文章编号: 1674-7054(2011)04-0383-06

天然胶乳的补强研究进展

罗文杰¹, 汪志芬¹, 李思东², 方林¹, 林华¹

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 综述了近年来天然胶乳的无机粒子、有机粒子、树脂乳液及其他填料对天然胶乳的补强研究进展, 并对未来胶乳补强技术的发展方向做了简单的分析。

关键词: 天然胶乳; 无机粒子; 有机粒子; 树脂; 补强

中图分类号: TQ 330.1⁺5 **文献标志码:** A

天然胶乳是来自巴西橡胶树的生物可再生的天然合成高分子材料, 除含有橡胶烃和水外, 还含有多种塑性剂、抗氧化剂、硫化促进剂等非橡胶组分^[1-2]。天然胶乳具有优异的综合性能, 其湿凝胶强度高、成膜性好、易于硫化, 所得制品也具有优良的弹性、较高的强度、较大的伸长率和较小的蠕变, 因此, 被广泛地应用于浸渍制品、压出制品、海绵制品和模铸制品。环境及其他非橡胶组分对天然胶乳的影响, 易导致天然胶乳制品的耐撕裂性、耐磨性、耐水性、耐腐蚀性、耐油性、耐气候性和耐溶剂性的变异性大以及易引起蛋白质过敏等问题, 使得胶乳制品在应用上有局限性。为了提高天然胶乳制品的性能, 拓展其应用领域, 需要对其进行补强改性。炭黑是最主要的橡胶补强填充剂。但当天然胶乳在乳液状态下, 胶乳未经强烈机械处理, 以及受到胶粒保护层的隔离作用, 炭黑粒子不能直接与胶粒接触构成干胶那种直接补强的结构, 而是分散于胶粒的周围, 降低了胶粒间的结合作用, 使胶膜的性能下降, 这样不仅达不到补强效果, 往往还损害了胶乳的物性^[3-4], 因此研究者对胶乳补强方面的研究给予了很多的关注。笔者综述了近年来无机粒子、有机粒子、树脂及其他填料对天然胶乳的补强研究进展。

1 无机粒子补强天然胶乳

1.1 硅基氧化物补强天然胶乳 自20世纪50年代以来, 二氧化硅(SiO_2)以其优异的性能广泛应用于各种橡胶制品中, 成为橡胶增强的重要填料。近年来, 将二氧化硅作为天然胶乳补强剂的研究也还有报道。孙东华等^[5]的气相白炭黑水分散体对天然胶乳的补强作用的研究结果表明, 补强后的胶乳的机械稳定性得到大幅度提高, 且浸渍成膜性能良好; 在气相白炭黑用量达13~15份时, 补强胶乳硫化胶膜的拉伸强度和撕裂强度分别提高了13倍和3.45倍, 其耐老化和耐溶剂性能也有较大提高。何映平等^[6]采用十二烷基硫酸钠(SDS)将纳米 SiO_2 处理成 $w=20\%$ 的分散体后, 再添加到天然胶乳中, 研究纳米 SiO_2 用量对天然胶乳的胶体性能及其硫化胶膜力学性能的影响, 其研究表明, 纳米 SiO_2 用量在3~4份时, 可改善天然胶乳硫化胶膜的力学性能, 尤其是耐撕裂性能和耐老化性能的改善效果较为突出。敖宁建^[7]先采用乳液分散法, 再用超声波和表面活性剂处理纳米 SiO_2 粒子, 处理后的纳米 SiO_2 粒子可以均匀地吸附在橡胶粒子表面, 使极性纳米 SiO_2 与非极性橡胶烃的界面得到改善, 提高了纳米 SiO_2 在天然胶乳中的分散性和物理交联作用; 由于高模量的纳米 SiO_2 粒子可承受的应力比基体橡胶大, 保证了体系抗形变能力, 使材料的抗拉伸强度提高; 同时, 纳米 SiO_2 形成的网络结构有效地阻碍了氧分子在橡胶中的扩散, 保

收稿日期: 2011-10-31

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目(510203)

作者简介: 罗文杰(1987-), 男, 陕西渭南人, 海南大学材料与化工学院2010级硕士研究生。

通信作者: 林华(1976-), 广西合浦人, 海南大学材料与化工学院助理研究员。

护了橡胶分子链的氧化和降解,从而使制品的耐热氧化性能得到提高。罗勇悦等^[8]采用胶乳共混法将接枝上聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的纳米SiO₂乳液(SiO₂占干胶质量2%)与接枝上聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的天然胶乳共混,制备天然橡胶/二氧化硅纳米复合材料胶膜,其研究表明,复合材料的拉伸强度比纯NR胶膜提高了35%,定伸应力也有显著提高。彭政等^[9]将聚二甲基二烯丙基氯化铵(PD-DA)作为核-壳结构中介质,采用自组装及胶乳复合技术,制备了一种新型的天然橡胶(NR)/二氧化硅(SiO₂)纳米复合材料,并对其热老化和热氧化性能以及物理机械性能进行了研究,其研究表明,当SiO₂纳米粒子含量少于4.0%时, SiO₂粒子在天然橡胶基体中可均匀分散,纳米复合材料的抗热和热氧老化的性能较纯NR的得到了明显的改善,其拉伸强度、拉伸模量和撕裂强度也显著提高。李南平等^[10]采用正交试验设计,以Na₂SiO₃·9H₂O为原料,经酸化后加入丙烯酸进行有机化处理获得活性含硅中间体,并通过乳液聚合得到PMMA-SiO₂杂化材料(乳液),经预处理加入到天然胶乳(NRL)中制备PMMA-SiO₂杂化材料(乳液)改性NRL,其研究表明,PMMA-SiO₂杂化材料改性天然胶乳硫化胶,使胶膜的力学性能得到明显提高,同时耐老化性能也得到改善。杨波等^[11-12]分别以丙二醇、一缩二乙二醇、丙三醇处理纳米SiO_x,并对纳米SiO_x在天然乳胶中的分散技术及其改性天然胶乳胶膜的性能进行了研究,其研究表明,多数试样的拉伸强度和撕裂强度均高于添加常规补强剂(白炭黑)的试样,且一缩二乙二醇改性纳米SiO_x的天然胶膜膜的拉伸强度为59.44 MPa,撕裂强度为27.66 N·mm⁻¹,综合力学性能最优,分别比添加白炭黑的试样及空白试样提高了44.6%和33.2%。当纳米SiO_x添加量为2.0%时,改性胶膜的定伸应力较未改性前有明显提高。唐翠芳^[13]把20份经沉淀法处理的白炭黑、陶土及重质碳酸钙加到胶乳中搅拌混合,在70℃预硫化2h后制备胶膜,并对橡胶与填料的相互作用、耐老化、应力松弛等性能进行了研究,研究表明,经沉淀法处理的白炭黑、陶土及重质碳酸钙的加入,降低了胶膜的拉伸强度及拉伸伸长率,但增加了预硫化胶膜膜的定伸应力;经沉淀法处理的白炭黑及陶土的加入改进了膜的抗撕裂强度;经沉淀法处理的白炭黑加到10份时,同样增加了耐老化性能,且与含陶土及重质碳酸钙的胶膜相比,其胶膜的应力松弛率要更高。

1.2 碳酸钙补强天然胶乳 碳酸钙是橡胶的优良填充剂,其低毒、低污染、白度较高,且不会与其他橡胶配合剂产生毒性反应活性。由于传统的碳酸钙是粉体材料,将其直接加入天然胶乳时,会因其粒径大,湿润性不好,分散度差,且还会引起胶粒脱水而凝固等问题,而将其制成胶状水分散体后方可加入到胶乳中。孟飞^[14]探讨了胶乳级专用碳酸钙的用量对天然胶乳薄膜制品性能的影响,结果表明,胶乳级碳酸钙可用于天然胶乳薄膜制品的生产,当碳酸钙用量在 $w = 10\% \sim 15\%$ 时,不仅可大幅度地降低生产成本,还对硫化胶膜的补强有明显的改善。邓春梅等^[15-18]用由磷酸酯盐和多种化学助剂复合制成的表面处理剂改性的纳米碳酸钙对天然胶乳改性,并对胶膜力学性能、耐热老化性能和热降解性能进行研究,研究表明,改性纳米碳酸钙在橡胶基体中分散较均匀;加改性纳米碳酸钙的天然胶乳胶膜硬度略有提高,拉伸强度和拉伸伸长率增大,耐热老化性能和热降解性能有所改善;邓春梅等还采用离子沉积胶凝法制备医用胶乳制品,实验结果表明, $w = 3\%$ 纳米碳酸钙/天然胶乳医用制品综合性能最佳。MANROSHAN等^[19]采用丙烯酸分散纳米碳酸钙填料补强预硫化天然胶乳,研究了影响胶膜老化的模量,以及对胶膜的拉伸强度、拉伸伸长率的影响,研究表明,硫化胶膜的定伸模量、拉伸强度和拉伸伸长率均有所提高,且老化后的胶膜的物理机械性能比老化前的有所改善。蔡汉海等^[20]用超细碳酸钙补强天然胶乳,并对改性天然胶乳的胶乳性质及硫化胶膜老化前后的模量、拉伸强度、撕裂强度进行了研究,研究表明,超细碳酸钙在天然胶乳胶膜中分布均匀,可有效地提高胶膜的撕裂强度,拉伸强度及弹性模量。

1.3 蒙脱土补强天然胶乳 蒙脱土是一种天然无机纳米矿物,是由一片铝氧八面体夹在2片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构矿物。通过有机改性后,有机插层剂取代了层间的无机阳离子,得到疏水性有机蒙脱土,使层间距增大;聚合物分子与有机插层剂结合,进一步增大层间距,使蒙脱土甚至达到可剥离的程度,从而制备纳米级材料。敖宁建^[21]利用来自粘土矿物的蒙脱土原土和经过十二至十八烷基三甲基氯化铵或溴化铵处理的有机蒙脱土,经过碾磨获得片层厚度为5~500 nm的纳米蒙脱土,再使之分散到天然胶乳中,通过普通的制备工艺制得成品。该方法工艺简单,制得的医用制品耐老化性能、抗拉伸性能、抗撕裂性能和抗微生物渗透性能优良。陈美等^[22-23]通过十六烷基三甲基溴化铵

(CTAB)与自制处理剂的混合液作为蒙脱土的插层剂,采用液-液方法制备蒙脱土/天然胶乳胶膜,并采用广角X-射线和透射电子显微镜(TEM)研究蒙脱土和蒙脱土/天然胶乳胶膜的超微结构,研究结果表明,经过插层剂处理的蒙脱土片层均匀有序地分布在天然胶乳中,复合胶样的热氧稳定性显著提高;他们还将蒙脱土加入到浓缩天然胶乳中,经超声波处理后制备胶管,同时测定了试样的老化性能,研究结果表明,加入 $w = 4\%$ 的蒙脱土,胶管老化后拉伸强度的变化率由 -46.8% 升至 -24.7% ,300%定伸应力、500%定伸应力和扯断伸长率的变化率也有相应提高。李普旺等^[24-25]在天然胶乳与有机蒙脱土混合体系中加入具有2种官能团的单体—甲基丙烯酸甲酯(MMA),并使之原位聚合,在MMA与NR接枝的同时实现对蒙脱土插层,制备改性胶乳,并对其力学性能、耐热稳定性和等速升温热降解动力学进行了研究,结果表明,硫化胶膜的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等性能大幅度提高,动态力学性能和耐热稳定性得到明显改善。NRL的反应级数为2.4,其表观反应活化能为 $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而蒙脱土接枝插层改性胶乳的反应级数为1.8,其表观反应活化能为 $151.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。VARGHESE等^[26-28]将3种不同类型的层状硅酸盐(含氟锂蒙脱土、膨润土和英属印度粘土)分别与预硫化天然胶乳混合,采用乳液共混法制备预硫化天然胶乳纳米复合材料,通过X-射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对纳米复合材料的结构进行表征,并对其胶膜的物理机械性能进行了研究,结果表明,胶膜的模量、撕裂强度、拉断伸长率、应力松弛率和耐溶剂性等都得到了提高。TASSAWUTH Pojanavaraphan等^[29]采用冷冻干燥技术以钠蒙脱土与天然胶乳为原料,分别制备了不同钠蒙脱土含量的预硫化天然胶乳/粘土气凝胶纳米复合材料,结果表明,当粘土用量为3份时,形成了粘土气凝胶结构,改善了聚合物与填料间的相互作用,复合材料的交联密度增大,邵尔硬度提高。

1.4 羟基磷灰石补强天然胶乳 羟基磷灰石(Hydroxy apatite,简称HA)是最常见的一种生物活性材料,它含有生物体组织所必需的钙和磷元素,且不含其他有害元素,是动物骨骼与牙齿的主要无机成分,具有良好的生物相容性。其分子结构中的羟基能与蛋白质发生作用,并对其进行有效屏蔽。同时,纳米羟基磷灰石的存在还能对复合材料的综合力学性能进行改善,因此也被称为生物活性陶瓷材料。符新等^[30-33]采用常温水热利用超声合成的办法合成与人体中羟基磷灰石非常相似的纳米晶体,并结合现代纳米复合技术,将纳米羟基磷灰石($n\text{-HA}$)或经偶联剂甲基丙烯酸丙酯三乙氧基硅烷(KH-570)改性的 $n\text{-HA}$ 加入到天然胶乳中,并制备出羟基磷灰石/天然胶乳复合乳胶膜,同时对复合乳胶膜力学性能、蛋白质含量以及生物相容性进行了测试,结果表明, $n\text{-HA}$ 的分子结构中的羟基与胶乳中蛋白质发生作用,对其进行屏蔽,可以解决制品的过敏现象,同时改性后 $n\text{-HA}$ 和NRL两相间界面作用增强,复合乳胶膜表观交联密度及综合力学性能明显提高。THIANGCHANYA等^[34]研究了气相二氧化硅(SiO_2)和羟基磷灰石(HA)对辐射硫化天然胶乳(RVNRL)胶膜的撕裂强度、老化性能、降解和水溶性蛋白含量的影响,结果表明,改性胶膜的撕裂强度、老化性能和拉伸强度提高,降低了胶乳制品中水溶性蛋白含量。

2 有机粒子补强天然胶乳

淀粉、纤维素和壳聚糖等作为一种自然界来源广泛的多糖类生物材料,与传统的增强材料如玻璃纤维、炭黑、碳酸钙等相比,具有可再生、低成本及环境友好材料等优点,被广泛地应用在轮胎行业或其他橡胶制品中。但是,在胶乳制品中应用的报道较为少见。范玉晶等^[35]将木薯淀粉糊化后,加入天然胶乳,考察了淀粉用量及偶联剂 $g\text{-}\alpha\text{-氯丙基三甲氧基硅烷}$ (KH-551)用量对天然胶乳胶体性质及硫化胶膜物理机械性能的影响,结果表明,经KH-551处理后的木薯淀粉对天然胶乳有明显的补强作用,天然胶乳硫化胶膜的物理机械性能得到显著提高。桂红星^[36]将经氯气氧化降解法制备的纳米纤维微晶加入到天然胶乳中,对天然胶乳进行补强,结果表明,在天然胶乳中加入少量的纳米纤维素微晶,其硫化胶膜的物机性能得到显著的提高;当纳米纤维素微晶用量为4%时,硫化胶膜的拉伸强度、300%定伸应力、拉断伸长率和撕裂强度分别比纯天然胶乳胶膜提高了69%、105%、28.6%和210%。卢光等^[37-38]先将浓缩天然胶乳预硫化,用稳定剂充分稳定后,再用调节剂将其pH值调节到4,然后加入壳聚糖的乙酸溶液,制得预硫化天然胶乳/壳聚糖共混膜材料,其研究结果表明,该材料具有比天然胶乳更良好的拉伸性能、抗撕裂性能、耐老化性能,以及亲水性能和生物相容性能,可用于外科手术手套、应用检查手套、导尿管、避孕套、引流管

等医用胶乳制品的生产。彭政等^[39-40]采用胶乳共混法制备了天然橡胶/羧甲基壳聚糖(NR/CCS)复合胶膜,并对复合材料的力学性能、热稳定性和抗菌性能进行了研究,结果表明,壳聚糖的加入,增大了复合胶膜的交联密度,提高了其拉伸强度以及弹性模量,改善了胶膜的整体性能,并赋予材料良好的抗菌性能。RAO等^[41-43]通过注膜法制备了天然胶乳/壳聚糖(NRL/CS)热塑性生物可降解复合材料,并对复合胶膜的力学性能及热稳定性进行了研究,结果表明,复合胶膜的力学性能得到提高;热降解活化能符合霍洛维茨-梅茨格方程,当NRL/CS为85/15时,其降解活化能值最大,材料表现出较好的热稳定性。

3 树脂补强天然胶乳

胶乳与溶解性树脂的配料都具有粒子结构,在凝胶及硫化后仍保持这种独立性,树脂在粒子间缩聚,构成补强或假补强结构,在这种结构中,橡胶粒子与树脂由酯键或氢键连结起来。因此,树脂对胶乳的补强引起了国内外研究者的广泛关注。LEBRAS和PICCINI^[44-46]最早提出,将预缩聚的合成树脂水溶液加入到胶乳中,并对烯烃树脂、氨基塑料和酚醛塑料对天然胶乳的补强作了系统的研究,结果表明,树脂加入到胶乳后,其作用类似活性填料,它的补强既有化学作用又有物理作用,所得硫化胶膜的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能都得到改善。张辉等^[47-48]研究了由间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)组成的纤维增强橡胶复合材料浸胶剂的成膜性能,并考查了间苯二酚(R)/甲醛(F)的摩尔比、RF/胶乳(L)的干质量比及不同胶乳的干质量比对玻璃纤维线绳用RFL胶膜的成膜性能和撕裂性能的影响,结果表明,R/F摩尔比为1:1.8时,胶膜表面分布较均匀,撕裂强力、断裂功及断裂伸长率最大,初始模量最小;RF/L干质量比为16:100时,胶膜表面分布较为均匀,撕裂强力最大。何映平等^[49-51]采用不同制备工艺研究了聚苯乙烯树脂乳液对天然胶乳的胶体性质、成膜性能及其硫化胶膜力学性能的影响,结果表明,聚苯乙烯树脂乳液对天然胶乳具有良好的补强作用;采用就地聚合工艺所得的补强胶乳解决了预聚并用工艺容易造成增稠现象的问题,补强胶乳硫化胶膜的耐溶剂(甲苯、汽油)性得到改善;采用预备并用工艺所得的补强胶乳仍具有良好的成膜效果。蔡汉海等^[52]用聚氯乙烯与预硫化天然胶乳的混合进行天然胶乳补强的研究表明,当聚氯乙烯的用量达到2.5~20份时,能有效地提高撕裂强度,且塑化后聚氯乙烯在提高抗撕裂强度方面更优。GORTON等^[53]先在高氨胶乳中加入固定碱,通过充分排氨法将氨含量降低至0.1%~0.2%,再加入足量甲醛,然后在缓慢搅拌下加入水合肼,10~20 min后,肼和甲醛便缩合成为聚合物,即制得肼-甲醛树脂补强天然胶乳,这种胶乳硫化胶膜硬度大,拉伸强度、撕裂强度均获得改善。除此之外,其他一些合成树脂,如尿素-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、间苯二酚-三聚氰胺树脂、联氨-甲醛树脂、丁二烯和苯乙烯共聚物(10:90)等均可以预缩聚的水溶液形式加入到胶乳中,并且在适宜的条件下还可获得一定的补强效果^[53]。

4 其他填料补强天然胶乳

张凯等^[54]以甲基丙烯酸酯类单体与苯乙烯为原料,采用乳液聚合法制备苯丙乳液,并对苯丙乳液改性预处理天然胶乳的性能进行了研究,结果表明,当苯丙乳液/天然胶乳用量比不超过50/50时,改性天然胶乳胶膜的物理性能良好。STEPHEN S Ochigbo等^[55]在低剪切下制备聚醋酸乙酯(PVAc)/天然橡胶(NR)复合薄膜的研究结果表明,复合薄膜的拉伸强度和拉伸伸长率都随PVAc含量的增加而非线性变化,当PVAc的含量为85%时,其拉伸强度最大。刘虎邱^[56]研究了在适当的pH值条件下,把天然乳胶和丝胶接枝物进行杂凝聚共混,并考察了不同的对比对乳液性能以及成品胶膜的影响,结果表明,杂凝聚共混改性的乳液粒子呈现明显的核壳结构,核层为天然乳胶粒子,壳层为丝胶接枝物粒子,且壳层不止一层;杂凝聚共混乳液所成的薄膜表面改善了天然乳胶薄膜存在的细小裂纹,表面致密有明暗条纹,且用壳聚糖修饰后的薄膜表面平整光滑;共混改性后的胶膜的交联密度、耐溶剂性能和拉伸强度均优于天然橡胶胶膜。彭政等^[57]采用乳液共混和自组装技术制备了天然橡胶(NR)/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料的,研究表明,MWCNTs均匀地分散在天然橡胶乳液中,复合膜的力学性能显著提高,玻璃化转变温度向高温偏移,其热稳定性比纯NR的好。

5 结 语

天然胶乳的补强主要是通过橡胶粒子与补强剂粒子直接接触,使两者形成良好的接触面,并通过共沉成膜起到补强天然胶乳的作用,提高胶乳制品的性能。目前,人们主要对天然胶乳进行有机树脂补强和无机纳米粒子等方面的研究,但纳米粒子的团聚效应和合成树脂的难以控制性,使取得的补强效果不是十分显著,且还对天然胶乳的稳定性产生不利影响,因此,仍需广大科研工作者在不破坏天然胶乳稳定性的条件下,探索对天然胶乳补强效果显著的补强技术,使天然胶乳制品朝着高性能、低成本、低污染的应用领域拓宽。

参考文献:

- [1] 李付亚,傅和青,瞿金清,等. 改性天然胶乳研究进展[J]. 粘接, 2007, 28(2): 34-38.
- [2] 林文光. 天然胶乳的基本特性与生胶性质[J]. 云南热作科技, 1993, 16(1): 44-46.
- [3] 谭海生. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 34.
- [4] 刘庆燕,汪传生,吴明生. 天然胶乳补强技术的进展[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(4): 30-32.
- [5] 孙东华,赵丽春. 气相白炭黑水分散体补强天然胶乳的研究[J]. 西南农业学报, 2006, 19(增刊): 267-270.
- [6] 何映平,陈国雄,梁友军. 纳米 SiO₂ 改性天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(6): 1-3.
- [7] 敖宁建. 用纳米 SiO₂ 改性胶乳制备新型医用橡胶手套[J]. 应用化学, 2005, 22(6): 673-675.
- [8] 罗勇悦,邱权芳,冯春芳,等. 胶乳共混法天然橡胶/二氧化硅纳米复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6): 152-154.
- [9] ZHENG Peng, LING Xue-kong, LI Si-dong, et al. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 3130-3139.
- [10] 李南平,徐天才,何映平. PMMA/SiO₂ 杂化材料改性天然胶乳正交试验[J]. 热带农业科学, 2006, 26(2): 25-28.
- [11] 杨波,刘东辉,李菊兰. 纳米 SiO_x 改性天然胶乳用表面处理剂的选择[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 18-21.
- [12] 杨波. 纳米 SiO_x 改性天然胶乳工艺及机械性能的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学应用化学, 2007.
- [13] 唐翠芳. 填料对预硫化天然胶乳胶膜性能的影响[J]. 制品与工艺, 2000(2): 25-26.
- [14] 孟飞. 胶乳级碳酸钙在天然胶乳薄膜制品中的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(1): 33-35.
- [15] 陈美,邓春梅,张北龙,等. 纳米 CaCO₃/天然胶乳医用制品微观结构与热空气老化性能的研究[J]. 电子显微学报, 2005, 24(4): 432.
- [16] 陈美,邓春梅,曾宗强. 纳米 CaCO₃/天然胶乳医用制品性能的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(12): 29-31.
- [17] 邓春梅,陈美,曾宗强,等. 改性纳米碳酸钙对天然胶乳胶膜性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 229-231.
- [18] 邓春梅,陈美,罗世地,等. 改性纳米碳酸钙对天然胶乳胶膜热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(10): 608-610.
- [19] MANROSHAN S, BAHARIN A. Effect of nanosized calcium carbonate on the mechanical properties of latex films[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 1550-1556.
- [20] CAI Han-hai, LI Si-Dong, TIAN Guo-ren, et al. Reinforcement of natural rubber latex film by ultrafine calcium carbonate[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 982-985.
- [21] 敖宁建. 纳米蒙脱土改性天然胶乳医用制品的制备方法: 中国, 1821289 [P]. 2006-08-23.
- [22] 陈美,张北龙,曾宗强,等. 蒙脱土/天然胶乳胶膜的超微结构[J]. 电子显微学报, 2006, 25(增刊): 169-170.
- [23] 敖宁建,陈美,周慧玲,等. 物医学工程蒙脱土改性医用胶乳制品老化性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(3): 18.
- [24] 黄茂芳,高天明,李普旺,等. 纳米蒙脱土改性天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(6): 12-14.
- [25] 李普旺,黄茂芳,吕明哲,等. 蒙脱土接枝插层改性胶乳与天然胶乳热降解动力学的研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(3): 5-8.
- [26] SIBY Varghese, KARGER-KOCSIS J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates[J]. Polymer, 2003, 44: 4921-4927.
- [27] SHERA Mathew, SIBY Varghese. Natural rubber latex-based nanocomposites with layered silicates[J]. J Rubb Res, 2005, 8(1): 1-15.
- [28] SHERA Mathew, SIBY Varghese, RAJAMMAL G, et al. Dipping characteristics of layered silicates-natural rubber latex nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 58-65.
- [29] TASSAWUTH Pojanavaraphan, RATHANAWAN Magaraphan. Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 1968-1977.
- [30] 霍凯,王江,符新,等. 纳米羟基磷灰石/天然胶乳复合乳胶膜的制备及性能表征[J]. 化学工程师, 2010(1): 1-3.
- [31] 王江,霍凯,王小红,等. 一种新型复合医用乳胶膜的制备及其生物学性能研究[J]. 弹性体, 2011, 21(2): 36-39.

- [32] 王小红, 霍凯, 赵同建, 等. 改性剂对 n-HA/NRL 复合医用乳胶膜结构与性能的影响[J]. 弹性体, 2010, 20(6): 8-12.
- [33] 霍凯. 纳米羟基磷灰石/天然胶乳医用胶膜的制备和性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2010.
- [34] ADUL Thiangchanya, CHAYAGRIT Siri-upathum, NUTCHANART Na-ranong, et al. Improvement of RVNRL film properties by adding fumed silica and hydroxy apatite[J]. J Sci Technol, 2003, 25(1): 53-61.
- [35] 范玉晶, 桂红星. 木薯淀粉补强天然胶乳的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(4): 2300-2302.
- [36] 桂红星. 纳米纤维素微晶制备新方法及其应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2006.
- [37] 卢光, 余和平, 曾宗强, 等. 一种预硫化天然胶乳/壳聚糖共混膜材料及其制备方法: 中国, 101870778 [P]. 2010-10-27.
- [38] 卢光, 余和平, 曾宗强, 等. 一种提高预硫化天然胶乳胶膜抗撕裂性能的交联技术: 中国, 102070792 [P]. 2011-05-25.
- [39] 伊智峰, 罗勇悦, 丁丽, 等. 天然橡胶/羧甲基壳聚糖抗菌复合材料的制备与性能研究[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 5-6.
- [40] 王庆煌, 罗勇悦, 伊智峰, 等. 天然橡胶/羧甲基壳聚糖抗菌复合膜的力学性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(增刊): 38-40.
- [41] RAO V, JOHNS J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 92(3): 801-806.
- [42] JOHNS J, RAO V. Characterization of natural rubber latex/chitosan blends[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2008, 13: 280-291.
- [43] RAO V, JOHNS J. Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 2217-2223.
- [44] JEAN Lebras, IVAN Piccini. Direct reinforcement of natural rubber latex mixes[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1951, 43(2): 381-386.
- [45] JEAN Lebras. The reinforcement of rubber by resins[J]. Rubber chemistry and technology, 1962(5): 1308-1314.
- [46] IVAN Piccini. The direct reinforcement of rubber in latex. II. Synthetic resins formed in situ by the addition to latex of the starting materials of their resinification[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1953, 26(1): 207-219.
- [47] 张辉, 覃小红, 王善元, 等. 浸胶用间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)成膜性及其胶膜撕裂性能的研究[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2004, 30(5): 47-52.
- [48] 张辉, 申明霞, 覃小红, 等. 玻璃纤维线绳用 RFL 胶膜成膜性能及撕裂性能的研究[J]. 橡胶工业, 2004, 51(10): 607-612.
- [49] 何映平. 不同工艺制备聚苯乙烯树脂乳液补强天然胶乳的研究[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(5): 15-21.
- [50] 何映平, 谭海生. 苯乙烯树脂乳液补强天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 热带农业科学, 1999(4): 1-5.
- [51] 何映平, 谭海生. 就地制备聚苯乙烯树脂乳液补强天然胶乳的性能研究[J]. 热带作物学报, 1999, 20(4): 16-24.
- [52] 蔡汉海, 王华笔, 王见红. 改善天然胶乳手套抗撕裂性能的方法[J]. 热带农业工程, 2001(2): 7-11.
- [53] 胡又牧, 巍邦柱. 胶乳应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 195-200.
- [54] 张凯, 蓝仁华, 傅和青, 等. 苯丙乳液改性天然胶乳的研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(6): 339-342.
- [55] STEPHEN S O, ADRIAN S L, WALTER W F. Latex derived blends of poly(vinyl acetate) and natural rubber: thermal and mechanical properties[J]. J Mater Sci, 2009, 44: 3248-3254.
- [56] 刘虎邱. 丝胶改性水性聚氨酯的合成及其在天然胶乳中的应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [57] PENG Zheng, FENG Chun-fang, LUO Yong-yue, et al. Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques[J]. Carbon, 2010, 48: 4497-4503.

Research Progresses in the Study on Reinforcement of Natural Rubber Latex

LUO Wen-jie¹, WANG Zhi-fen¹, LI Si-dong², FANG Lin¹, LIN Hua¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: In the report, the reinforcement of natural rubber latex by inorganic and organic particles, resin emulsion and other fillers were reviewed, and the future research direction of latex reinforcement technique was also analyzed simply.

Key words: natural rubber latex; inorganic particles; organic particles; resins; reinforcement