

蒙脱土/聚(衣康酸二异戊酯/异戊二烯) 纳米复合材料的结构与性能研究

姚 慧,王润国,邢庆宇,高 宁,储俊峰,张立群

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:采用乳液共沉法制备钠基蒙脱土/生物基合成橡胶聚(衣康酸二异戊酯/异戊二烯)(简称康戊胶)纳米复合材料,并对复合材料的化学结构、微观结构、硫化特性、物理性能和气密性能进行研究。结果表明:含有极性酯基团的康戊胶与蒙脱土具有较好的相容性;当蒙脱土用量为 5 份时,蒙脱土/康戊胶纳米复合材料为剥离型;当蒙脱土用量大于 5 份时,复合材料为隔离型;随着蒙脱土用量的增大,复合材料的定伸应力和拉伸强度增大,气密性能先显著提高后趋于平稳。

关键词:钠基蒙脱土;生物基合成橡胶;聚(衣康酸二异戊酯/异戊二烯);纳米复合材料;物理性能;气密性能

中图分类号:TQ333.99;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)11-0645-05

层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料在工业和学术界得到了较多关注。与传统炭黑和白炭黑填料相比,层状硅酸盐是一种更清洁、更环保的填料,且储量丰富、价格低廉、补强效果良好,已成为具有较好应用前景的橡胶纳米补强填料。

层状硅酸盐可用于橡胶^[1-2]、塑料^[3]、壳聚糖及大豆蛋白^[4]等材料的复合。层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的制备方法包括原位聚合法、溶液共混法、熔体插层法和乳液共沉法^[5-6]。原位聚合法可得到均一、剥离产物,但制备过程复杂,难以实现大规模应用。溶液共混法可工业大规模操作,但对环境不友好。熔体插层法简便、易行,但难以得到剥离型复合材料。乳液共沉法利用层状硅酸盐水化膨胀性和大多数橡胶具有乳液形式这一特点,直接将胶乳与填料一步复合,可达到较好的分散效果。

聚(衣康酸二异戊酯/异戊二烯)弹性体(简称康戊胶)是一种绿色的生物基合成弹性体,其中占 80% 的原料衣康酸酯来自甘蔗、玉米等发酵产物——衣康酸和异戊醇。衣康酸酯与少量异戊二

烯共聚以引入适量交联点^[7]。康戊胶含有大量极性基团酯基,与蒙脱土有较好的相容性。本工作通过乳液共混法制备蒙脱土/康戊胶纳米复合材料,并对其结构与性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

康戊胶胶乳,实验室自制;钠基蒙脱土,吉林省四平市膨润土厂产品。

1.2 试验配方

康戊胶 100,氧化锌 0.5,硬脂酸 0.2,硫黄 1,促进剂 CZ 4,促进剂 M 2,钠基蒙脱土 变量。

1.3 试样制备

1.3.1 蒙脱土/康戊胶絮凝胶

将 20 g 蒙脱土与 1 980 g 去离子水混合,混合液置于搅拌机上,以 $800 \text{ r} \cdot \text{h}^{-1}$ 的转速搅拌 8 h。溶液静置 24 h 以上得到稳定的悬浮液,测定悬浮液固含量后量取一定量悬浮液与康戊胶胶乳混合,搅拌混合液 20 min 后加入等体积的质量分数为 0.01 的氯化钙溶液絮凝,然后用去离子水洗涤至中性。将絮凝胶样在 60°C 的鼓风干燥箱中烘 6 h,再在 60°C 的真空干燥箱中烘干至恒质

基金项目:国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(51221002)

作者简介:姚慧(1988—),女,山东烟台人,现为清华大学在读博士研究生,主要从事生物基工程弹性体的合成与加工研究。

量,得蒙脱土/康戊胶絮凝胶。

1.3.2 硫化胶

胶料在开炼机上进行混炼,加入配合剂、硫化剂和促进剂等,混炼 15 min 后混匀下片,停放 2 h 后进行硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

(1)采用德国布鲁克公司生产的 Tensor 27 型傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 仪对硫化胶进行全反射扫描测试。

(2)采用日本理学株式会社生产的 Rigaku D/Max-III 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试硫化胶的 XRD 曲线, $\text{CuK}\alpha$ 射线源,扫描范围为 $0.5^{\circ} \sim 8.5^{\circ}$ 。

(3)硫化胶的气密性能采用自制自动化气密性测试仪进行测试,样品为 $\Phi 8\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ 的圆片,透过气体为氮气,测试温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

蒙脱土/康戊胶纳米复合材料(蒙脱土用量为 40 份)的 FTIR 谱如图 1 所示。

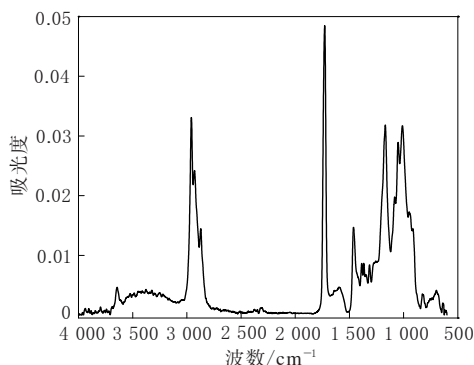


图 1 蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的 FTIR 谱

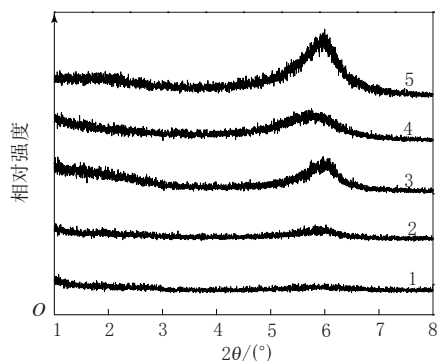
从图 1 可以看出: $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处为蒙脱土 Si—O—Si 的伸缩振动峰; $3\ 200 \sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处的宽带为 —OH 的伸缩振动带,这是由于钠基蒙脱土片层间少量不紧密结合水和紧密结合水共同作用形成氢键内伸缩振动的原因^[8]。可见,蒙脱土内多为无机成分。

$2\ 960$, $2\ 934$ 和 $2\ 873\text{ cm}^{-1}$ 处分别代表康戊胶中衣康酸酯和异戊二烯两种共聚单元中 —CH_3 , —CH_2 和 —CH 的伸缩振动吸收峰;

$1\ 728\text{ cm}^{-1}$ 处为衣康酸二异戊酯 C=O 的特征振动峰减弱; $1\ 168\text{ cm}^{-1}$ 处为衣康酸二异戊酯上 —C—O—C 伸缩振动峰。正是由于康戊胶中酯基等极性基团的存在,提高了康戊胶与蒙脱土的亲和性,在复合过程中,蒙脱土的羟基可与康戊胶中的酯键相互作用,形成较强的氢键作用力,有利于提高复合材料的界面结合作用。

2.2 XRD 分析

蒙脱土晶胞是 2 : 1 型层状硅酸盐,属单斜晶系,基本结构为两层硅氧四面体中夹一层铝氧八面体而构成的层状结构,之所以称之为 2 : 1 型层状硅酸盐也正是来源于这种夹心结构。钠基蒙脱土的 d_{001} 出现在 2θ 为 6.8° 处。不同用量蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的 XRD 曲线如图 2 所示。



蒙脱土用量/份: 1—5; 2—10; 3—20; 4—30; 5—40。

图 2 蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的 XRD 曲线

从图 2 可以看出,除 5 份蒙脱土填充的复合材料没有出现明显的衍射峰外,其他复合材料均在约 5.9° (层间距为 1.5 nm) 处出现蒙脱土的特征衍射峰。钠基蒙脱土本身的层间距是 1.26 nm ,层间距增大的主要原因是絮凝过程中使用氯化钙溶液作为絮凝剂, Ca^{2+} 插入了蒙脱土层间,使层间距略微增大,而不是橡胶大分子的插入引起的。

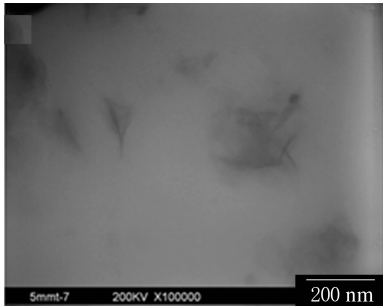
剥离型复合材料中的蒙脱土可达到完全层层分离,因此在 XRD 谱图上不会产生衍射峰,5 份蒙脱土/康戊胶复合材料就是剥离型的样品。其他样品在 1.5 nm 处的衍射峰强度随着蒙脱土用量的增大而增强,这是由于蒙脱土用量越大,越不易被分开。各试样特征峰虽然存在,但峰强都不高,说明试样为隔离型,即同时存在层层剥开的蒙脱土片层和一些带有层状规整结构的蒙脱土。

2.3 透射电子显微镜(TEM)分析

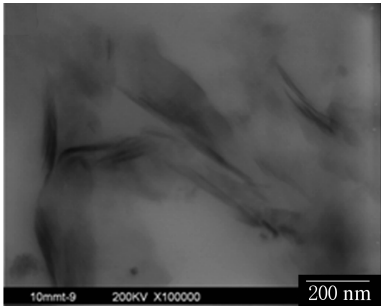
不同用量蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的 TEM 照片如图 3 所示。

浅色背景为康戊胶基体,黑色细线为蒙脱土片层。黑线粗细可反映蒙脱土片层厚度,而黑线长度则代表蒙脱土片层的长或宽。从图 3 可以看出:5 份蒙脱土/康戊胶复合材料中蒙脱土以单片层形式存在,且分散较为均匀、稀疏,说明该试样

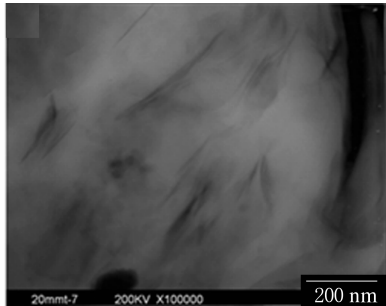
中蒙脱土是层层剥离的,为剥离型样品。添加 20,30 和 40 份蒙脱土复合材料可观察到很多多片层存在形式的蒙脱土,还同时夹杂着部分单片层填料,说明乳液共沉过程对片层有剥离效果但剥离不完全,因此形成这种同时含有剥离型和插层型结构的隔离型样品。分析认为,蒙脱土具有较大的宽厚比和比表面积,在悬浮液中易团聚,因此蒙脱土用量越大,片层越不易被完全剥离。



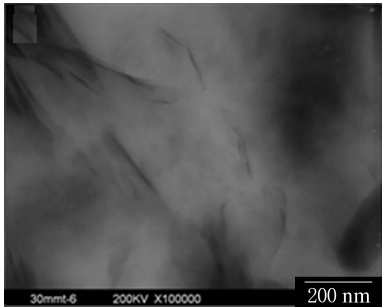
(a)5 份蒙脱土



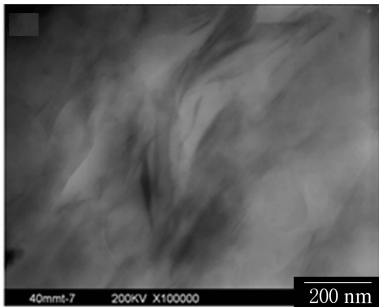
(b)10 份蒙脱土



(c)20 份蒙脱土



(d)30 份蒙脱土



(e)40 份蒙脱土

图 3 不同用量蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的 TEM 照片(放大 1 万倍)

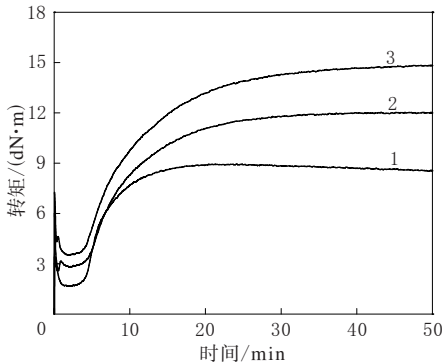
2.4 硫化特性

硫化曲线上最小转矩可表征胶料的流动性能,最大转矩表征胶料的模量,最大与最小转矩差可表征胶料的交联密度。图 4 所示为不同用量蒙脱土/康戊胶胶料的硫化曲线。

从图 4 可以看出:随着蒙脱土用量的增大,胶料的最小转矩和最大转矩均增大,即胶料的流动性能变差,模量增大;最大与最小转矩之差也增大,说明交联密度也增大。这主要是由于蒙脱土用量增大的同时复合材料内橡胶相含量减小,因此交联程度升高,在等量的硫黄硫化下,高蒙脱土用量的胶料硫化程度更高一些。

不同用量蒙脱土/康戊胶胶料的焦烧时间和硫化时间如表 1 所示。

从表1可以看出,随着蒙脱土用量的增大,蒙脱土/康戊胶胶料的正硫化时间呈延长趋势,这主要是由于蒙脱土片层限制了一部分大分子链段的



蒙脱土用量/份:1—10;2—30;3—40。

图 4 蒙脱土/康戊胶纳米复合材料的硫化曲线

表 1 不同用量蒙脱土/康戊胶胶料的
 燃烧时间和硫化时间

项 目	蒙脱土用量/份				
	0	10	20	30	40
t_{10}/min	4.3	4.3	4.5	4.7	4.6
t_{90}/min	10.0	11.2	18.1	20.1	23.6

运动,导致硫化时间延长,且蒙脱土用量越大,此现象越明显。

2.5 物理性能

不同用量蒙脱土/康戊胶复合材料的物理性能如表 2 所示。图 5 所示为不同用量蒙脱土/康戊胶复合材料的应力-应变曲线。

表 2 不同用量蒙脱土/康戊胶复合材料的物理性能

项 目	蒙脱土用量/份					
	0	5	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	23	40	51	61	66	74
100%定伸应力/MPa	0.2	0.6	0.8	1.4	1.8	2.5
拉伸强度/MPa	0.9	1.3	2.2	2.8	2.8	3.1
拉断伸长率/%	205	228	350	354	240	213
拉断永久变形/%	0	4	25	33	24	22

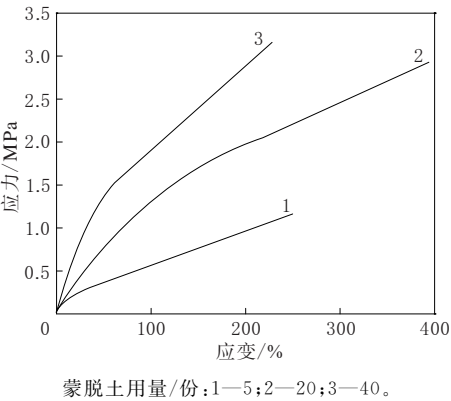


图 5 蒙脱土/康戊胶复合材料的应力-应变曲线

从表 2 可以看出,与纯康戊胶相比,5 份蒙脱土/康戊胶复合材料的 100%定伸应力提高了 2 倍,拉伸强度提高了 44%,说明具有纳米片层结构的蒙脱土具有较好的补强效果。随着蒙脱土用量的增大,复合材料的硬度、定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和拉断永久变形先增大后减小。蒙脱土是刚性粒子,片层有较大的长径比,在拉伸过程中限制了大分子链段运动,因此 100%定伸应力增大。蒙脱土片层之间及蒙脱土片层与橡胶大分子在拉伸过程发生滑移和取向使得拉伸强度增大。康戊胶中含有大量酯基团,分子极性较大,

能与蒙脱土较好结合,但这种界面结合力是分子间作用力,因此当蒙脱土含量提高时,层层相遇的几率增大,蒙脱土易产生团聚,补强效果提高不明显。

从图 5 可以看出,复合材料应力-应变曲线斜率为其初始模量,蒙脱土的用量越大,复合材料的初始模量越高。这是由于复合材料初始拉伸过程破坏的是填料网络,蒙脱土自身具有较大长径比使其片层容易相互搭接而形成较强的填料网络结构,因此蒙脱土用量大时初始模量较高。

2.6 气密性能

与炭黑、白炭黑相比,纳米分散的蒙脱土由于形状系数较大,能延长气体和小分子在橡胶中的透过路径,同时阻碍它们在橡胶大分子中的扩散,因此可以有效地提高弹性体的气体阻隔性能^[1]。图 6 所示为不同用量蒙脱土/康戊胶复合材料的透气率-蒙脱土用量关系曲线。

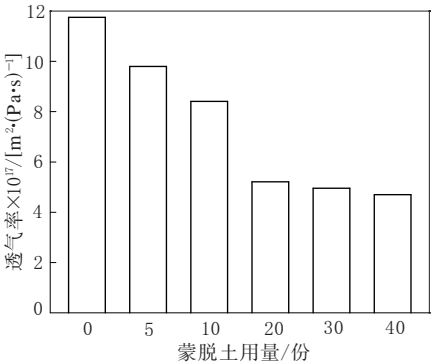


图 6 不同用量蒙脱土/康戊胶复合材料的透气率

从图 6 可以看出,纯康戊胶硫化胶的透气率为 $11.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$,填充 20 份蒙脱土的康戊胶复合材料透气率已降至 $5.2 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$,气密性能显著提高。随着蒙脱土用量的增大,复合材料的透气率先明显降低后趋于稳定。这与前述 XRD 和 TEM 分析中蒙脱土分散问题有关,当蒙脱土用量较大时,片层易产生团聚,分散变差,而对纳米复合材料性能最重要的影响因素为填料的分散性,因此蒙脱土/康戊胶复合材料气密性能的改善不如小用量时明显。

3 结论

(1)蒙脱土的羟基可与康戊胶中的酯键相互

作用,形成较强的氢键作用力,使康戊胶与蒙脱土具有较好的相容性。

(2)当蒙脱土用量为 5 份时,蒙脱土/康戊胶纳米复合材料为剥离型;当蒙脱土用量大于 10 份时,复合材料为隔离型,材料中既含有剥离型的单片层也含有部分插层型片层结构。

(3)随着蒙脱土用量的增大,蒙脱土/康戊胶胶料的硫化时间延长,复合材料的定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率先增大后减小,气密性能先显著提高后趋于平稳。

参考文献:

- [1] 王益庆,张惠峰,尹丽君,等. 累托石/SBR 纳米复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业,2003,50(8):457-461.
- [2] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 累托石/NR 纳米复合材料的结

- 构与性能研究[J]. 橡胶工业,2006,53(3):133-138.
- [3] 赵永生,王克俭,朱复华,等. 有机改性蒙脱土/木粉/PVC 复合材料的阻燃性研究[J]. 塑料工业,2007,35(6):161-164.
- [4] 王小英,刘博,汤玉峰,等. 累托石/聚合物纳米复合材料的新进展[J]. 无机材料学报,2012,27(2):113-121.
- [5] 祁向升,敖宁建,陈美,等. 胶乳法制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料研究[J]. 电子显微学报,2003,22(6):535-534.
- [6] 欧阳星,罗远芳,贾德民. 混炼插层法制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料[J]. 华南理工大学学报,2006,34(9):80-85.
- [7] Wang R, Ma J, Zhou X, et al. Design and Preparation of a Novel Cross-linkable, High Molecular Weight, and Bio-based Elastomer by Emulsion Polymerization[J]. Macromolecules, 2012,45(17):6830-6839.
- [8] 杨科,王锦成,郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状[J]. 上海工程科技大学学报,2011,25(1):65-70.

收稿日期:2014-05-21

Investigation on Structure and Property of Montmorillonite/ Poly(Diisoamyl Itaconate-co-Isoprene) Nanocomposite

YAO Hui, WANG Run-guo, XING Qing-yu, GAO Ning, CHU Jun-feng, ZHANG Li-qun
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The sodium based montmorillonite/bio-based synthetic rubber poly(diisoamyl itaconate-co-isoprene) nanocomposites were prepared by latex co-coagulation method, and the chemical structure, microstructure, curing behavior, physical properties and air tightness of the nanocomposites were investigated. The results showed that the compatibility between poly(diisoamyl itaconate-co-isoprene) having polar ester groups and montmorillonite was good. When the addition level of montmorillonite was 5 phr, most of the montmorillonite in the nanocomposite was exfoliated. When the addition level of montmorillonite was over 10 phr, the nanocomposite had phase separated structure. As the addition level of montmorillonite increased, the modulus and tensile strength of the nanocomposites increased, and the air tightness was improved sharply at first and then became stable.

Key words: sodium based montmorillonite; bio-based synthetic rubber; poly(diisoamyl itaconate-co-isoprene); nanocomposite; physical property; air tightness

一种高导电橡胶复合材料及其制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标志码: D

由北京化工大学申请的专利(公开号 CN 103289138A, 公开日期 2013-09-11)“一种高导电橡胶复合材料及其制备方法”, 涉及的高导电橡胶复合材料制备方法为: 首先通过在氧化石墨烯表面镀银制得高导电填料, 然后将其与橡胶水乳

液共混使镀银氧化石墨烯以单片层或极少量纳米片层分散在橡胶基体中, 再采用原位热压还原方法将氧化石墨烯还原为石墨烯, 形成石墨烯片层包裹胶乳粒子的网络结构。这种高导电橡胶复合材料在较低的填充量下即具有很高的电导率, 导电逾渗值低。

(本刊编辑部 赵 敏)