

天然橡胶改性研究进展

彭政^{1*}, 钟杰平², 廖双泉³

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 湛江 524001;
2. 广东海洋大学理学院, 湛江 524088; 3. 海南大学材料与化工学院, 海口 570228)

摘要:天然橡胶(NR)作为一种可再生资源,因其优异的综合性能,广泛应用于航天、军工、医用弹性体等领域。但是,NR是非极性不饱和橡胶,其耐油、耐有机溶剂、耐热氧老化、耐臭氧和抗紫外线性能较差,限制了它在一些特殊场合的应用。近年来,天然橡胶的改性引起了广泛的关注。本文从化学改性、共混改性和无机纳米改性三个方面介绍近几年的研究进展,并对未来天然橡胶改性做出了展望。

关键词:天然橡胶; 化学改性; 共混改性; 纳米改性; 结构-性能机理

引言

天然橡胶,作为一种具有优越综合性能的可再生天然资源,具有高弹性、高强度、高伸长率和耐磨性等特点,广泛地应用于航天、国防军工、飞机轮胎、医用弹性体等领域,在我国国民经济建设中占有非常重要的地位。随着世界经济的发展,对天然橡胶的需求越来越大,特别是印度、巴西等一些经济发展较快的发展中国家。据统计,2008年我国植胶面积已达93.2万 hm^2 ,年产量54万吨,实际消费达240万吨,年增长率达10%左右^[1]。但是,NR是非极性橡胶,虽然在极性溶剂中反应不大,但易与烃类有机溶剂作用,故其耐油、耐有机溶剂性差;另外,NR分子中含有不饱和双键,故其耐热氧老化、耐臭氧和抗紫外线性能都较差,以上这些限制了其在一些特殊场合的应用^[2]。长期以来,NR的改性一直被认为是生产具有特殊性能的新型天然橡胶的可行方法,成为NR一个经久未衰的研究领域。

NR的改性本质是结构的改变,这种改变包含NR分子链化学结构的改变和聚集态的改变,故NR的改性整体上可以分为化学改性和共混改性。化学改性主要是利用天然橡胶分子链中的不饱和双键,通过各种反应,将新的官能团引入天然橡胶聚合物表面,从而提高NR制品的透气性、耐油性、阻燃性等。共混改性主要是指在NR基体中引入其它组分,提高NR的机械性能,如抗拉伸强度和耐撕裂性能的改性方法;

1 化学改性

NR分子中含有不饱和双键,这种双键很活泼,容易发生加成和其它化学反应。由于双键的影响,加上其碳原子拥有推电子的甲基,相邻的 α -亚甲基的氢原子很活泼而易被夺去,引起取代反应或形成大分子游离基,这给NR分子化学改性提供了有利条件。NR可通过环氧化、卤化、接枝等方法进行化学改性,通过改性不仅可以赋予NR以特有的性能,还可以为合成具有各种特殊性能的新材料开辟方便可行的途径^[3],尤其对天然胶乳的接枝改性,已有相当长的历史,已合成出各种具有优良性能的接枝聚合物。

1.1 环氧化改性

环氧化天然胶乳是近几年来一系列化学改性胶乳中最新的一种^[4]。天然胶乳经环氧化改性后,可以改善其物理性能,使之具有耐油、耐磨、低透气、抗湿滑等新的特性,其耐油和低透气性可与合成橡胶媲

收稿:2013-07-15;修回:2013-10-16;

基金项目:973计划前期研究专项基金资助(2010CB635109);

作者简介:彭政(1971-),男,博士/研究员,主要从事天然橡胶的改性及纳米复合材料的基用的研究;

* 通讯联系人,E-mail:lyy6226@sohu.com.

美,综合性能良好。国内已开展使用 ENR 作耐油浸渍制品、粘合剂、自行车胎等方面的应用试验,但在应用于胶乳制品方面,尚需解决 ENR 胶乳的总固体含量低、纯乳液酸度低、凝固剂难找以及成膜性差等多方面的问题。

1.2 氯化改性

氯化天然橡胶(CNR)是以天然橡胶为原料经氯化反应改性而制备的 NR 改性胶种,是工业上最重要的橡胶衍生物之一。自 1995 年发达国家执行《蒙特利尔协议书》以后,因 CCl_4 具有毒性,并且被公认是大气臭氧层耗损剂,因此决定将四氯化碳于 2010 年之前彻底淘汰。开发以水为溶剂和非四氯化碳溶剂法生产氯化橡胶新技术,以满足产品市场需求的新工艺成为近年来 CNR 发展的重要趋势。经氯化的 NR 具有优良的成膜性、耐磨性、粘附性、抗腐性及突出的防水性和速干性。CNR 依照其分子量或粘度划分为不同品种牌号,并应用于相应领域。低粘度的产品一般用于喷涂漆和油墨添加剂;中粘度的产品主要用于配制涂料(如:耐化学腐蚀漆、喷涂漆、建筑涂料、路标漆、阻燃漆、集装箱漆等);高粘度产品用于配制粘合剂和刷涂漆。

1.3 环化改性

制备环化天然橡胶的原料可以是天然胶乳,也可以是橡胶溶液或固体橡胶。在 60% 的离心胶乳中,以干胶计,加入 7.5% 对苯磺酸与环氧乙烷的缩合物作为稳定剂,然后将此胶乳注入装有搅拌器的内衬搪瓷夹套反应器中,在不断搅拌下,加入 100 份 98% 的硫酸,将温度升至 100°C ,并保温 2.5h。使胶乳充分环化。最后冷却至 50°C 以下,可制得环化天然橡胶。

环化橡胶的最小不饱和度约 57%,可溶于多种溶剂,说明其分子没有交联。其相对密度随环化度的增加而增大;环化度与体积收缩呈线性相关关系,即环化度增加,体积减小。弹性虽有所降低,但耐酸、耐碱、耐油和耐化学药剂腐蚀的性能较好,主要用于乳胶漆和注模制品,也可以用作 NR 的有机补强和耐水、耐化学药品的防腐蚀表面修饰剂。

1.4 接枝改性

由于接枝共聚物是由两种不同的聚合物分子链通过化学键合组成,因而通常具有两种均聚物所具备的综合性能。乙烯类单体与 NR 接枝共聚是改善 NR 的使用性能、扩大 NR 用途的有效手段之一。根据引发方式不同,接枝共聚可分为 4 类,即机械法、光引发、辐射引发和化学法。其中机械法主要形成嵌段共聚物,由于控制困难,很少采用此法。天然胶乳的光引发和辐射引发接枝共聚的报道大多在 20 世纪 50 年代,其后人们关注的焦点转移到更安全、更容易实现工业化生产的化学引发法,也有电解作用下天然胶乳接枝共聚的研究报道。

谭海生等^[5]用丙烯基氯(AC)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝改性天然胶乳。结果表明,接枝胶乳硫化胶膜的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比天然胶乳的高,但其扯断伸长率略有下降;接枝胶乳的粘接强度较高,且随着接枝率的增加而增大;AC/MMA 的接枝改善了天然胶乳的耐溶剂性能和阻燃性能。何映平等^[6]研究了有机硅氧烷接枝改性天然胶乳及其胶膜的性能,结果表明,接枝改性胶乳的机械稳定性、粘度均高于未改性胶乳;与未改性胶乳生胶膜及硫化胶乳胶膜相比,接枝改性胶乳生胶膜及其硫化胶乳胶膜有更好的力学性能、耐溶剂性能和耐水性能。董智贤等介绍了以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,在非隔氧条件下,用马来酸酐(MAH)对天然胶乳进行接枝改性,并用复合材料对胎面胶增强用尼龙 66 短纤维进行预处理。研究发现,较之未处理尼龙 66 短纤维填充胎面胶而言,复合材料填充胎面胶的拉伸强度提高了 57.6%,撕裂强度提高了 21.8%,与乌龙牌 DN66 预处理尼龙短纤维增强胎面胶力学性能相当。

迄今为止,作为接枝天然橡胶的可聚合单体主要是烯类单体,例如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(ST)、丙烯腈(AN)、醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸(AA)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)等。但目前商品化的天然橡胶接枝共聚产品只有天甲胶乳。天甲胶乳是甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶的接枝共聚物。它是将含有引发剂(过氧化异丙苯)的甲基丙烯酸甲酯的乳浊液在不断搅拌下加入氨胶乳中,再加入四亚乙基五胺水溶液作活化剂,使胶乳与甲基丙烯酸甲酯共聚,最后加

入防老剂水分散体,便制成改性材料——天甲胶乳。尽管甲基丙烯酸甲酯的含量可在很宽范围内变化,但通常只生产含此聚合物 30%和 49%的两种产品。

2 共混改性

虽然 NR 分子链具有较为活泼的反应位点,但是 NR 化学改性具有成本高或周期长的缺点。随着聚合物共混改性的发展,共混法成为 NR 改性的重要途径。NR 共混改性的主要目的是提高 NR 制品的物理化学性质,改善 NR 的加工性能和降低 NR 制品的成本。

2.1 共混改性理论

橡胶共混改性技术的成功开发,不仅有重大的实用意义,也有重大的理论意义。橡胶共混作为聚合物共混的一个重要分支,其理论是伴随着共混实践过程应运而生的,在生产实践中显示出重要的指导作用,并在实践中得到了不断的发展和完善。这些理论概括起来,主要有:(1)聚合物相容性理论;(2)橡胶共混物形态结构理论;(3)橡胶共混物聚合物组分的共交联理论;(4)橡塑共混型 TPE 理论等^[7]。

NR 共混改性的方法主要有熔融共混、溶液共混和乳液共混 3 种,由于 NR 不溶于大部分溶剂,故熔融共混和乳液共混被视为最有实际应用价值的方法。其中机械共混法是开发最早的共混型 NR 生产工艺,其具体过程为在高温、高剪切下进行共混组分的熔融物理混合。乳液共混是将聚合物以乳液状态与天然胶乳共混的方法,相对于机械共混,分散效果较好,但仅限于能制备成乳液的聚合物体系。目前,又出现了一种新的制备方法,即采用辐照交联的方法硫化橡胶胶乳,然后通过喷雾干燥的方法制备出全硫化超细粉末橡胶,再将该超细粉末橡胶与聚烯烃在塑料加工机械上共混制备聚烯烃天然橡胶共混物。

2.2 橡-橡共混改性

将两种或多种橡胶经过混炼,可以制成并用胶,并用胶经硫化后可以制成硫化并用胶,将 NR 与其它橡胶进行共混,可以相互取长补短,得到优良性能的并用硫化胶。

顺丁橡胶(BR)具有优异的弹性和耐寒性,采用 NR/BR 并用体系可显著改善 NR 的耐磨耗性能和耐低温性能,同时还可提高胶料的弹性^[8~10]。戴近禹^[11]分析了并用比及炭黑在两相中的分布对硫化胶机械性能和动态力学性能的影响。研究发现,并用胶中 NR/BR 以 50/50 的并用比配合,是并用胶相结构变化的转折点。翁玉凤等^[12]研究了充油 BR/NR 并用胶的基本性能,结果发现 BR9175/NR 并用胶与 BR9000/NR 并用胶相比,可缩短混炼时间、降低动力消耗、改善加工性能。NR/BR 主要应用于轮胎领域,如载重车胎胎面胶和胎侧胶也可作橡胶筛板。

丁苯橡胶(SBR)与 NR 一样,是不饱和非极性橡胶,具有这类橡胶共同的特性,但相对于 NR,SBR 具有更优良的耐磨性、耐起始龟裂性和抗湿滑性^[13]。由于在结构上的相似性,SBR,特别是溶聚丁苯橡胶(SSBR)与 NR 相容性较好,SSBR 用于胎面 NR 复合体系后,在实现改善耐磨性和抗湿滑性的同时,可以显著地降低轮胎运行中的内耗生热,低轮胎滚动阻力^[14]。

丁腈橡胶(NBR)具有优良的抗湿滑性能及耐油性能的极性橡胶,广泛应用于轮胎胶料中,与 NR 并用后可以明显改善胎面胶的抗湿滑性能^[15, 16]。研究表明:将酚醛树脂与 SBR 一起加入普通配方中在 0~20℃ 的温度范围内可得到较高的 $\tan \delta$,而在 70℃ 左右 $\tan \delta$ 不会提高很多,也就是说滚动阻力没有改变而抗湿滑性能得到明显改进^[17]。

氯丁橡胶(CR)与 NR 并用的目的在于提高胶料粘性、减小胶料收缩率或膨胀率,改善胶料压延挤出和成型性能^[18]。CR/NR 并用体系多用于制备要求耐天候老化性和耐油性好的橡胶制品或部件,如轮胎胎侧、力车轮胎胎侧、胶管外层胶、橡胶水坝垫片胶和带包布胶等。

三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐热、耐臭氧及耐天候老化性能,但其硫化速率较慢、耐油性及粘接性能较差^[19]。NR 属二烯类橡胶因其含有大量双键耐老化性极差,为了改善 NR 耐老化性能将其与 EPDM 并用是一种简单易行的方法。

随着我国汽车工业的发展,对轮胎产品的质量和制造工艺有了更高的要求,因此在胎面胶配方中的生胶体系多采用三元共混的体系,此类体系有:NR/BR/EPDM^[20]、NR/BR/NBR^[21]、NR/NBR/ENR、

NR/EPDM/CR 等。

2.3 橡-塑共混改性

热塑性弹性体也称为热塑性橡胶,既具有橡胶的特性,又具有热塑性塑料的性能。在室温下是柔软的,类似于橡胶,具有韧性和弹性,高温时是流动的,能塑化成型,是继天然橡胶、合成橡胶之后所谓的第三代橡胶。天然橡胶基弹性体是以为天然橡胶主体,通过与其它树脂共混、引入交联或歧化结构,并通过增塑等手段而制成的一种新型弹性体材料。

2.3.1 聚乙烯改性天然橡胶 聚乙烯(PE)是乙烯的均聚物,具有很高的化学稳定性和机械强度,有较强抗辐照、耐寒性和易于加工等性能,由于PE的溶解度参数与NR相近,因此与NR有良好的并用效果。张广成等^[22]研究了高密度聚乙烯/天然橡胶(HDPE/NR)材料的拉伸与压缩形变回复率、温度对拉伸形变回复率的影响及其力学性能,并探讨了形状记忆的原理。Skulrat 等^[23]研究了不同种类及用量的相容剂对马来酸酐接枝天然橡胶/高密度聚乙烯热塑性硫化橡胶(MNR/HDPE)的性能的影响。研究表明,相容剂的加入明显改善了MNR/HDPE的力学性能,并且加入用量为5%的酞醛改性HDPE时,MNR/HDPE的综合性能达到最优。肖文胜等^[24]研究了以低密度聚乙烯(LDPE)填充NR的共混性弹性体生产工艺配方。徐修成等^[25]将LDPE与NR经共混、压片制得了具有形状记忆性能的LDPE/NR弹性体。结果表明:当橡塑共混比为70/30、发泡剂用量为10phr、硫磺用量为1.5phr和压力为1MPa时,可制得密度较低、综合力学性能较好的泡沫材料。

2.3.2 聚丙烯改性天然橡胶 由于NR和PP有一种固有的亲和力,使得形成的热塑性弹性体在不含有相容剂的条件下,具有亚微粒等级的形态和优异的物理机械性能。与传统的EPDM/PP热塑性弹性体相比,NR/PP热塑性弹性体具有成本低、低温性能好、加工流动性好等特点,是一类具有良好应用前景的弹性体。

郭红革等^[26]研究了PP的牌号、橡塑共混比、硫化体系对动态硫化NR/PP共混物性能的影响。实验表明:牌号为EPS-30R的PP、有效硫化体系、酞醛树脂硫化体系或HVA-2硫化体系制得的胶料性能较好,与Vitacom901的性能接近。Nakason等采用四种不同的过氧化物硫化体系(DTBPHY、DTBPH、DTBPIB、DCP),分别在160℃和180℃下制备NR/PP动态硫化橡胶,结果表明,在160℃下采用DTBPIB、DCP动态硫化的性能要优于180℃下采用DTBPHY、DTBPH硫化的性能。

2.3.3 聚氯乙烯改性天然橡胶 聚氯乙烯(PVC)是性价比最为优越的通用性材料,突出优点是难燃性、耐磨性、抗化学腐蚀性、气体水汽低渗透性好。此外,其综合机械性能、制品透明性、电绝缘性、隔热、消声、消震性也好。将PVC与天然橡胶共混不仅可以改进PVC热稳定性和抗冲击性较差的缺点,还可以改善NR的阻燃性、耐油性、抗撕裂等性能^[27]。NR是非极性橡胶,与PVC相比,两者极性相差很大,相容性差。两相的粘合力不足,在使用过程中容易出现分层、开裂等现象,导致共混物的性能下降或不稳定,常用的是环氧化天然橡胶(ENR)与PVC进行共混。

2.3.4 聚苯乙烯改性天然橡胶 聚苯乙烯(PS)具有透明、成型性好、刚性好、电绝缘性能好、易染色、低吸湿性和价格低廉等优点,但PS较脆,耐环境应力开裂及耐溶剂性能较差,热变形温度相对较低。将天然橡胶与PS共混,可以不显著损失模量的前提下增加其韧性,获得综合性能优良的PS/NR合金材料^[28]。何映平等^[29]先采用乳液聚合制备聚苯乙烯树脂乳液,再将其与天然浓缩胶乳并用制得了NR/PS共混性弹性体,研究表明:聚苯乙烯树脂乳液对天然胶乳可起到良好的补强作用,聚苯乙烯树脂乳液补强天然胶乳具有明显的增稠现象,加入适量的1%KOH溶液可有效地调控补强胶乳的严重增稠现象并维持乳液体系的稳定性。

2.3.5 其它树脂改性天然橡胶 孙霞容等^[30]研究了不同牌号POE对天然橡胶(NR)性能的影响,结果表明,POE 8200与NR有较好的相容性,而POE 8003和POE 8480不容易分散在NR中;且POE 8200能显著提高胶料的拉伸强度及扯断伸长率,并能改善胶料的耐热老化性能;同时NR的拉伸疲劳寿命随着POE 8200用量的增大,呈现出先增大后下降的趋势,其用量为1份时疲劳寿命最好。庞浩等^[31]用正交法对新型二氧化碳共聚物聚亚丙基碳酸酯和天然橡胶共混弹性体进行了初步的配方设计,筛选出优化

配方。Seadan 等^[32]以过氧化二苯甲酰为引发剂、马来酸酐为活性单体和氧化锌为活化剂,通过单螺杆挤出机制备了天然橡胶/尼龙 6(NR/PA6)热塑性弹性体,并采用了不同的硫化体系进行硫化,结果表明:通过该反应挤出过程,在 NR 和 PA 两相间产生了桥接,增强了两相的界面相互作用,采用酚醛树脂作为交联剂的硫化效果最好。

2.4 无机纳米填充改性天然橡胶

纳米粒子具有特殊的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,由其复合而成的材料表现出独特的力学、热学、光学和电磁学等性能。在橡胶工业中,有关碳黑、白炭黑、粘土等传统纳米增强粒子的复合研究已经广泛开展,研制出了性能优异的天然橡胶纳米复合材料。随着技术的发展、碳纳米管、石墨烯等新纳米材料的应用,天然橡胶纳米复合材料各方面性能也得到大幅度提升。

2.4.1 无机纳米粒子补强天然橡胶

(1) 零维纳米粒子 零维纳米粒子是指具有各向同性的纳米粒子,包括炭黑、白炭黑、碳酸钙等,它们能赋予胶料极好的拉伸强度、抗撕裂特性、良好的弹性和刚性。上世纪 70 年代以来,科学工作者们在其表面改性及应用研究方面做了大量的工作,取得了显著的进展。近年来,球形无机纳米颗粒的相关研究更多的集中在新型纳米颗粒的制备及改性和复合材料制备新技术的研发上。

Wang 等^[33]制备了孔径分布均一(80~100nm)的球形有序介孔材料 MCM-41,并以其为填料,添加到天然橡胶基体中,成功地制备了纳米复合材料;分析了不同的偶联剂(KH550、KH570 等)对 MCM-41 表面处理后,与天然橡胶基体相容性的变化规律及其对复合材料宏观力学性能的影响。研究表明,各种偶联剂改性的 MCM-41 的添加均能有效提高复合材料的各项力学性能,偶联剂对 MCM-41 进行表面处理后,纳米颗粒与天然橡胶基体间的相容性及界面特性都有显著改善,其中, KH570 作为偶联剂时,对界面特性及纳米颗粒的分散特性改善尤为突出,此时材料的综合性能表现最佳。

Kongsinlark 等^[34]通过差分乳液聚合法制备了具有核壳结构的球形单分散聚异戊二烯-二氧化硅(PIP-SiO₂)纳米颗粒,并将其作为填料添加到天然橡胶基体中,制备了高性能的结构复合材料;力学性能测试结果表明,由于改性纳米颗粒具有与天然橡胶基体良好的相容性,即使在添加含量较高(20%)时,纳米颗粒在聚合物基体中的分散状态依然良好,并且复合材料表现出优良的综合力学性能,其储能模量、拉伸性能等均有显著提高;微观结构研究表明,纳米颗粒与天然橡胶基体间相容性良好,这种方法制备的纳米颗粒在用于天然橡胶力学改性方面具有广泛的应用前景。

Bouthegeourd 等^[35]通过硫酸水解马铃薯淀粉,制备了纳米晶粒,并将其作为填料添加到天然胶乳中,制备了高性能纳米复合材料,对其结构-电学特性进行了研究。

(2) 一维纳米线(棒)纳米纤维素晶须具有纯度高、质量轻、力学性能优异、透明度高、再生性佳等优点,是一种天然的新型的高强度补强剂。Pasquini 等^[36]成功地从木薯渣中提取了高长径比纤维素晶须,将其作为补强剂填充到天然橡胶基体中制备纳米复合材料,并对其力学性能进行了研究。研究表明,复合材料的储能模量随着纳米颗粒含量的增加而显著增大。Bendahou 等^[37]成功地从棕榈树树轴中提取了微原纤化纤维素和纤维素晶须,并将其作为补强剂填充到天然橡胶基体中,制备纳米复合材料,并对各类纤维素纳米颗粒的形貌对复合材料力学性能的影响进行了研究,研究表明,两种纤维素纳米颗粒均可大幅度提升复合材料的力学性能,对天然橡胶在玻璃化温度以上的硬度提高作用尤为明显;与纤维素晶须相比,微原纤化纤维素对复合材料力学性的改善效果更好,这可以归结为微原纤化纤维素更大的长径比以及在提取过程中在微原纤化纤维素表面残留的木质素、脂肪酸对纳米颗粒及天然橡胶基体之间相互作用的促进。

纳米碳管又称为巴基管,属富勒碳系,是由单层石墨片卷曲而成的无缝纳米管,具有尺度小、结构规整、比表面积大、机械强度高、热导率好等特点。Khalid 等^[38]研究了辐射剂量及纳米碳管对天然橡胶力学性能的影响。研究表明,当辐照剂量在 50~200kGy 的范围内时,复合材料的拉伸强度、100%定伸模量、硬度都随着辐照剂量的增加而显著增强,而断裂伸长率则随着辐照剂量的增加在 100kGy 时出现最大值,随后逐步降低,这些结果确定了电子束辐照对纳米复合材料链段交联的促进作用。

(3) 二维层状硅酸盐 利用层状硅酸盐的特殊结构和性质,制备性能优异的纳米层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料已发展成为当今材料科学的重要研究领域。目前对天然橡胶进行改性的层状硅酸盐包括蒙脱土、累脱石、凹凸棒土、有机蛭石等,其中应用最广泛的是蒙脱土。关于纳米粘土补强天然橡胶的研究目前已经比较透彻,单纯的含量及形貌的改变对复合材料性能的研究已不是研究的重点,当前相关研究更多的集中在新的粘土改性方法、复合材料制备方法及复合材料新的应用领域开发上。

Lee 等^[39]通过分析天然橡胶胶乳/纳米蒙脱土胶体混合体系的 Zeta 电位随 pH 值改变的变化,确定了其稳定和解稳条件,并将其用于复合材料的制备中,通过稳定状态下天然橡胶胶乳颗粒与纳米蒙脱土的均匀混合,再通过解稳使得天然橡胶对纳米颗粒的吸附以及沉淀,实现了胶体状态下天然橡胶与纳米蒙脱土的均匀混合,使得纳米粘土在含量较高时(20wt%)仍可实现其在天然橡胶基体中的均匀剥离分散,大大地改善了复合材料的力学性能,其中,拉伸模量的提升可达约两倍,而撕裂强度提升则可达天然橡胶的 69%。

Yehia 等^[40]制备了不同表面活性剂(包括不同长度的烷基胺盐和氨基-丁二烯/丙烯腈共聚物)处理的蒙脱土纳米颗粒,研究了表面活性剂链段长度与有机粘土层间距之间的关系,并将其用于天然橡胶力学性能改性。研究表明,少量有机蒙脱土纳米颗粒的添加,即可实现炭黑需数倍添加量才能实现的相同的力学性能增强;其中,氨基-丁二烯/丙烯腈共聚物处理的纳米粘土颗粒表现最佳,当其添加含量为 4 份时,复合材料所表现出来的力学性能与 40 份炭黑添加量的复合材料的性能基本一致;同时还发现,表面活性剂本身的链段长度对复合材料力学性能变化的作用明显,总体上说,链段越长,改性效果越好。

Pojanavaraphan 等^[41]通过冷冻干燥法成功地制备了天然橡胶/纳米蒙脱土复合材料的气凝胶,并对复合材料的力学性能、流变学及溶胀特性进行了研究。研究表明,钠基蒙脱土的加入,能显著减缓复合材料的滞后性,这是由随着纳米粘土的加入而逐渐增加的固化反应的活化能而引起的;同时,复合材料的粘弹性也逐步提高,这不仅仅归结于纳米粘土的存在对空间链段运动产生的位阻,还更多的是由于纳米粘土与橡胶基体间相互作用的增强。与常规固体材料不同的是,气凝胶复合材料的强度不仅仅取决于粘土的添加量,还与体系的体积比及其交联密度密切相关。在不考虑孔隙率随参杂含量变化的情况下,纳米片层的加入对体系溶液吸附率的提高的影响要远大于对体系力学性能的增强,表明该类气凝胶在结构、绝缘和高吸附材料的应用上具有远大前景。

2.4.2 纳米粒子功能化天然橡胶 天然橡胶基功能纳米复合材料的研究,相比纳米补强的研究而言,属于较容易被忽视的领域,研究的重点一般集中在绝缘天然橡胶、磁性复合材料以及阻燃复合材料等方面。

Moayad 等^[42]将高密度聚乙烯、天然橡胶和液态天然橡胶以 7:2:1 的比例制备了热塑性天然橡胶,并以为之基体、镍锌铁氧体纳米颗粒为填充物,通过熔融复合法制备了热塑性天然橡胶基磁性纳米复合材料。研究了复合材料结晶度随纳米颗粒含量的变化规律,并在 10K~300K 的温度范围内,对复合材料的磁学特性随温度的变化规律进行了研究;结果表明,复合材料的结晶度随纳米颗粒含量的增加而变大,这是由于纳米颗粒优先结晶作用的影响;另一方面,复合材料超顺磁性温域的宽度随基体材料中纳米颗粒含量的减少而增加,则是由于纳米颗粒含量的减少而引起的纳米颗粒间静磁相互作用的降低所导致的。

Chuayjulit 等^[43]通过微乳液聚合法制备了聚苯乙烯封装的纳米二氧化硅颗粒,并通过胶乳共混的方式制备了天然橡胶基纳米复合材料,并对其力学性能及阻燃特性进行了研究。研究表明,当添加量为 3%(wt)时,其拉伸强度有显著增强;300%拉伸模量和阻燃特性都随固含量的增加而增加,并在颗粒含量为 9%(wt)时都具有最大值,同时断裂伸长率则随添加量的增加而降低。玻璃化转变温度附近复合材料的弹性有显著提高,可归结为此时复合材料的半互穿网络的相互作用。

2.5 天然橡胶基纳米复合材料结构机理

早期天然橡胶基纳米复合材料的研究更多集中在力学补强的特性、现象、微观结构和宏观性能的直接联系等研究方面,对更深层次的机理研究涉足甚少。近年来,随着科学技术的发展,各种新兴探测技术的出现,给过去无法涉及的机理研究的实现提供了可能,因此近期理论性的研究报道也逐渐增多。

Wang 等^[44]用原子力显微镜最新成像技术对天然橡胶/多壁碳纳米管复合材料的微观形貌及结构进

行了细致的分析。研究表明,当纳米碳管的含量为5%时,由于纳米颗粒具有最佳的分散性,体系的剪切应力最佳。复合材料不同区域的微观形貌在显微镜图谱上清晰可见,并且可以通过理论计算对每一区域的性能进行评估。文中对复合材料不同区域的杨氏模量进行了计算,其中,橡胶段的杨氏模量值为 3.5 ± 1.5 MPa,而纳米碳管段的则为 12.0 ± 1.8 MPa,橡胶段杨氏模量的大小与理论值复合良好,而纳米碳管杨氏模量的降低则与理论值形成偏差。这些分析结果表明,存在一个所谓的“中间模量区域”,使得体系整体力学性能的变化实现完美的过渡。

Ortiz-Serna等^[45]制备了黄原酸纤维素/天然橡胶纳米复合材料,并对其介电性能进行了研究,发现了包括纤维素局部链段运动在内的 β 弛豫以及与之密切相关的两种 α 弛豫共计三种弛豫。 α 弛豫的加速可归结为与由于纤维素链段存在对NR链段运动的影响,而 α 弛豫的减速则归结为与NR链段相连纤维素链段的运动,由于其受到NR链段影响的拘束。这两种运动与脂肪酸对NR链段运动的规律一致。此外,研究结果还表明,体系中水分的去除与否对链段运动过程的作用比纤维素的存在与否的作用更加明显。

Fragiadakis等^[46]用原位聚合法制备了不同粒径的纳米二氧化硅颗粒,并将其作为填料添加到天然橡胶基体之中,制备了纳米复合材料,用DSC方法及介电法对复合材料的动力学行为进行了分析,研究表明,当纳米颗粒在基体中出现团聚,从而形成数倍于原始纳米二氧化硅颗粒大小的聚集体时,聚合物链段的分子流动性没有特别的变化;而当纳米二氧化硅在基体中均匀分散,聚集体粒径在10nm的尺度时,在玻璃化转变温度附近,在距离纳米颗粒表面2~3nm的范围内,与纳米颗粒之间没有直接相互作用的链段中,可以观察到局部链段运动受限的情况。而这种现象当且仅当纳米颗粒在天然橡胶网络中分散极为均匀时,才有被观察的可能。

Nie等^[47]用原位同步加速广角X射线对天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的应变诱导结晶过程进行了分析,研究表明,在应变过程中,剥离的蒙脱土片层会随着应变的发生产生取向排列,引起在其周围的天然橡胶以球形双向结晶的形式进行诱导结晶,与无添加的天然橡胶相比,此时的诱导结晶具有更高的结晶速度,而且当形变率大于3.5时,结晶速度比形变率小于3.5时要大大提高。

3 展望

在天然橡胶改性发展过程中,其热点已经由最初的现象、含量变化分析转变到新材料制备、新制备工艺、新的表征手段和新功能探索等方面。基础理论研究、功能纳米复合材料研究和制备改性新技术的研究将逐渐成为天然橡胶纳米复合材料的研究重点,也将为天然橡胶纳米复合材料的研究带来新的突破。

参考文献:

- [1] 中国天然橡胶协会. 天然橡胶的研究与发展,2000.
- [2] 廖双泉, 薛行华. 天然橡胶改性与应用. 北京: 中国农业大学出版社, 2007.
- [3] 刘东辉, 徐亚丽, 孟丽丰. 应用化工, 2012, 41(1):158~163.
- [4] Xu K, He C Z, Wang Y Q, Luo Y Y, Liao S Q, Peng Z. Adv Mater Res, 2012, 396:478~481.
- [5] 李志君, 符新, 王正任, 黄世海. 中国塑料, 2001, 15(11):63~66.
- [6] 何映平, 孙燕, 谭海生. 热带作物学报, 2005, 26(1):25~33.
- [7] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [8] 闫傲霜, 郭振涛, 翟颖. 中国橡胶, 2000, 23:23~24.
- [9] Qiu Y M, Fu Z, Ji X S, Liang G L. Chin Syn Rubber Ind, 2000, 23(2):111~114.
- [10] Plavšić M B, Pajić-Lijaković I, Čubrić B, Popović R S, Bugarski B M, Popović R G, et al. Hemijska Industrija, 2003, 57(11):568~572.
- [11] 戴近禹. 橡胶工业, 1990, 37(4):203~210.
- [12] 翁玉凤, 范汝良. 合成橡胶工业, 1993, 16(006):356~358.
- [13] Wang X, Wu W, Wang Y, Chen Y. Special Purpose Rubber Products, 2008,29(2):20~22.
- [14] Duan Y X, Zhao S H, Zhang T Y, Zhang X Y. Syn Rubber Ind, 2003, 26(6):358~361.
- [15] Ismail M, El-Sabbagh S, Yehia A. J Elastomers Plastics, 1999, 31(3):255~270.

- [16] Clarke J, Clarke B, Freakley P, Sutherland I. *Plast Rubber Compos*, 2001, 30(1):39~44.
- [17] 徐文总, 梁俐. *应用化学*, 2001, 18(1):44~47.
- [18] Sae-oui P, Sirisinha C, Wantana T, Hatthapanit K. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(5):3478~3483.
- [19] Alipour A, Naderi G, Bakhshandeh G, Vali H, Shokoohi S. *Int Polym Process*, 2011, 26(1):48~55.
- [20] Ghosh S, Bhattacharyya S K, Bandyopadhyay S, Dasgupta S, Mukhopadhyay R. *Prog Rubber Plast Recycl Technol*, 2012, 28(1):15~25.
- [21] Yan Z, Ning K, Jiang Q, Liu A, Jia D. *Chin Rubber Ind*, 2003, 50(7):389~392.
- [22] 张广成, 刘铁民, 陈挺, 项士新, 缪桦. *机械科学与技术*, 2004, 23(7):825~827.
- [23] Thitithammawong A, Nakason C, Sahakaro K, Noordermeer J. *Polymer Testing*, 2007, 26(4):537~546.
- [24] 肖文胜, 陈霖. *橡胶工业*, 2000, 47(5):272~273.
- [25] 徐修成, 黄子勋. *航空制造工程*, 1997, 4:15~17.
- [26] 郭红革, 谷琴翠, 楚师强, 高建文, 傅政, 潘炯玺. *弹性体*, 1999, 4:20~24.
- [27] Wu W L. *Chin Rubber Ind*, 2002, 49(10):585~588.
- [28] Riyajan S A, Intharit I, Tangboriboonrat P. *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 2012, 65(1-2):41~44.
- [29] 何映平, 谭海生. *热带农业科学*, 1999, 4:1~6.
- [30] 孙霞容, 栗付平, 袁远, 蒋洪罡. *弹性体*, 2010, 20(003):41~43.
- [31] 庞浩, 廖兵. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(4):188~190.
- [32] Seadan M, Luksameevanish V, Rattanapane S. *J Rubber Res*, 2005, 8(4):205~219.
- [33] Zheng Q B, Gudarzi M M, Wang S J, Geng Y, Li Z, Kim J-K. *Carbon*, 2011, 49(9):2905~2916.
- [34] Kongsinlark A, Rempel G L, Prasassarakich P. *Chem Eng J*, 2012, 194(15):215~226.
- [35] Bouthegourd E, Rajisha K, Kalarical N, Saiter J M, Thomas S. *Mater Lett*, 2011, 65(23):3615~3617.
- [36] Pasquini D, Teixeira EM, Curvelo AAS, Belgacem MN, Dufresne A. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(3):486~490.
- [37] Bendahou A, Kaddami H, Dufresne A. *Eur Polym J*, 2010, 46(4):609~620.
- [38] Khalid M, Ismail A, Ratnam C, Faridah Y, Rashmi W, Al Khatib M. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79(12):1279~1285.
- [39] Lee CW, Hwang T, Nam GY, Hong JP, Lee DA, Oh JS, et al. *Compos Part A: Appl Sci Manufact*, 2011, 42(11):1826~1832.
- [40] Yehia A, Akelah A, Rehab A, El-Sabbagh S, El Nashar D, Koriem A. *Mater Design*, 2012, 33:11~19.
- [41] Pojanavaraphan T, Schiraldi DA, Magaraphan R. *Appl Clay Sci*, 2010, 50(2):271~279.
- [42] Seentrakoon B, Junhasavasdikul B, Chavasiri W. *Polym Degrad Stab*, 2011, 98(2):566~578.
- [43] Chuayjuljit S, Boonmahitthisud A. *Appl Surface Sci*, 2010, 256(23):7211~7216.
- [44] Wang D, Fujinami S, Nakajima K, Inukai S, Ueki H, Magario A, et al. *Polymer*, 2010, 51(12):2455~2459.
- [45] Ortiz-Serna P, Díaz-Calleja R, Sanchis M, Riande E, Nunes R, Martins A, et al. *J Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(2):598~604.
- [46] Fragiadakis D, Bokobza L, Pissis P. *Polymer*, 2011, 52(14):3175~3182.
- [47] Nie Y, Huang G, Qu L, Wang X, Weng G, Wu J. *Polymer*, 2011, 52(14):3234~3242.

Development of Modification of Natural Rubber

PENG Zheng¹, ZHONG Jie-ping², LIAO Shuang-quan³

(1. Chinese Agricultural Ministry Key Laboratory of Tropical Crop Product Processing, Zhanjiang 524001, China;

2. School of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

3. School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: As renewable resource, natural rubber (NR) has been widely used in many applications including aerospace, war industry and medical treatment due to its excellent comprehensive performances. However, the poor resistances to oil, organic solvent, thermo-oxidative ageing and ultraviolet rays, which drives from its nonpolar and unsaturated chemical chain structures, NR is underperformed in some special fields. Therefore, the modification of NR has attracted great attention in both academia and industry. Herein, the progresses achieved in the recent years are summarized from three aspects, i. e. chemical modification, bleeding modification and organic fillers-filled modification.

Key words: Natural rubber; Chemical modification; Blending modification; Nanofillers-filled modification; Structures-property mechanism