

乳液法有机蒙脱土/SBR 纳米复合技术的改进

洪晓斌, 陈一民, 谢 凯

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:对现有大分子乳液插层法制备蒙脱土/SBR 纳米复合材料技术进行改进。试验结果表明,使用低分子醇类混合物预分散有机蒙脱土,可使疏水的有机蒙脱土直接用于乳液插层法制备有机蒙脱土/SBR 纳米复合材料;在 SBR 胶乳中加入少量带羟基的聚合物水溶液,能够使有机蒙脱土层间距扩大,有利于提高插层动力;超声波对聚合物插层没有明显的强化作用。

关键词:SBR;有机蒙脱土;纳米复合材料;层间距;预分散

中图分类号:TQ331.4⁺1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)09-0524-03

蒙脱土/橡胶纳米复合材料因具有优异的性能而成为高性能橡胶的重要发展方向。大分子乳液插层法是将一定量的无机蒙脱土分散在水中,将蒙脱土水分散液加到胶乳中,然后加入絮凝剂使整个体系共沉,脱去水分,得到蒙脱土/橡胶纳米复合材料^[1,2]。该技术因具有工艺简单、控制容易、成本低廉等优点而备受青睐。据报道^[3,4],将蒙脱土水悬浮液与胶乳共混,利用超声波的空化和局部高温作用可增强分散及插层效果。粉体在基体材料中的分散是制备聚合物基纳米复合材料技术的关键。蒙脱土经有机改性后,表面能比无机蒙脱土低,在橡胶基体中的分散效果较好,与橡胶的相容性好^[5~7],却难于在水中良好地分散,尽管有机改性可使其层间距增大至 2 nm 左右,但胶乳颗粒的尺寸一般在 50~1 000 nm,胶乳粒子对有机蒙脱土的插层是极其困难的,因此,有机蒙脱土不能直接用于乳液插层法制备橡胶基纳米复合材料。

本工作采用低分子醇类混合物预分散有机蒙脱土后,将预分散有机蒙脱土加到 SBR 胶乳中,再加入少量带羟基的水溶性聚合物,对有机蒙脱土预插层,制备了有机蒙脱土/SBR 纳米复合材料。

作者简介:洪晓斌(1972-),女,广东潮阳人,国防科技大学讲师,在职博士研究生,主要从事高分子材料的合成与改性方面的研究工作。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 固形物质量分数 0.25, 中国石化齐鲁石化股份有限公司橡胶厂产品;有机蒙脱土,层间距 2.1 nm, 浙江丰虹粘土化工有限公司产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验配方

SBR 90, 有机蒙脱土 10, 氧化锌 5, 促进剂 D 0.5, 促进剂 DM 0.5, 促进剂 TMTD 0.2, 防老剂 4010NA 1。

1.3 试样制备

在 60 g 低分子醇类混合物中加入 10 g 有机蒙脱土,搅拌分散,将预分散有机蒙脱土加到 360 g 的 SBR 胶乳中混合均匀,加入少量带羟基的聚合物水溶液,搅拌 20 min 后,用适量盐酸(pH=3)絮凝,水洗,烘干。在混炼条件下,按配方加入防老剂、补强剂、硫化剂及硫化助剂,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 140 °C×1.5 h。

1.4 性能测试

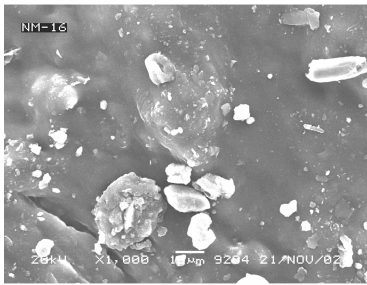
有机蒙脱土在 SBR 中的分散情况用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型电子扫描显微镜观察;复合材料 X 衍射谱图采用德国 Bruker 公司 AXS D8 advance 型 X 射线衍射仪测定,测定条件:靶材 Cu, 波长 $K\alpha^1=0.154\ 06\ \text{nm}$ 。

2 结果与讨论

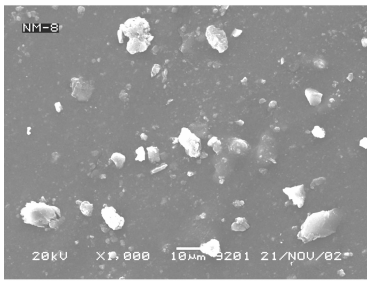
2.1 预分散对有机蒙脱土在 SBR 中分散性的影响

由于极性相近,未改性的无机蒙脱土在 SBR

胶乳中分散较为容易,直接加入 SBR 胶乳中,搅拌后体系从表观看均匀性良好;有机蒙脱土直接加入 SBR 胶乳中,经强烈搅拌,分散仍较为困难,大部分有机蒙脱土浮在乳液表面;有机蒙脱土经适量分散剂预分散后,搅拌下加入 SBR 胶乳中,搅拌 20 min 后的体系即可形成表观均匀的分散状态。使用分散剂前后未经混炼的有机蒙脱土/SBR 共混物中有机蒙脱土的分散情况如图 1 所示。



(a)未使用分散剂



(b)使用分散剂

图 1 有机蒙脱土/SBR 共混物 SEM 照片

从图 1 可以看出,与未使用分散剂的体系相比,使用分散剂的体系中有有机蒙脱土的分散效果好。分析原因认为,有机蒙脱土的表面能较低,有一定的疏水性,加入胶乳后,因表面不易被水润湿,虽经强烈搅拌,大部分有机蒙脱土在乳液表面仍呈团聚状分散,加酸絮凝时,有机蒙脱土团聚物被粘性胶乳粒子包入聚合物基体,因此分散效果较差;使用分散剂后,由于醇与水相容性好,因而被醇类分子包裹的预分散有机蒙脱土在乳液中分散良好。预分散使有机蒙脱土粒子在混炼前即具有良好的分散性,这有利于提高复合材料的性能、降低混炼能耗。但分散剂的用量要适当,用量过少,蒙脱土分散不佳;用量过多,易造成局部絮凝。

2.2 插层效果分析

2.2.1 超声分散对插层效果的影响

由于橡胶相对分子质量大和粘度高,在熔融状态下,其对有机蒙脱土直接插层是不可能的。乳液法插层过程中,胶乳粒子的尺寸较大,且大多数胶种如 NR 和 SBR 等极性弱,难以与有机蒙脱土层间分子产生较强的作用力,插层驱动力小。为增强插层效果,可在混合过程采用超声分散,利用超声的局部过热及空化作用强化插层效果。将预分散有机蒙脱土加入 SBR 胶乳中,搅拌均匀后超声分散,超声波频率及作用时间对有机蒙脱土层间距的影响如表 1 所示。

表 1 超声波对有机蒙脱土层间距的影响 nm

作用时间/min	频率/kHz	
	40	59
40	2.0	2.0
80	2.1	2.2

从表 1 可以看出,改变超声波的频率和作用时间,对有机蒙脱土层间距的影响不大,超声波对 SBR 插层无明显强化作用。

2.2.2 带羟基的聚合物水溶液对插层效果的影响

在加入预分散有机蒙脱土的 SBR 胶乳中加入少量带羟基的聚合物水溶液,搅拌 20 min 后絮凝,洗涤烘干后进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 2 所示。

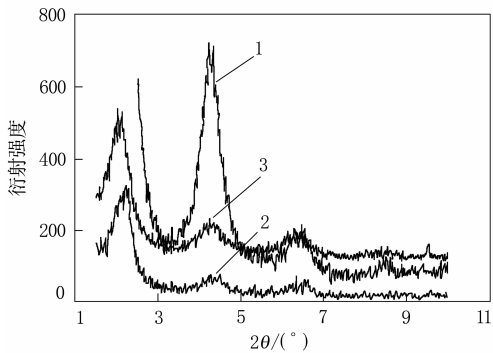


图 2 有机蒙脱土/SBR 复合材料 XRD 谱

1—未加入带羟基聚合物水溶液的体系(混炼前);2—加入带羟基聚合物水溶液的体系(混炼前);3—加入带羟基聚合物水溶液的体系(硫化后)。

从图 2 可以看出,未加入水溶性聚合物的体系在 2θ 为 4° 左右处的主峰对应的层间距为

2.1 nm,与原料有机蒙脱土层间距相同, 2θ 为 $6\sim 7^\circ$ 处的弱峰也是有机蒙脱土的原始峰,对应未改性蒙脱土的层间距(原料蒙脱土未完全有机化),说明混合过程基本无新的插层物进入层间;加入水溶性聚合物的体系在 2θ 为 2.2° 处的主峰对应的层间距为 3.9 nm,说明加入水溶性聚合物可使蒙脱土层间距增大,有利于硫化过程大分子的进一步插入;加入水溶性聚合物的体系硫化后在 2θ 为 2.0° 处的主峰对应层间距为 4.3 nm,说明硫化过程中 SBR 分子进一步插入有机蒙脱土的层间。

带极性基团的聚合物的引入有利于提高插层驱动力^[8~10],由于其本身以分子水平分散于胶乳中,易于对有机蒙脱土进行插层,同时其可在有机蒙脱土层间分子与橡胶分子间起到类似偶联剂的作用,有利于硫化过程中处于粘流态的橡胶分子的进一步插层,带极性基团的聚合物实际上起到预插层作用。此外,聚合物所带的羟基对含填料的橡胶硫化还有促进作用。

若在该高分子预插层物分子中引入不饱和键和季铵基团,可通过不饱和键的反应进一步增强插层驱动力,增大有机蒙脱土的层间距,相关工作正在进行中。

3 结论

(1)使用低分子醇类混合物,可使疏水的有机蒙脱土直接用于乳液插层法制备有机蒙脱土/SBR 纳米复合材料,较好地改善有机蒙脱土在

SBR 基体中的分散性。

(2)使用带羟基聚合物的水溶液可以增大有机蒙脱土层间距,有利于提高插层驱动力。

(3)超声波对有机蒙脱土的层间距影响不大,对聚合物插层无明显强化作用。

参考文献:

- [1] 张立群,王一中,王益庆,等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料的制备和性能[J]. 特种橡胶制品,1998,19(2):8-9.
- [2] 张立群,吴友平,王益庆,等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业,2000,23(2):71-77.
- [3] 汪磊,周艳,贾德民. 橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 弹性体,2002,13(4):20-23.
- [4] 陈美,敖宁建,周慧莲,等. 超声技术制备蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料[J]. 电子显微学报,2002,21(2):200-202.
- [5] 邓友军,马毅杰. 有机粘土化学研究进展与展望[J]. 地球科学进展,2000(2):197-202.
- [6] Zhen Wang, Pimavaia T. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane[J]. Chem. Mater., 1998,10(12):3 769-3 771.
- [7] 王立新,任丽,吴培熙. 聚合物/粘土纳米复合材料的研究进展[J]. 热固性树脂,2001,18(1):33-35.
- [8] Gert H, Wolfram H, Norbert K, *et al.* Rubber compound for the tread rubber[P]. USA:USP 0 095 008 A1. 2002-07-18.
- [9] Kresge, Edward N, Lohse, *et al.* Composite tire innerliners and inner tubes[P]. USA:USP 5 576 372. 1996-11-19.
- [10] Larson, Fairlawn B K. Elastomer composition which contains intercalated and exfoliated clay reinforcement formed in situ within the elastomer host and article[P]. EP 1 273 616. 2002-06-21.

收稿日期:2004-03-11

Modification of emulsion nano-compounding technology for organo-montmorillonite/SBR

HONG Xiao-bin, CHEN Yi-min, XIE Kai

(Science and Technology University of National Defence, Changsha 410073, China)

Abstract: The technology of montmorillonite/SBR composite prepared by macromolecular emulsion intercalation was modified. The test results showed that the hydrophobic organo-montmorillonite, which was predispersed in a low molecular alcoholic mixture, was directly used to prepare organo-montmorillonite/SBR nano-composite by emulsion intercalation; the distance between the layers of organo-montmorillonite was extended by adding small amount of water solution of a polymer with hydroxyl to SBR latex, which was beneficial to increase the intercalating power; and the ultrasonic had little effect on the enhancement of polymer intercalation.

Keywords: SBR; organo-montmorillonite; nano-composite; distance between layers; predispersion