

有机粘土/NBR 纳米复合材料的微观结构与性能

王林艳¹, 张 涛¹, 胡 刚¹, 谭英杰², 梁玉蓉^{1,2*}

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

摘要: 试验研究几种起始层间距不同的有机粘土及制备方法对有机粘土/NBR 纳米复合材料微观结构和物理性能的影响。结果表明: 有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距较其起始层间距增大; 与熔体法相比, 预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能较好, 复合材料中有机粘土的分散尺寸更小, 分散相态更加细致、均匀。

关键词: 有机粘土; NBR; 纳米复合材料; 熔体法; 预膨胀法; 微观结构

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ330.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)11-0653-05

粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法包括溶液法^[1]、熔体法^[2-4]、乳液法^[5-7]和预膨胀法^[8]等。预膨胀法结合了溶液法的优点(易于产生剥离结构)与熔体法的优点(高剪切, 无环境污染, 对现代橡胶工业设备的适应性强), 具有一定新颖性及较好的应用价值^[8]。

聚合物熔体插层的相关工艺参数及橡胶高分子链插层进入层状硅酸盐或脱离受限状态机理的研究表明^[9-14], 剥离结构是有机粘土在橡胶基体中分散状态的最佳体现, 但是完全剥离结构是很难得到的, 不同起始层间距的有机粘土对粘土/橡胶纳米复合材料的性能及微观结构产生影响。

本工作分别采用熔体法和预膨胀法制备有机粘土/NBR 纳米复合材料, 研究制备方法对有机粘土品种对有机粘土/NBR 纳米复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号为 N41, 中国石油兰州石化公司产品。丙烯酸, 天津市天大化学试剂厂产品。有

机粘土, 牌号为海名斯(HMS), 海名斯精细化工(长兴)有限公司产品; 牌号为 1.30P 和 1.44P, 美国 Nanocor 公司产品; 十一烯酸接枝改性粘土(C₁₁)和十八烯酸接枝改性粘土(C₁₈), 北京化工大学实验室制备。

1.2 基本配方

NBR 100, 有机粘土(变品种) 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 硫黄 2, 促进剂 DM 1.5。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机, 上海拓林轻化机械厂产品; H-800 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品; D/Max 2500 VB2+/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪, 日本理学公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 熔体法

分别将 NBR 与各种粘土在开炼机上混炼, 通过强烈的机械剪切作用使其混合均匀, 随后加入各种配合剂, 混炼均匀后下片(厚度为 1 mm、宽度为 200 mm)。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$, 得熔体法制备的有机粘土/NBR 复合材料。

1.4.2 预膨胀法

将有机粘土与丙烯酸按 1 g : 1 mL 混合, 在三辊研磨机上研磨 20 min 得预膨胀有机粘土; 将 NBR 与预膨胀有机粘土在开炼机上混炼, 加入配合剂混匀下片。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$, 得预膨胀法制备的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50873095); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-09-0873)

作者简介: 王林艳(1986—), 女, 河北保定人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事粘土/橡胶纳米复合材料的制备、结构与性能研究。

* 通信联系人

有机粘土/NBR 复合材料。

1.5 测试分析

1.5.1 XRD 分析

有机粘土的起始层间距及有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距采用 XRD 仪进行测试。试验条件为:工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描范围 $0.5^{\circ} \sim 10^{\circ}$,扫描速率 $1 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 物理性能

复合材料的物理性能按相应的国家标准进行测试。拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

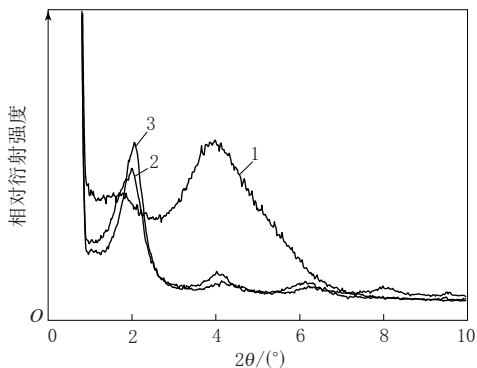
1.5.3 微观结构

将有机粘土/NBR 纳米复合材料在低于 -100°C 的温度下冷冻超薄切片,并收集在铜网上,采用 TEM 观察纳米复合材料的微观分散结构并进行拍照,测试电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1~3 所示为 HMS,1.30P 和 1.44P 有机粘土以及分别采用熔体法和预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱。

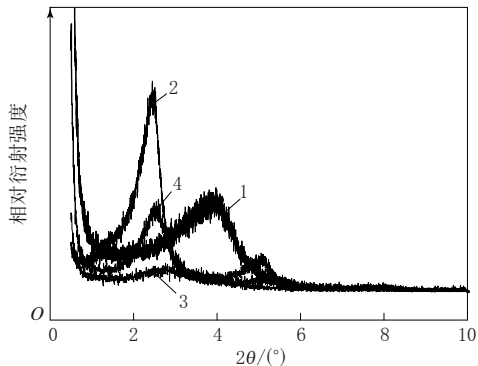


1—HMS 有机粘土;2—熔体法制备的复合材料;
3—预膨胀法制备的复合材料。

图 1 HMS 有机粘土和 HMS 有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱

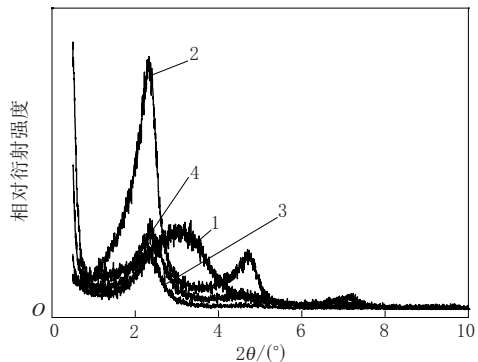
从图 1 可以看出,HMS 有机粘土的起始层间距为 1.8 nm,熔体法和预膨胀法制备的 HMS 有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距均为 4.3 nm。

从图 2 可以看出,1.30P 有机粘土的起始层



1—1.30P 有机粘土;2—预膨胀 1.30P 有机粘土;
3—熔体法制备的复合材料;4—预膨胀法制备的复合材料。

图 2 1.30P 有机粘土和 1.30P 有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱



1—1.44P 有机粘土;2—预膨胀 1.44P 有机粘土;
3—熔体法制备的复合材料;4—预膨胀法制备的复合材料。

图 3 1.44P 有机粘土和 1.44P 有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱

间距为 2.2 nm,预膨胀后层间距为 3.6 nm,熔体法和预膨胀法制备的 1.30P 有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距分别为 3.2 和 3.5 nm。从图 3 可以看出,1.44P 有机粘土的起始层间距为 2.9 nm,预膨胀后层间距为 3.8 nm,熔体法和预膨胀法制备的 1.44P 有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距均为 3.8 nm。复合材料中经有机小分子预膨胀的有机粘土直接被剥离成纳米片层分散在橡胶基体中,表现为复合材料衍射峰的相对衍射峰强度明显下降。此外,预膨胀法制备有机粘土/NBR 纳米复合材料衍射峰的相对衍射强度明显高于熔体法制备的复合材料。这表明预膨胀法制备的纳米复合材料比熔体法具有更多的插层结构,尽管二者都未达到完全剥离结构(二级衍射峰明显存在)。

从图 1~3 还可以看出,1.30P 和 1.44P 有机

粘土经有机小分子的预膨胀作用后,其层间距分别增大了 1.4 和 0.9 nm,起始层间距较小的 1.30P 有机粘土增幅更大。由预膨胀法和熔体法制得的纳米复合材料中 HMS,1.30P 和 1.44P 有机粘土的层间距比起始层间距分别增大了 2.5,2.5 nm;1.3,1.0 nm 和 0.9,0.9 nm。说明有机粘土的起始层间距越小,预膨胀后制备的纳米复合材料中有机粘土的层间距增幅越大;而有

机粘土的起始层间距越大,纳米复合材料中有机粘土的层间距增幅越小。这可能是由于当有机粘土的起始层间距较大时,不论是有机小分子的溶剂化作用还是橡胶混炼过程中强烈的机械剪切力都很难再大幅度提高有机粘土的层间距。

2.2 物理性能

有机粘土品种及制备方法对有机粘土/NBR 纳米复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

项 目	熔体法					预膨胀法				
	HMS	1.30P	1.44P	C ₁₁	C ₁₈	HMS	1.30P	1.44P	C ₁₁	C ₁₈
邵尔 A 型硬度/度	50	52	53	50	51	53	52	53	51	51
100%定伸应力/MPa	1.17	1.32	1.20	1.03	1.01	1.24	1.34	1.22	1.13	1.17
300%定伸应力/MPa	2.20	2.75	2.30	2.11	2.19	2.61	2.80	2.46	2.14	2.29
拉伸强度/MPa	2.92	3.40	3.63	2.16	1.96	4.24	3.45	3.72	2.20	2.34
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	12	11	14	9	8	17	13	14	10	11

从表1可以看出,对于HMS,1.30P和1.44P 有机粘土填充的复合材料,随着有机粘土起始层间距的增大,熔体法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度增大,定伸应力呈增大趋势。说明有机粘土的层间距越大,层与层之间的相互作用力越小,从而更有利于橡胶大分子的插层及剥离结构的产生,复合材料的物理性能越好。C₁₁ 和 C₁₈ 填充的有机粘土/NBR 复合材料的物理性能较 HMS,1.30P 和 1.44P 填充的有机粘土/NBR 复合材料差。

与熔体法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料相比,预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能均有不同程度提高,其中 HMS/NBR 纳米复合材料的拉伸强度、撕裂强度分别提高了 45% 和 39%。丙烯酸预膨胀有机粘土是利用丙烯酸基团与有机粘土表面的季铵盐离子进行置换,将丙烯酸基团引入粘土片层表层,使其层间距扩大;此外,引入丙烯酸基团能降低粘土片层的表面能,丙烯酸基团中有活泼的双键,易反应,这也就决定了用丙烯酸预膨胀有机粘土所制备的纳米复合材料性能的优异性。

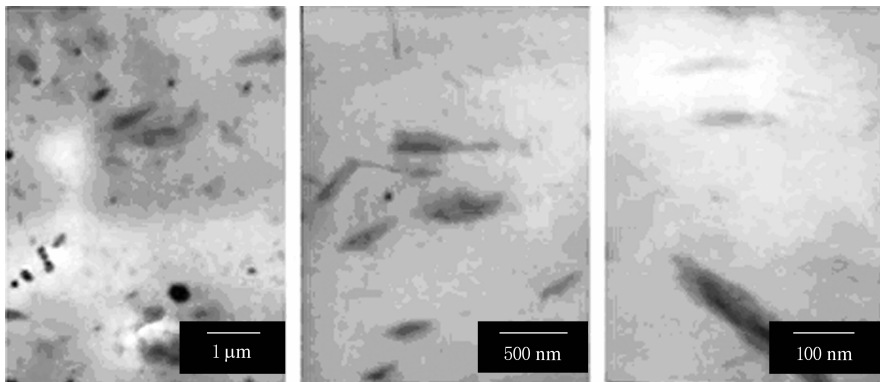
从表 1 还可以看出,有机粘土的起始层间距不同,与熔体法相比,预膨胀法制备复合材料物理性能的提高幅度不同,起始层间距较小的 HMS 有机粘土/NBR 复合材料的性能提高幅度最大,

其次为 1.30P 有机粘土/NBR 复合材料,提高幅度较小的为具有最大起始层间距的 1.44P 有机粘土/复合材料。分析认为,有机小分子预膨胀有机粘土的过程中,有机小分子的用量相同,有机粘土起始层间距越小,其表面季铵盐离子的置换率越高,层间距增幅越大,物理性能的提高幅度也越大。因此,将预膨胀法应用在起始层间距较小的有机粘土中,可使复合材料物理性能大幅提高,这为预膨胀法的优化应用奠定了基础,使预膨胀法具有更广阔的应用前景。

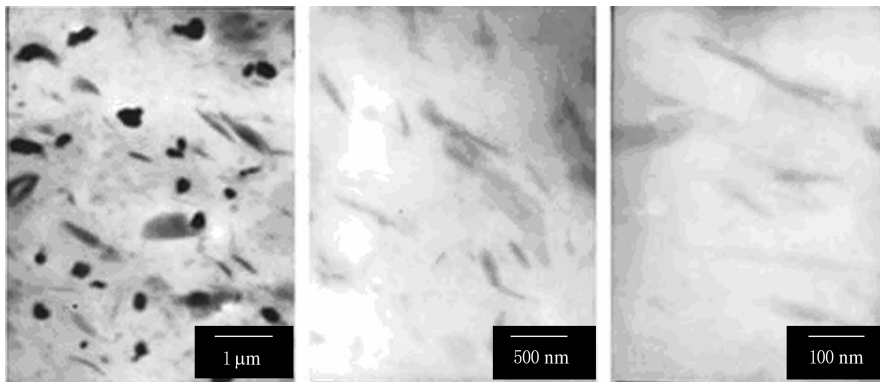
2.3 TEM 分析

图 4 所示为熔体法和预膨胀法制备的 C₁₈ 有机粘土/NBR 纳米复合材料的 TEM 照片。

从图 4 可以看出:当 TEM 照片放大倍数较小时,预膨胀法制备的 C₁₈ 有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的插层结构明显多于熔体法制备 C₁₈ 有机粘土/NBR 纳米复合材料(图中灰色部分代表有机粘土);当 TEM 照片放大倍数较大时,复合材料中存在着大量带阴影的线束以及云雾状片层结构,它们是以几片或片层聚集体的形式存在于橡胶基体中,说明有机粘土片层间已插入了橡胶大分子,并且这些插层结构在厚度方向上小于 100 nm,即形成了纳米级复合材料。对比熔体插层法,采用预膨胀法制备的纳米复合材料中有机粘土的分散尺寸更小,分散相态更加细



(a)熔体法



(b)预膨胀法

从左到右放大倍数分别为 1 万、5 万和 10 万。

图 4 熔体法和预膨胀法制备的 C_{18} 有机粘土/NBR 纳米复合材料的 TEM 照片

致、均匀。此结果证明了预膨胀法制备有机粘土填充橡胶复合材料的可行性和优越性。

3 结论

(1)有机粘土/NBR 纳米复合材料中有机粘土的层间距较其起始层间距增大,有机粘土的起始层间距越小,预膨胀法制备的纳米复合材料中有机粘土的层间距增幅越大。

(2)与熔体法相比,预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能较好。

(3)与熔体法相比,预膨胀法制备的纳米复合材料中有机粘土的分散尺寸更小,分散相态更加细致、均匀。

参考文献:

- [1] Ma J, Xu J, Ren J H, et al. A New Approach to Polymer/Montmorillonite Composites[J]. Polymer, 2003, 44 (16): 4619-4624.
- [2] Usuki A, Tukigase A, Kato M. Preparation and Properties of

EPDM-clay Hybrids[J]. Polymer, 2002, 43(8):2185-2189.

- [3] Kim J T, Oh T, Lee D H. Morphology and Rheological Properties of Nanocomposites Based on Nitrile Rubber and Organophilic Layered Silicates[J]. Polymer International, 2003, 52(7):1203-1208.
- [4] 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.
- [5] Zhang L Q, Wang Y Z, Wang Y Q, et al. Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-butadiene Rubber Nano-composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(11):1873-1878.
- [6] Wang Y Z, Zhang L Q, Tang C H, et al. Preparation and Characterization of Rubber-clay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(11):1879-1883.
- [7] Wu Y P, Zhang L Q, Wang Y Q, et al. Structure of Carboxylated Acrylonitrile-butadiene Rubber (CNBR)-clay Nanocomposites by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (11):2842-2846.
- [8] Liang Y R, Cao W L, Zhao L, et al. A New Strategy to Im-

- prove the Gas Barrier Property of Isobutylene-isoprene Rubber/Clay Nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(3): 270-276.
- [9] Liang Y R, Lu Y L, Wu Y P, et al. Effects of Heat and Pressure on Intercalation Structures of Isobutylene-isoprene Rubber/Clay Nanocomposites. I. Prepared by Melt Blending [J]. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 2005, 43(19): 2653-2664.
- [10] Liang Y R, Lu Y L, Wu Y P, et al. Pressure, the Critical Factor Governing Final Microstructures of Cured Rubber/Clay Nanocomposites [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(11): 926-931.
- [11] Lu Y L, Liang Y R, Wu Y P, et al. Effects of Heat and Pressure on Microstructures of Isobutylene-isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(1): 27-36.
- [12] Liang Y R, Cao W L, Zhang X B, et al. Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Different Polarities of Nitrile-butadiene Rubber with Clay [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(1): 3087-3094.
- [13] Liang Y R, Wang Y Q, Wu Y P, et al. Preparation and Properties of Isobutylene-isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites [J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(1): 12-17.
- [14] Lu Y L, Zhao L, Mao L X, et al. Impact of Curing Temperature on Microstructures and Properties of Isobutylene-isoprene Rubber/Clay Nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(2): 1034-1042.

收稿日期: 2011-05-09

Microstructure and Properties of Organic Clay/NBR Nanocomposite

WANG Lin-yan¹, ZHANG Tao¹, HU Gang¹, TAN Ying-jie², LIANG Yu-rong^{1,2}

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The effects of different initial layer spacing of organic clay and preparation method on the microstructure and physical properties of organic clay/NBR nanocomposites were investigated experimentally. The results showed that, the layer spacing of organic clay in the nanocomposite was larger than the initial layer spacing. Compared with the composites prepared by melt method, the physical properties of the nanocomposite prepared by pre-expansion method were better, the dispersion size of organic clay was smaller, and the dispersion phase was finer and more uniform.

Key words: organic clay; NBR; nanocomposite; melt method; pre-expansion method; microstructure

第 9 届中国国际轮胎博览会圆满结束

中图分类号: F27 文献标志码: D

2011 年 9 月 9 日, 由北京海富展览服务有限公司主办的第 9 届中国国际轮胎博览会在上海光大会展中心圆满结束。此届展会是展览面积最大的一届, 展览面积超过 2.2 万 m², 展商将近 300 家。

2010 年, 尽管全球经济气候变幻莫测, 但中国轮胎在世界市场上的占有率继续增长。作为亚洲领先的轮胎贸易平台——中国国际轮胎博览会, 集中了全球及全国轮胎及周边产品的购买力, 迎接了 7 200 名专业买家, 其中 3 030 名买家来自中国大陆以外的 103 个国家和地区, 超出了各参展商的期望。

展商方面, 除了中国的本土企业, 还包括国外品牌驻中国的代表以及来自五大洲包括美国、英国、德国、荷兰、印度、意大利、白俄罗斯、新加坡、韩国、中国台湾省等国家和地区的境外展商。

据现场展商反馈, 本届展会接待的客户含金量高、数量多。一些国内外的专业买家也反馈展商多, 产品品种广泛, 为他们提供了一个高效的采购及寻找合作伙伴的机会。

为了提高展会的可观性, 并协助中国轮胎产品更顺畅地走出国门, 主办方专程从美国国家交通部公路安全局(NHTSA)及上海市质量技术监督局邀请专家举行了研讨会, 介绍美国轮胎的最新标准并探讨轮胎质量问题。

(北京海富展览服务有限公司 张学军)