水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

纳米高岭土/橡胶复合材料的性能研究

刘钦甫[1]，张玉德[1]，李和平[2]，吉雷波[1]，张　乾[1]
[1. 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系，北京　100083；2. 北京橡胶工业研究设计院，北京　100039]

摘要：研究纳米高岭土/橡胶(SBR，NR，BR 和 EPDM)复合材料的物理性能和热稳定性能，并用透射电子显微镜、X 射线衍射、红外光谱和热重分析法对高岭土/橡胶复合材料进行分析。结果表明，与白炭黑/橡胶复合材料相比，纳米高岭土/橡胶复合材料回弹性、拉伸性能和热稳定性较好，撕裂强度和定伸应力稍差；高岭土片层厚度为纳米级、分散性良好、片状粒子与橡胶大分子在纳米尺度紧密结合以及纳米高岭土片层在橡胶基体中分离且定向平行排列，是复合材料具有优良物理性能和热稳定性的重要原因。

关键词：纳米高岭土；SBR；NR；BR；EPDM；复合材料；热稳定性
中图分类号：TQ330.38+3；TQ332.1+2；TQ333　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-890X(2006)09-0525-05

纳米粒子/聚合物复合材料是近年来高分子界的研究热点之一。聚合物作为结构材料，强度和韧性是其两个重要的物理性能[1]。纳米粒子由于颗粒尺寸小、比表面积大，有很强的表面效应、尺寸效应和宏观量子隧道效应。纳米粒子与聚合物复合，不仅可以明显提高聚合物的强度、刚性和韧性，还可以增大聚合物的阻隔性、耐热性和抗老化性等功能特性[2]。

随着纳米技术在材料领域的不断拓展以及粘土/聚合物复合材料研究的不断深入，纳米高岭土粒子在聚合物中既可起到增量作用，又能赋予材料新的特性，从而实现纳米高岭土粒子的功能化。

本工作研究纳米高岭土/橡胶复合材料的物理性能以及热稳定性能，并对其影响因素进行分析。

1　实验

1.1　主要原材料

纳米高岭土，高岭土片层径厚比(20～50)：1，平均厚度 20～50 nm，平均直径 300 nm，属于片层厚度小于 100 nm 的二维纳米粉体材料，比表面积为 32 $m^2 \cdot g^{-1}$，松散密度为 0.05～0.10 $g \cdot cm^{-3}$，山东枣庄三兴高新材料有限公司产品；SBR(牌号 1500)和 EPDM(牌号 4045)，中国石油吉林石化分公司产品；NR，3# 烟胶片，海南天然橡胶集团产品；BR，牌号 9000，中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品；白炭黑，牌号 36-5，吉林省通化市双龙化工有限公司产品。

1.2　试验配方

(1)SBR 体系：SBR　100，纳米高岭土(或白炭黑)　50，氧化锌　3，硬脂酸　1，硫黄　1.75，促进剂 NS　1。

(2)NR 体系：NR　100，纳米高岭土(或白炭黑)　45，氧化锌　5，硬脂酸　4，防老剂 D　1.5，硫黄　3，促进剂 M　1。

(3)BR 体系：BR　100，纳米高岭土(或白炭黑)　60，氧化锌　3，硬脂酸　2，环烷油　1.5，硫黄　2，促进剂 NS　1。

(4)EPDM 体系：EPDM　100，纳米高岭土(或白炭黑)　60，氧化锌　5，硬脂酸　1，硫黄　2，促进剂 M　0.8，促进剂 TMTD　2。

1.3　试样制备

胶料在 Φ160 mm×320 mm 开炼机上混炼，混炼工艺为：生胶→小料(促进剂、活性剂)→补强剂→软化剂→硫黄→薄通数次后均匀下片，混炼时间为 12～15 min。采用 C2000E 型无转子硫化仪测定正硫化时间，在 400 mm×400 mm QLB 型

基金项目：教育部 2000 年"高校优秀青年教师教学科研奖励计划"基金资助项目

作者简介：刘钦甫(1964-)，男，河南长葛人，中国矿业大学(北京)教授，博士，主要从事纳米粘土材料的研究。

www.chinacitywater.org 中国城镇水网

25 t 硫化机上模压成型，硫化条件为 153 ℃/10 MPa×t_{90}。

1.4 测试分析

(1)物理性能

各项物理性能均按相应国家标准测定。

(2)透射电子显微镜(TEM)分析

采用日本 JEOL 公司生产的 Jem200cx 型 TEM 观察高岭土片层在橡胶基体中的分散程度和分散尺寸，晶格分辨率为 0.204 nm，点分辨率为 0.45 nm，扫描附件型号规格为 H-8010，冷冻超薄切片。

(3)X 射线衍射(XRD)分析

采用日本理学株式会社生产的 D/Max-Rc 型 X 射线衍射分析仪测试高岭土在橡胶复合材料中特征衍射峰的变化。

(4)傅立叶转换红外光谱(FTIR)分析

采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR750 型傅立叶转换红外光谱仪测定 FTIR 谱，考察纳米高岭土与橡胶分子间相互作用的强弱程度和官能团之间的作用方式。

(5)热重(TG)分析

采用美国杜邦公司生产的 Dupont 1090B 型热重分析仪测定 TG 曲线，考察复合材料的热稳定性。测试条件：氮气气氛，非等温加热，加热速度 10 ℃·min^{-1}，加热温度范围 25～800 ℃。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

纳米高岭土/橡胶复合材料的物理性能及其与白炭黑/橡胶复合材料的对比如表 1 所示。

表 1 几种橡胶复合材料的物理性能

复合材料	300%定伸应力/MPa	500%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	回弹值/%	撕裂强度/(kN·m^{-1})
SBR 体系						
纳米高岭土	2.63	3.57	16.35	767	49	30
白炭黑	4.23	8.45	17.62	740	41	47
NR 体系						
纳米高岭土	7.07	17.74	26.85	622	57	43
白炭黑	6.31	13.72	16.78	561	46	35
BR 体系						
纳米高岭土	1.45	2.04	7.48	796	58	19
白炭黑	—	—	5.75	261	48	36
EPDM 体系						
纳米高岭土	4.87	11.32	17.19	566	49	35
白炭黑	8.80	—	13.34	446	52	59

从表 1 可以看出，与白炭黑/SBR 复合材料相比，纳米高岭土/SBR 复合材料的拉伸强度相差不大，纳米高岭土与 NR，BR 和 EPDM 复合材料的拉伸强度有较大提高；纳米高岭土/橡胶复合材料的拉断伸长率和回弹值大多明显提高；定伸应力和撕裂强度总体降低。补强剂本身的结构和形状可能是造成复合材料性能差别的主要原因。纳米高岭土晶体呈薄片状，具有柔性，因此复合材料具有良好的回弹性；其片层边缘端面在二维方向上可以与橡胶大分子紧密结合，因此复合材料具有良好的拉伸性能；在层面位置，高岭土片层平面直径达几百纳米，与橡胶大分子结合力较弱，因而复合材料撕裂强度较差，而白炭黑基本粒子形状为球形，在各个方向均可以与橡胶大分子在纳米尺度结合，因而复合材料撕裂强度较大。

复合材料物理性能测试结果表明，纳米高岭土对橡胶具有很好的补强作用，相应复合材料具有良好的弹性和拉伸性能，适合在轮胎内胎、胎侧胶以及高尔夫球、松紧带和皮筋、鞋底、胶辊、密封垫等橡胶制品中应用。

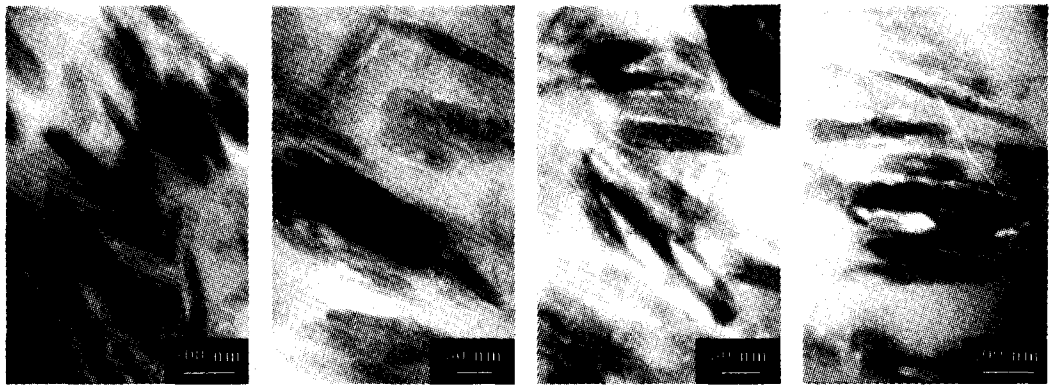
2.2 TEM 分析

纳米高岭土/橡胶复合材料的 TEM 照片如图 1 所示。

从图 1 可以看出，纳米高岭土片状颗粒在橡胶中基本呈平行排列，片层厚度在 20～70 nm 之间，长度在300 nm左右，片层与片层之间已被橡

中国城镇水网 www.chinacitywater.org

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区



(a)NR (b)SBR (c)EPDM (d)BR

图 1 纳米高岭土/橡胶复合材料的 TEM 照片

胶大分子很好地分离开，并且橡胶基质与高岭土片层界面之间的结合比较紧密，没有明显孔隙，这些表明高岭土纳米片层在橡胶基体中已实现均匀分散。

2.3 XRD 分析

纳米高岭土/SBR 复合材料的 XRD 曲线如图 2 所示。

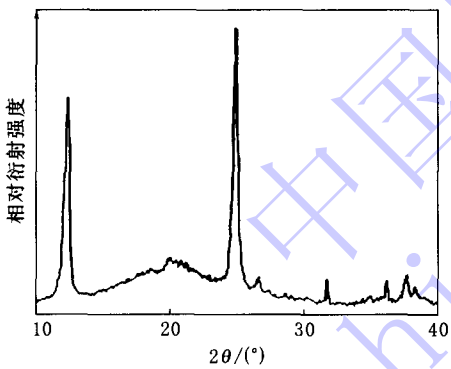


图 2 纳米高岭土/SBR 复合材料的 XRD 曲线

从图 2 可以看出，在纳米高岭土/SBR 复合材料中，高岭土(001)晶面(0.721 4 nm 峰)和(002)晶面(0.358 7 nm 峰)强的特征衍射峰依然存在，而 001 晶面和 002 晶面之间的其它高岭土晶面衍射峰已经变得相当弱，这是高岭土晶片在橡胶基质中平行定向排列的反映[3]。这与 TEM 分析结果一致。

2.4 FTIR 分析

纳米高岭土/SBR 复合材料的 FTIR 谱如图 3 所示。

从图 3 可以看出，在高波数范围，曲线 2 出现了高岭土的羟基吸收峰，3 696 和 3 656 cm^{-1} 处为

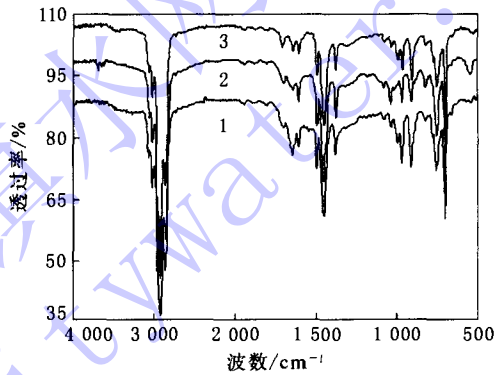


图 3 纳米高岭土/SBR 复合材料的 FTIR 谱

1—SBR；纳米高岭土/SBR 复合材料中纳米高岭土的松散密度($g \cdot cm^{-3}$)：2—0.10，3—0.06。

高岭土的外羟基吸收峰，3 620 cm^{-1} 处为内羟基吸收峰；而曲线 3 没有高岭土羟基吸收峰。曲线 2 和 3 对应的复合材料的唯一差别是高岭土粒子的松散密度不同，曲线 2 对应复合材料中高岭土松散密度较大，分散性稍差，含有较多的集合粒，这些集合粒在橡胶基质中呈现局部富集，导致曲线 2 中高岭土羟基吸收峰的出现；曲线 3 对应的复合材料中高岭土片层分散均匀，与橡胶分子的界面粘合作用较强，其羟基吸收峰被弱化，从而没有显现出来。

在中波数范围，曲线 1，2 和 3 中 1 694，1 694 和1 704 cm^{-1} 处为橡胶分子中羰基振动吸收峰，强度依次增大，并且发生向高波数方向的位移，这可能是高岭土改性剂中的羟基与高岭土表面的羟基产生较强氢键作用，从而对橡胶分子中羰基产生影响造成的。曲线 3 对应的复合材料中改性剂和高岭土相互作用比曲线 2 对应的复合材料强，

www.chinacitywater.org 中国城镇水网

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

改性剂包覆改性的高岭土与橡胶的界面作用更强，这也是曲线 3 未出现高岭土的羟基吸收振动峰而曲线 2 中出现的原因。此外，曲线 1 位于 1 639 cm^{-1}处的吸收峰为 SBR 中 C═C 对称伸缩振动吸收峰，在曲线 2 和 3 中相应吸收峰明显弱化，这可能是纳米高岭土与橡胶分子间界面作用的扰动所致。曲线 1 中1 452 cm^{-1}处为 SBR 中亚甲基的吸收峰，在曲线 2 和 3 中移至1 453 cm^{-1}处，这说明纳米高岭土与橡胶大分子之间的界面作用可以导致 SBR 分子主链上主要官能团亚甲基的振动吸收峰发生位移。

FTIR 分析表明，纳米高岭土填充到橡胶中后，高岭土表面物质分子、改性剂分子和橡胶分子的某些官能团吸收振动峰确实发生了变化，这正是三者相互作用的结果。

2.5 TG 分析

几种复合材料的 TG 分析结果如表 2 所示。

表 2 几种复合材料的 TG 分析结果 ℃

复合材料	起始失重温度	终止降解温度
SBR 体系		
纳米高岭土	150	550
白炭黑	115	495
NR 体系		
纳米高岭土	145	540
白炭黑	100	460
BR 体系		
纳米高岭土	120	580
白炭黑	90	490
EPDM 体系		
纳米高岭土	110	590
白炭黑	90	540

从表 2 可以看出，纳米高岭土/橡胶复合材料的起始失重温度较白炭黑/橡胶复合材料提高了 20～45 ℃，终止降解温度提高了 50～90 ℃，这说明纳米高岭土比白炭黑更能改善橡胶的热稳定性。纳米高岭土/橡胶复合材料具有良好的热稳定性，一方面是因为高岭土片层在复合材料中呈片状平行排列，橡胶分子穿插在高岭土片层之间，部分大分子与片层直接连接，其中存在强的相互作用，粘土片层相当于交联点；另一方面高岭土片层具有优良的阻隔性能，其间橡胶大分子的分解受到抑制，从而提高了复合材料的热稳定性能[4~7]。

物理性能试验以及 TEM，XRD，FTIR 和 TG 分析得出纳米高岭土/橡胶复合材料的综合性能较好，具体原因如下。

(1)纳米高岭土粒子直径和片层厚度较小、粒度分布均匀且狭窄、比表面积大[8]；颗粒表面原子数多，由于原子配位不足及表面能高，表面原子活性较高，极不稳定，容易结合其它原子。这些表面效应使纳米高岭土粒子与橡胶大分子充分接触，实现纳米尺度的交联，并获得强的界面作用[9]。

(2)纳米高岭土本身具有良好的分散性[10]。

(3)通过纳米粒子表面修饰作用，改性剂分子与高岭土表面形成比较稳定的氢键，加强了高岭土表面、改性剂分子和橡胶分子三相之间的界面作用，从而达到补强效果，且纳米高岭土的细度越大，复合材料相界面作用越强[11,12]。

(4)纳米高岭土片状粒子大多在橡胶基质中呈平行定向排列，其端面官能团与橡胶大分子在纳米尺度上界面结合，其间的聚合物裂纹扩展受到阻碍，被钝化终止，不至于形成贯穿式裂纹带，从而达到补强的目的。

(5)细小的纳米高岭土粒子可能进入橡胶的缺陷内[13,14]，发生紧密接触作用，粒子较大的比表面积使得橡胶基体的应力集中发生改变[15]，引发粒子周围橡胶屈服变形，吸收一定的变形功实现增强增韧，从而提高复合材料的拉伸性能和回弹性。

3 结论

(1)与白炭黑/橡胶复合材料相比，纳米高岭土/橡胶复合材料弹性、拉伸性能和热稳定性较好，撕裂强度和定伸应力稍差。纳米高岭土/NR 复合材料的拉伸强度大大高于白炭黑/NR 复合材料，且制备成本低，具有广阔的应用前景。

(2)纳米高岭土粒子直径和厚度小、分散性好，片状粒子与橡胶大分子在纳米尺度结合紧密以及纳米高岭土片层在橡胶基体中的松散定向平行排列是纳米高岭土/橡胶复合材料具有优良的拉伸性能和热学稳定性的重要原因。

参考文献：

[1] 熊传溪，张 力，张功裕. 聚合物增韧技术与增韧机理的研究