兰兰, 李培耀. 尼龙 6 共混改性的研究[J]. *塑料*, 2003, 33(6):66-70.
- [5] 王俊霞, 李培耀, 宋国君, 等. 不同工艺制备的 PP/蒙脱土纳米复合材料的性质[J]. *合成树脂及塑料*, 2005, 22(6):49-52.
- [6] 王俊霞, 宋国君, 吕海金, 等. 不同亚微观形态的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. *塑料工业*, 2006, 36(4):44-47.
- [7] 宋国君, 李培耀, 殷兰兰. 熔融挤出插层制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的探讨(I)[J]. *高分子材料科学与工程*. 2006, 26(1):166-169.
- [8] 李培耀, 宋国君, 王立, 等. 聚乙烯(PE)/OMMT 纳米复合材料的结构、形态和性能[J]. *塑料*, 2006, 35(2):1-5.
- [9] 梁中华. 纳米蒙脱土/丁苯橡胶复合材料结构及动态力学性能的研究[J]. *橡塑技术与装备*, 2006, 32:29-33.
- [10] 郑华, 张勇, 彭宗林, 等. 三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. *世界橡胶工业*, 2005(6):10-13.
- [11] 王立, 孙翠华, 李培耀. 插层复合法制备丁腈橡胶/粘土纳米复合材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2004, 32(2):13-15.
- [12] 王立, 宋国君, 王俊霞, 等. 挤出插层法制备 NBR/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. *青岛大学学报:工程技术版*, 2004, 19(1):30-34.
- [13] Varghese S, Karger-Kocsis J, Gatos K G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: Structure-properties relationships[J]. *Polymer*, 2003, 44(14):3977-3983.
- [14] Teh P L, Ishak Z A M, Hashim A S, et al. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(11):2513-2521.
- [15] 汪磊, 周艳, 贾德民. 橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究:不同改性工艺的影响[J]. *弹性体*, 2002, 12(4):20-23.
- [16] 周惠连, 敖宁建, 陈美. 粘土/天然橡胶纳米复合材料制备新方法研究[J]. *热带工业工程*, 2001, 4:9-11. ■