

粘土/NBR 纳米复合材料的性能研究^{*}

张立群 孙朝晖 王一中 王益庆 伍社毛 吴友平 刘力

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 利用独创的粘土晶层/胶乳纳米互穿技术获得了粘土/NBR 纳米复合材料。通过X 光衍射、透射电子显微镜证实和分析了其纳米分散相结构。物理性能的研究结果表明,当粘土用量较小时,复合材料的拉伸强度便达到了一个较高的水平,且远高于炭黑N330补强胶料的水平。复合材料的定伸应力随粘土用量的增大而直线上升,耐磨性迅速提高。当粘土用量达到20份时,复合材料的气密性优于用CIIR制造的无内胎子午线轮胎气密层胶料。

关键词 粘土, NBR, 纳米复合材料, 气密性

目前,聚合物纳米复合材料以其优异的性能而成为聚合物研究领域的一个热点,但取得工业化应用的成果却很少。纳米复合技术比较复杂是一个重要的原因,因此寻找有效且易实现工业化的纳米复合技术是从事这项研究者的的重要工作。分散相的选择是聚合物纳米复合材料制备的另一个关键问题。由层状硅酸盐组成的粘土,在适当的化学力或物理力的作用下能够再分层并分散于聚合物基质中,其来源广泛,价格低廉,因此受到许多研究者的青睐^[1~4]。

我们利用一种专利技术——粘土晶层/胶乳纳米互穿技术^[5,9],已经成功地制备了粘土/SBR 纳米复合材料。在本文中,我们介绍了粘土/NBR 纳米复合材料的制备及其物理性能的研究结果。

1 实验

1.1 原材料

NBR 胶乳,牌号为240,固形物质量分数约为0.40,丙烯腈质量分数约为0.30,北京乳胶厂提供;NBR,牌号为NANCAR 1051×26,丙烯腈质量分数约为0.26,天津怡昌化工公司提供;粘土,原化学工业部化学矿产地质研究院提供;CIIR 气密层胶料,北京轮胎厂提供;其它配合剂为市售。

1.2 纳米复合材料的制备

在强烈的搅拌下将粘土分散于水中,静置24 h 后,除去沉淀物,使其固形物质量分数为0.02~0.04。在此水悬浮液中,粘土晶层在层间阳离子的水化作用下而彼此分离。

取一定量的粘土水悬浮液,与一定量的NBR 胶乳混合,在助剂和相容剂的作用下搅拌一段时间,此时的粘土晶层与胶乳粒子彼此穿插,相互隔离。随后加入电解质溶液,使二者微观纳米分散结构“固化”下来,最后干燥即可得到粘土/NBR 纳米复合材料。

纳米复合材料中粘土的用量由水悬浮液和胶乳用量的比例来决定。在本实验中,复合材料中粘土的用量分别为5,10,20,30和40份。

1.3 配方

纳米复合材料基本配方为:纳米复合材料(含100份NBR) 变量;氧化锌 5;硬脂酸 2;促进剂TMTD 2;促进剂CZ 3;防老剂4010NA 2;邻苯二甲酸二丁酯 10。

对比用胶料为炭黑补强NBR 胶料和粘土直接与NBR 混炼混合的胶料,其中炭黑和粘土的填充量分别为5,10,20,30和40份,其它配合剂同纳米复合材料。

1.4 混炼和硫化

先将纳米复合材料或NBR 塑炼到一定程度,然后在开炼机上加入配合剂,对比用胶料还要加入炭黑或粘土。混炼均匀后,根据胶料各自的正硫化时间进行硫化,硫化温度为160℃。

1.5 测试

采用日立H-800型透射电子显微镜(TEM)

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 张立群,男,29岁。博士,教授。主要从事聚合物加工、共混改性和聚合物基复合材料等方面的研究。获得和申请了4项发明专利,并获1项原化学工业部发明二等奖。已发表论文40余篇。

观察纳米复合材料的分散结构;采用 HZG4/4B 型 X 光衍射仪测定纳米复合材料中粘土的晶层间距。其它常规测试均按相应的 ASTM 标准进行。

2 结果与讨论

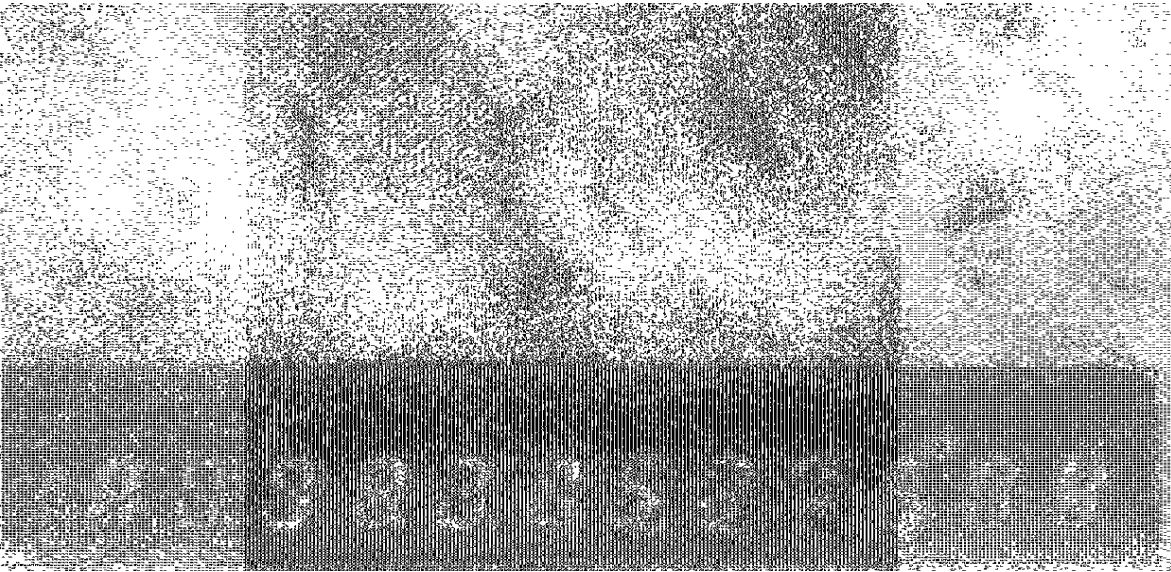
2.1 粘土/NBR 纳米复合材料分散相结构

分别采用透射电子显微镜和 X 光衍射仪观察和测试粘土/NBR 纳米复合材料的微观分散结构,分别见图 1 和 2。

从图 1 可以看出,在复合材料中,分散着以下 3 种基本单元:

- (1)粘土单晶层,其厚度约为 1 nm;
- (2)粘土单晶层的聚集体,其层间距基本上保持着原始状态,即没有聚合物插入其中;
- (3)粘土单晶层的聚集体,但其层间距较原始状态有所增大,这是胶乳表面活性物质和少量大分子在混炼过程中向晶层间渗透的结果。

后两种聚集体的厚度尺寸约为 10~30 nm。这 3 种基本单元又组成了一系列的松散聚集体。随粘土用量的减小,分散也更精细,更重要的是,粘土晶层在复合材料中会发生取向行为,粘土晶层的长度和宽度约为 100~300 nm。



(a)粘土用量 10 份,放大 2 万倍

(b)粘土用量 30 份,放大 2 万倍

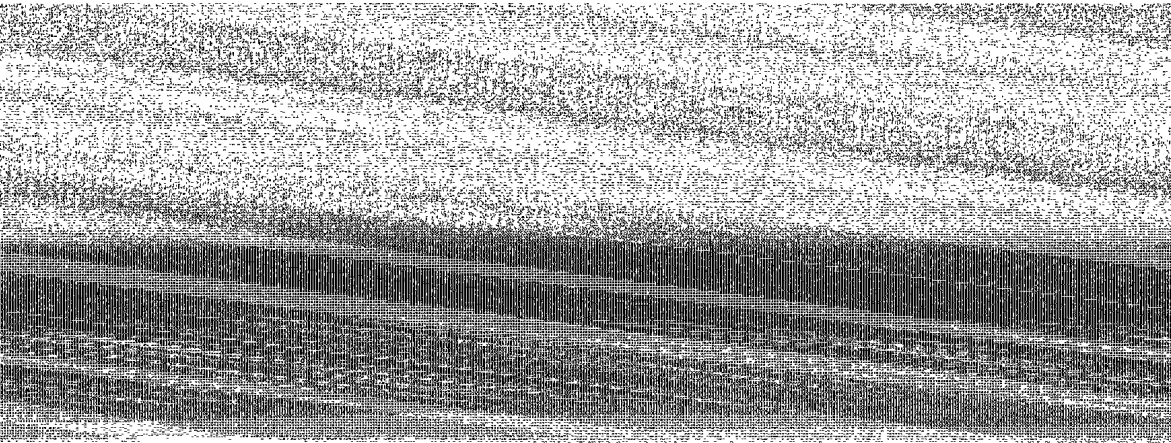


图 1 粘土/NBR 纳米复合材料的 TEM 照片

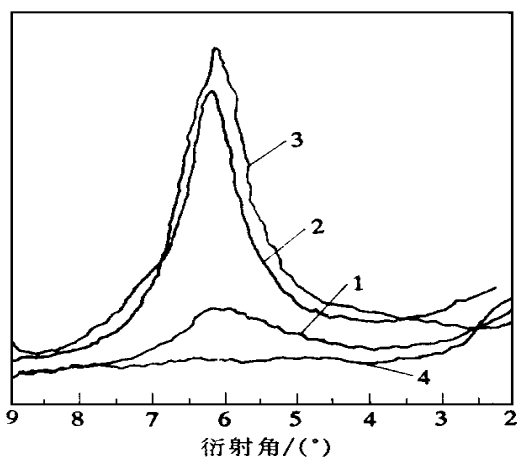


图2 X光衍射谱图

1—5份粘土的纳米复合材料；2—10份粘土的纳米复合材料；3—30份粘土的纳米复合材料；4—粘土水悬浮体系

从图2可以看出,在X光衍射谱图上,不同的粘土用量均有一个峰,对应的平均晶层间距约为1.4 nm,且随着粘土用量的增大,峰的高度逐渐增大。这说明纳米复合材料中的粘土晶层没有达到完全单晶层分散的水平,存在周期性排列的晶层聚集体。粘土用量越高,这种聚集体的数目越多,X光衍射谱图上的峰强度也越高。

粘土在橡胶中的纳米分散结构取决于所采取的纳米复合技术和粘土、NBR胶乳的性质。在图2中粘土水悬浮液的X光衍射曲线表明,粘土晶层在水中已达到了单晶层分散的水平。

虽然加入了助剂和相容剂,但由于胶乳粒子的体积效应,混合液中的胶乳粒子数目不足以完全地隔离粘土单晶层。

粘土/橡胶纳米复合材料的分散度主要取决于粘土的种类。粘土的种类不同,其所含的蒙脱石质量分数也不同,阳离子交换量也有较大差异,阳离子类型也不一致,这些指标都将对最终的分散结构产生影响。

分散度取决于胶乳粒子的大小以及它们与粘土晶层间的作用程度。胶乳粒子粒径越小,与粘土晶层间的作用力越强,分散度就越高。有关这方面的研究,作者将作后续报道。

理论上讲,粘土晶层在橡胶基体中的分散度越高,即粘土单晶层的数目越多,则复合材料的模量就越高,弹性越小,硬度和强度也越大。

由于绝大多数橡胶制品需要的是强伸性能与高弹性兼顾的材料,故要求粘土在纳米复合材料中的分散度不必太高。

2.2 粘土/NBR 纳米复合材料的力学性能

粘土/NBR 纳米复合材料的分散结构决定了它的力学性能。粘土/NBR 纳米复合材料(湿混粘土)、炭黑 N330 补强 NBR 胶料和粘土与 NBR 直接混炼混合(干混)胶料的性能对比结果见图3~6。

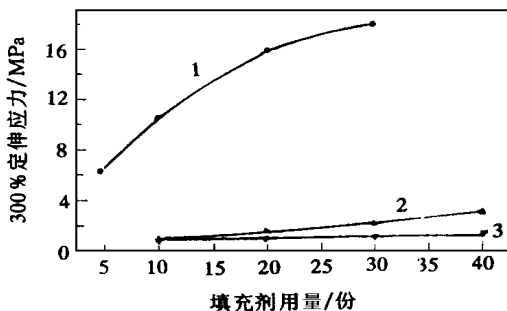


图3 材料的300%定伸应力

1—湿混粘土；2—高耐磨炭黑；3—干混粘土

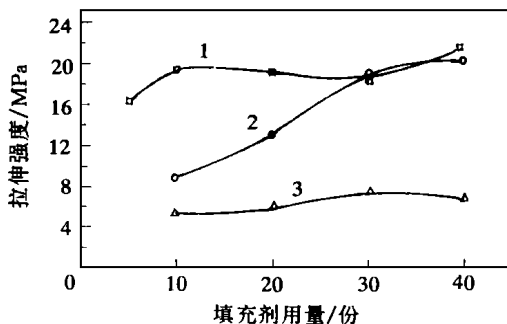


图4 材料的拉伸强度

注同图3

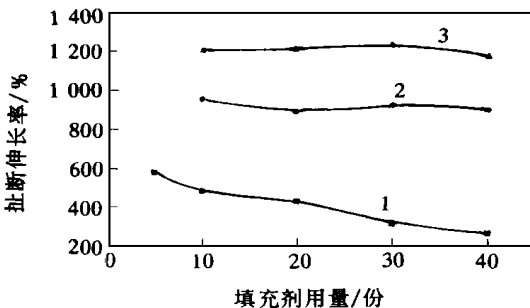


图5 材料的扯断伸长率

注同图3

从图3可以看出,纳米复合材料的定伸应力远高于炭黑 N330 补强胶料和干混粘土胶料。这是由于片层结构能够较球形颗粒更显著

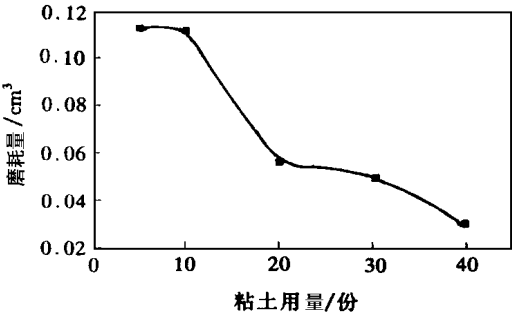


图6 纳米复合材料的耐磨性

地限制高分子链的活动能力,从而大大提高橡胶的定伸应力。在干混粘土胶料中,由于粘土呈颗粒形态,而且粒径较大,因此干混粘土的定伸应力最小。

从图4可以看出,粘土用量小于30份时,复合材料的拉伸强度就达到一个相当高的水平,明显高于炭黑N330补强的硫化胶。其主要原因在于粘土晶层具有精细的分散结构和阻碍裂纹扩展的能力。随着粘土用量的增大,粘土聚集体数目增多,已分散的粘土晶层间距减小(由此造成晶层界面剪切应力大大提高),从而导致复合材料的拉伸强度上升趋势减缓。

粘土晶层及其聚集体对高分子链强烈的限制是导致复合材料具有较小扯断伸长率的主要原因,这种限制作用是随粘土用量的增大而加剧的。

从图6可以看出,随着粘土用量增大,复合材料耐磨性迅速提高,达到相当耐磨的水平。

2.3 粘土/NBR 纳米复合材料的气密性

粘土/NBR 纳米复合材料与CIIR 气密层胶料的气密性对比见图7。

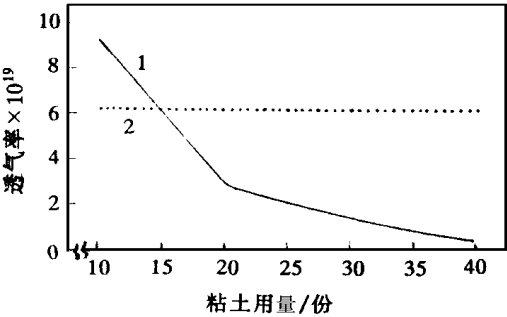


图7 纳米复合材料与CIIR 胶料的气密性对比

1—粘土/NBR 纳米复合材料; 2—CIIR 胶料

从图7可以看出,随着粘土用量的增大,复合材料的气密性迅速提高,当粘土用量达到20

份时,气密性便超过了CIIR 无内胎子午线轮胎气密层胶料。

粘土晶层的比表面积和面积/厚度比均非常大,强烈地阻碍了气体分子在胶料中的扩散行为,使其运动路径大大延长。同时,粘土晶层也降低了高分子的热运动,减小了气体在橡胶中的扩散和渗透系数。纳米复合材料优异的强伸性能和极高的气密性,可望使其在气密层胶料和内胎胶料中得以应用。粘土/NBR 纳米复合材料的价格不足CIIR 的1/2。

2.4 粘土/NBR 纳米复合材料的加工性能

由于粘土已在混炼前均匀地分散于橡胶中,因此纳米复合材料的混炼加工时间明显缩短,且其它配合剂的吃入性能和分散性能也很好。纳米复合材料具有良好的包辊性能、很低的收缩性和较大的粘度,半成品挺性也很好。

3 结论

(1)采用粘土晶层/胶乳互穿纳米复合技术,可获得粘土/NBR 纳米复合材料。

(2)粘土/NBR 纳米复合材料具有优异的强伸性能,较高的耐磨性和很好的气密性,可以在高定伸的NBR 制品、轮胎气密层胶料和内胎胶料中应用。

(3)粘土/NBR 纳米复合材料价格便宜,可望替代价格昂贵而且加工和物理性能均有缺陷的IIR 和CIIR 制造轮胎气密层或者内胎。

参考文献

- 1 Fukushima Y, Inagaki S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *Journal of Inclusion Phenomena*, 1997, 5: 473
- 2 Frisch H L, Xue Y P. Hybrid inorganic/organic interpenetrating polymer networks based on zeolite 13X and polystyrene. *Journal of Polymer Science (Part A: Polym. Chem.)*, 1995, 33: 1979
- 3 Frisch H L, Mark J E. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubers. *Chem. Mater.*, 1996, 8: 1735
- 4 Meier P L. Polymerization of styrene with initiator ionically bound to high surface area mica: grafting via an unexpected mechanism *Macromolecules*, 1994, 27: 1637
- 5 张立群 王一中, 王益庆, 等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料制备及性能研究. *特种橡胶制品*, 1998, 19(2): 6
- 6 张立群 王一中, 余鼎声, 等. 粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法. 中国发明专利, 98101496 8 1998