

超声波技术改性膨润土及其应用

周艳, 陈勇军, 贾德民

(华南理工大学材料学院, 广东广州 510640)

摘要: 采用超声波技术对膨润土进行有机改性, 研究不同的超声波工艺条件对改性结果的影响; 将改性膨润土与 NBR 胶乳共沉制得纳米复合材料, 并对其结构与性能进行探讨。试验结果表明, 650 W×30 min 超声波辐射条件是一个较好的工艺条件; 制得的复合材料为插层型纳米复合材料, 其物理性能较 NBR 有所提高。

关键词: 超声波; 膨润土; NBR 胶乳; 有机改性

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)11-0658-04

目前聚合物-膨润土纳米复合材料因其优良的性能正日益受到人们的重视。由于膨润土表面具有亲水性, 将其与高分子材料直接复合时两相的界面相容性很差, 无机粒子在有机相中的分散不理想, 容易聚集成团, 影响复合材料的性能。为了使纳米微粒能长期稳定地存在, 有机-无机相间应具有较强的相互作用, 这样才能较好地利用有机基质来阻止无机纳米微粒的团聚, 因此有必要对膨润土表面进行有机改性处理。利用膨润土层间阳离子的可交换性以及片层的可膨润性, 可将长碳链有机季铵盐置换到层间得到有机化膨润土。有机基团的引入使无机相和有机聚合物界面的粘合性能提高。

超声波作为一种新的技术在化学反应中得到了越来越广泛的应用, 对许多有机反应有明显的加速作用^[1,2], 并且具有时间短、效率高、耗能小等优点。本工作将超声波技术应用于长碳链季铵盐对膨润土的有机改性反应中, 研究了不同工艺条件下的改性结果; 同时将有机改性膨润土与 NBR 胶乳共沉得到插层型纳米复合材料, 并研究了其结构与性能的关系。

1 实验

1.1 原材料

十六烷基三甲基氯化铵(以下简称 C₁₆), 活

性物质质量分数为 0.70, 工业品, 广州新图精细化工有限公司产品; NBR 胶乳, 固形物质量分数为 0.20, 兰州化学工业公司合成橡胶厂产品; 膨润土, 800 目, 南海市非金属开发公司产品。

1.2 基本配方

NBR 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 4; 促进剂 CZ 1.4; 促进剂 DM 0.4; 硫黄 1.5。

1.3 试验设备与仪器

JY92-II 超声波细胞粉碎机, 频率为 20~25 kHz, 上海新芝生物研究所产品; D_{max}-II 型 X 射线衍射仪, 管电压为 30 kV, 铜钾 α 射线, 扫描速度为 5°·min⁻¹, 测试范围为 2~60°, 步长为 0.02°, 日本理学公司产品; HITACHI S-550 扫描电子显微镜(SEM), 加速电压为 25 kV, 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

(1) 超声波改性膨润土

先将 40 g 膨润土分散于 800 mL 蒸馏水中, 再将一定量 C₁₆ 溶于热蒸馏水后加入膨润土悬浮液中, 用一定功率超声波处理一段时间。过滤反应液, 蒸馏水洗涤有机化膨润土至滤液不含氯离子(滴加 0.1 mol·L⁻¹ 硝酸银无白色沉淀生成)。

(2) 改性膨润土/NBR 纳米复合材料的制备

先将一定量的 NBR 胶乳稀释到质量分数为 0.10, 再将有机改性膨润土分散于蒸馏水中, 两者混合, 并加入少许乳液稳定剂, 于 50 °C 下搅拌 4 h。反应完成后用质量分数为 0.15 的氯化钙溶液破乳, 洗涤, 先自然风干, 再于 60 °C 下真空烘干。

1.5 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 超声波改性膨润土

超声波是由一系列疏密相间的纵波构成,并通过液体介质向四周传播。当超声波能量足够高时会产生“超声空化”现象。空化气泡的寿命约为 $0.1 \mu\text{s}$,它在爆炸时释放出巨大的能量,并产生速度约为 $110 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的具有强烈冲击力的辐射流,使碰撞密度高达 $1.5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。空化气泡在爆炸的瞬间产生约 4000 K 和 100 MPa 的局部高温高压环境,冷却速度可达 $10^9 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这些条件足以使有机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧或热分解,并能促进非均相界面间的扰动和相界面更新,从而加速界面间的传质和传热过程。化学反应和物理过程的超声强化作用主要是由于液体的超声空化产生的能量效应和机械效应引起^[3]。与传统的搅拌加热技术相比,空化作用更容易实现反应物均匀混合,消除局部浓度不匀,提高反应速度,刺激新相的形成,对团聚体还可起到剪切作用。超声波用于膨润土的有机改性使反应无需机械搅拌,在常温下就能顺利进行,并且反应时间短。超声波处理时间和功率对改性膨润土的影响见表 1。

表 1 不同功率和时间的改性结果

项 目	膨润土	改性膨润土编号				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
功率/W	—	500	650	800	650	650
时间/min	—	30	30	30	15	45
d_{001} */nm	1.53	3.87	3.97	4.01	3.77	3.42

注: * d_{001} 值表示膨润土的层间距。

由表 1 可见,层间距随着超声波功率的增大而增大,但随着时间的延长,层间距先增大后减小。这是由于离子交换反应是一个可逆过程,当反应达到平衡后,时间过长会破坏平衡而引起解嵌入。结合能耗情况认为, $650 \text{ W} \times 30 \text{ min}$ 的超声波处理条件是一个较好的工艺条件。

2.2 改性膨润土的结构与热分析

长碳链烷基铵离子通过离子交换反应置换到膨润土层间,有机基团在层间以一定角度和结构

排列,使体系发生膨胀,层间距增大。有机铵离子的长度可根据下式计算:

$$d = 0.127n + 2d_M + R_{C-N}(1 + \sin\theta)$$

式中 0.127——碳链伸直时一个 $-\text{CH}_2-$ 贡献的长度, nm;

n ——烷基链上 $-\text{CH}_2-$ 的数目;

d_M —— $-\text{CH}_3-$ 的范德华直径, 为 0.3 nm ;

R_{C-N} —— $\text{C}-\text{N}$ 键长, 为 0.147 nm ;

θ —— $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键角, 为 108° 。

因此可得 C_{16} 的分子链长 $d_{C_{16}} = 2.8 \text{ nm}$, 可见烷基链在膨润土层间呈石蜡型双边层结构排列^[4]。由于两相邻硅酸盐晶片所夹的纳米带厚度 $D = d_{001} - 0.96 \text{ nm}$, 则烷基分子链与膨润土片层的夹角 $\alpha = \arcsin(D/2d_{C_{16}})$, 计算 α 约为 32° 。

膨润土与改性膨润土的热重分析谱如图 1 所示。由图 1 可见,膨润土在 150°C 前的自由水(即颗粒间以及晶层外表面的吸附水)质量损失率为 11.6% ; 450°C 后结构水(晶层中共价 $-\text{OH}$ 脱水产生)失重^[5]。而 C_{16} 改性膨润土在 150°C 前的自由水质量损失率为 3.4% , $190 \sim 460^\circ\text{C}$ 烷基季铵盐脱水与裂解质量损失率为 33.0% , 460°C 脱除硅酸盐层间 $-\text{OH}$ 失重。可见, C_{16} 已与膨润土发生了离子交换反应,且其质量分数约为 0.33 。

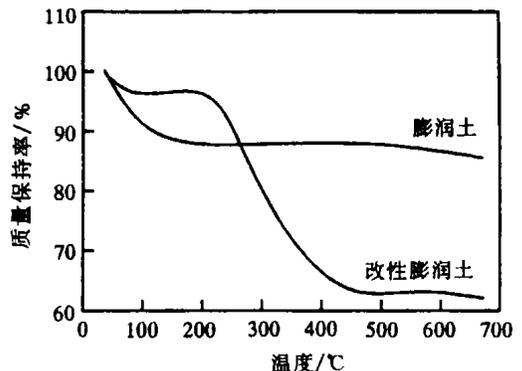


图 1 膨润土与改性膨润土的热失重曲线

2.3 改性膨润土/NBR 纳米复合材料的结构与性能

在 $650 \text{ W} \times 30 \text{ min}$ 超声波条件下制得的 2[#] 有机改性膨润土与 NBR 胶乳共沉制得复合材料,其 X 射线衍射谱见图 2。由于改性剂的引入使膨润土片层撑开,有利于橡胶高分子进入层间,使改性膨润土与 NBR 复合后膨润土的层间距 (4.09

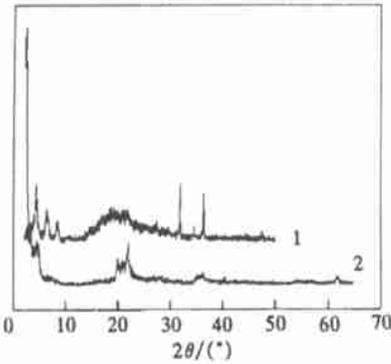


图2 2[#]改性膨润土/NBR复合材料的X射线衍射谱
1—2[#]改性膨润土/NBR; 2—2[#]改性膨润土

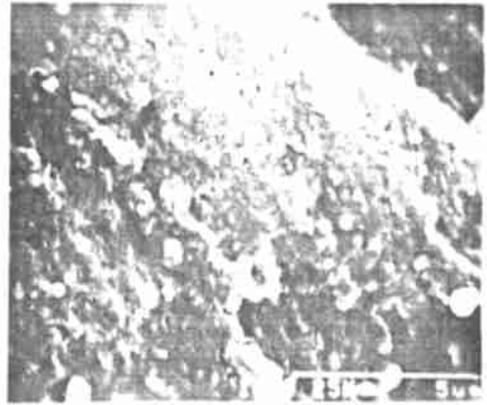


图3 2[#]改性膨润土/NBR复合材料的SEM照片

nm)进一步增大。但同时膨润土晶层仍呈现有序性,说明制得的材料是插层型纳米复合材料。

通过SEM观察2[#]改性膨润土/NBR复合材料的断面形态(如图3所示)发现,膨润土比较均匀地分散于橡胶基体中,无机与有机相界面模糊,说明有机长碳链的引入在很大程度上增大了膨润土与橡胶大分子的相容性。

在不同超声波条件下制得的改性膨润土与NBR复合材料的物理性能见表2。

由表2可见,与NBR相比,改性膨润土/NBR硫化胶的物理性能均有所提高。这是由于膨润土

本身是很好的补强剂,它以层状结构均匀地分散于橡胶基体中,从而与橡胶的自由体积相配越好,阻碍微裂纹扩展的能力也越高。改性膨润土与橡胶之间具有较大的界面作用,同时有机长碳链的引入使膨润土与橡胶界面大分子的相容性增大,因此复合材料的物理性能提高。采用传统的加热搅拌工艺,改性膨润土与NR胶乳共沉制得的复合材料也有类似的结果^[6],这主要是由于复合材料分子间的粘性增大的缘故^[7]。由表2还可以看出,2[#]改性膨润土/NBR复合材料的物理性能优于其它改性膨润土/NBR,进一步说明650 W×30 min的超声波辐射条件是一个较好的工艺条件。

表2 改性膨润土/NBR复合材料的物理性能

项 目	NBR	1 [#] 改性膨润土/NBR	2 [#] 改性膨润土/NBR	3 [#] 改性膨润土/NBR	4 [#] 改性膨润土/NBR	5 [#] 改性膨润土/NBR
300%定伸应力/M Pa	1.51	1.77	2.60	1.89	1.72	2.18
500%定伸应力/M Pa	2.18	3.09	4.09	3.39	2.19	3.27
拉伸强度/M Pa	2.33	5.84	6.44	5.74	5.98	5.95
扯断伸长率/%	520	600	580	600	620	620
扯断永久变形/%	3.0	12.0	10.0	11.2	10.0	10.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11.58	17.38	13.76	16.73	15.91	13.85
邵尔A型硬度/度	50	59	58	57	58	57

注:硫化条件为165℃×11 min;改性膨润土的质量为NBR胶乳的2%。

相对于溶液和熔融插层法来说,乳液插层法勿需溶剂,耗能小,工艺简单,易控制,因此改性膨润土/NBR复合材料具有十分广阔的应用前景。

3 结论

采用超声波技术对膨润土进行了有机改性,不同的超声波工艺研究表明,650 W×30 min是

一个较好的工艺条件。将改性膨润土与NBR胶乳共沉制得纳米复合材料,其物理性能较NBR有所改善。

参考文献:

- [1] 覃兆海,陈馥衡,谢毓元. 超声波在有机合成中的应用[J]. 化学进展,1998,10(1):63-73.
- [2] 颜家华,彭玉成. 高聚物的超声波合成研究进展[J]. 高分子

材料科学与工程, 1998, 14(5): 20-21.

- [3] 李春喜, 王子锦. 超声技术在纳米材料制备中的应用[J]. 化学通报, 2001, 64(5): 268.
- [4] Vaia R A, Rachel K. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates[J]. Chem. Mater., 1994, 6(7): 1 017-1 022.
- [5] Xie W, Gao Z M, Liu K L. Thermal characterization of organically modified montmorillonite[J]. Thermochimica Acta, 2001,

367-368; 339-350.

- [6] 周 艳, 汪 磊, 贾德民, 等. 橡胶/改性膨润土纳米复合材料研究——不同改性剂的影响[J]. 弹性体, 2001, 11(6): 12-15.
- [7] Wang Y Z, Zhang L Q, Tang C H. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78(11): 1 879-1 883.

收稿日期: 2002-05-14

Ultrasonic modification of bentonite and its application

ZHOU Yan, CHEN Yong-jun, JIA De-min

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The bentonite was modified with ultrasonic wave and the influence of different ultrasonic technologies on the modifying effect was investigated. A nano-composite was prepared by the coprecipitation of the modified bentonite and NBR latex, and the structure and properties of the composite were discussed. The results showed that a nano-bentonite/NBR latex composite with better physical properties was obtained by modifying the bentonite with 650 W×30 min ultrasonic wave.

Keywords: ultrasonic wave; bentonite; NBR latex; modification

龙涤集团有限公司工业用 聚酯长丝顺利投产

中图分类号: TQ342⁺.2 文献标识码: D

黑龙江龙涤集团有限公司年产 1 万 t 工业用聚酯长丝工程经过一年多的建设, 于 2002 年 6 月一次开车成功, 首批产品已投放市场, 其主要规格有 550dtex/105f, 1100dtex/210f 和 1670dtex/320f 三种, 第 1 种供汽车安全带等产品使用, 第 2, 3 种主要供橡胶行业使用, 用于生产轮胎帘子布、输送带用整体带芯、V 带用线绳及编缠式胶管用纱线。目前, 公司正在消化吸收引进技术, 稳定已经取得的强度达到 $8.6 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 的单项优异性能, 改善包括伸长、热收缩和耐热性等性能在内的综合性能。该项目是龙涤集团有限公司投资 1.3 亿元从日本东丽公司引进的部分主要生产设备和生产技术, 主要生产普通型聚酯长丝。该公司下一步准备实施年产 3 000 t 高模量低收缩型聚酯长丝项目, 新项目可为子午线轮胎和切割 V 带等橡胶制品提供高性能的骨架材料, 缩小与发达国家的差距, 并结束国内不能生产高模量低收缩型聚酯

长丝的历史。

(北京橡胶工业研究设计院 高称意供稿)

《橡胶工业》《轮胎工业》分获第 5 届 石化行业优秀期刊一、二等奖

中图分类号: TQ330 文献标识码: D

根据中国石油和化学工业协会“关于开展第 5 届全国石油和化工行业优秀期刊评选工作的通知”, 中国化工信息中心、中国化工情报信息协会联合组织了期刊评选工作。参评期刊近 130 种, 包括学术类、专业技术类、地方技术类、综合(检索)类。通过专家评审、同行评选和社会公议, 《橡胶工业》荣获本届优秀期刊专业技术类一等奖, 《轮胎工业》、《特种橡胶制品》、《中国橡胶》、《橡塑技术与装备》、《中国胶粘剂》荣获优秀期刊专业技术类二等奖, 《弹性体》、《世界橡胶工业》荣获优秀期刊专业技术类三等奖, 《橡胶参考资料》、《轮胎研究与开发》、《炭黑工业》荣获优秀内部期刊奖, 《橡胶工业》、《橡塑技术与装备》获广告奖。

(本刊编辑部供稿)