

椰油酰胺丙基甜菜碱改性粘土/丁腈橡胶 纳米复合材料的结构与性能

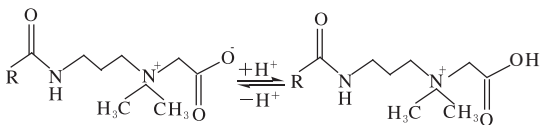
樊梅秀, 吴晓辉, 查超, 卢咏来, 王益庆, 毛立新*
(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:采用椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB)对粘土进行改性,制备改性粘土/丁腈橡胶(NBR)纳米复合材料,并对其结构与性能进行研究。结果表明:改性后的粘土层间距增大,NBR 与改性粘土形成了有序插层型纳米复合材料,不同种类的有机粘土在橡胶基体中均达到纳米分散;随着 CAB 用量的增大,改性粘土在橡胶基体中的分散变好,填料网络结构增强,复合材料的硬度、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度增大,定伸应力变化不大;与有机粘土 I. 30P 和 I. 44P 相比,当粘土阳离子交换容量与 CAB 的摩尔比为 1:5 时,改性粘土对 NBR 的补强效果最佳。

关键词:粘土;椰油酰胺丙基甜菜碱;丁腈橡胶;纳米复合材料
中图分类号:TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)09-0517-06

纳米材料和纳米复合技术是当今材料科学研究的热点^[1]。粘土因天然的纳米片层结构和较大的长径比能够赋予聚合物特殊的性能而倍受关注^[2-3],如陶土、高岭土、蒙脱土、累托石等,其中以蒙脱土最为广泛。蒙脱土具有形状系数比高的片层结构,能以片层单元体分散在聚合物基体中,发挥其纳米效应,形成性能优异的复合材料^[4-6]。粘土具有亲水疏油性,与聚合物相容性差,需对其进行有机改性。常用改性剂为烷基铵盐,但烷基铵盐价格昂贵,所制备有机粘土成本较高,不利于大规模产业化应用。

椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB)是一种两性表面活性剂,由天然无毒原料椰子油制备而成,成本低,具有生物降解性能^[7]。其在不同 pH 值体系中的结构式如下(R 为椰油基团):



在酸性体系中,CAB 分子中的羧酸根离子与 H⁺ 结合,表现为阳离子特性,能与粘土片层之间的无

机阳离子发生交换反应,改变粘土表面性质,增大层间距,有利于改善粘土与聚合物之间的相容性。文献[8-9]采用 CAB 改性粘土并制备了插层型聚乳酸(PLA)纳米复合材料,其热稳定性优于有机粘土 Cloisite 30B/PLA 纳米复合材料。采用 CAB 改性粘土与橡胶复合目前尚未见报道。

本工作采用 CAB 对粘土进行改性,通过熔融共混法制备改性粘土/丁腈橡胶(NBR)纳米复合材料,研究 CAB 用量和不同种类有机粘土对复合材料结构与性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 N230S,丙烯腈质量分数约为 0.35,吉林化学工业股份有限公司产品;无机粘土(MMT),阳离子交换容量(CEC)为 0.78 mmol·g⁻¹,吉林省四平刘房子膨润土有限公司产品;CAB,牌号 TEGO® Betain C60,活性物质质量分数为 0.48,德固赛化学公司产品;有机粘土 I. 30P[改性剂为 CH₃(CH₂)₁₇NH₃⁺]和 I. 44P{改性剂为 [CH₃(CH₂)₁₇]₂N(CH₃)₂⁺},美国 Nanocor 公司产品。

1.2 试验配方

NBR 100,粘土(变品种) 10,氧化锌 5,

作者简介:樊梅秀(1989—),女,山东菏泽人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事粘土/橡胶纳米复合材料的结构与性能研究。

* 通信联系人

硬脂酸 1.5,防老剂 4010NA 2,硫黄 2,促进剂 DM 1.5。

1.3 主要设备和仪器

STARe System 型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;D/Max2500 VB2⁺/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪,日本 Rigaku 公司产品;Tecnai G220 型透射电子显微镜(TEM),FEI 香港有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;CMT4104 型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性粘土

将层间含无机阳离子的片层粘土与去离子水混合搅拌均匀,静置 24 h 以上得粘土水悬浮液。在 60 ℃ 水浴中,将粘土水悬浮液与表面活性剂 CAB 分别按照粘土 CEC 与 CAB 中阳离子的摩尔比为 1:1,1:2,1:3,1:5,1:8,1:10 和 1:12 混合搅拌,调节体系 pH 值为 3,反应 4 h。反应完成后,离心、洗涤除去未反应的 CAB,将离心的下层泥浆置于 60 ℃ 的鼓风干燥箱中烘干,研磨过筛得改性粘土,分别记为 1CAB,2CAB,3CAB,5CAB,8CAB,10CAB 和 12CAB 改性粘土,其中数字表示 CAB 用量。

1.4.2 复合材料

将 NBR 置于开炼机上塑炼,加入改性粘土[或无机粘土(MMT)、有机粘土 I. 30P、I. 44P]及其他助剂,混匀薄通下片。采用盘式硫化仪测试胶料的 t_{90} ,胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 160 ℃ × t_{90} 。

1.5 测试分析

(1)TG 分析。采用 TG 分析仪测试复合材料的 TG 曲线,试验条件为:氮气气氛,温度范围 25~800 ℃,升温速率 10 ℃ · min⁻¹。

(2)XRD 分析。采用 XRD 仪测试复合材料的 XRD 曲线,试验条件为:CuK α 射线源,入射波长 0.154 nm,加速电压 40 kV,工作电流 50 mA,扫描范围 0.5°~10°,速率 1 (°) · min⁻¹。

(3)TEM 分析。采用 TEM 观察粘土在复合材料中的分散状况,复合材料在 -100 ℃ 下冷冻超薄切片,加速电压为 200 kV。

(4)动态力学性能。采用 RPA 仪测试复合材料的应变扫描曲线,试验条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~42%。

(5)物理性能。按相应国家标准测试复合材料的物理性能,拉伸性能测试拉伸速率为 500 mm · min⁻¹,温度为(25±2) ℃。

2 结果与讨论

2.1 粘土的表征

2.1.1 TG 分析

不同用量 CAB 改性粘土的 TG 曲线如图 1 所示。

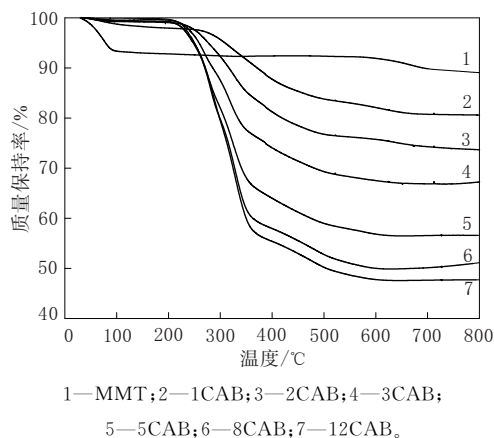


图 1 不同用量 CAB 改性粘土的 TG 曲线

从图 1 可以看出:当温度为 100 ℃ 左右时,改性前后的 MMT 均有质量损失,这是由于粘土中含有少量吸附水和结合水;其中 MMT 的质量损失较大,表明 MMT 的吸水性较强,层间含水量较高。在 200~600 ℃ 范围内,改性粘土层间有机物分解,质量损失急剧增大;随着 CAB 用量的增大,改性粘土的质量损失增大。试验中已通过反复离心和洗涤除去游离在粘土表面的有机物,由此可以表明 CAB 负载到粘土层间,且粘土层间的有机物含量随 CAB 用量的增大而增大。粘土在温度高于 600 ℃ 以后的质量损失表示晶层结构的坍塌和分解。

2.1.2 红外光谱分析

图 2 所示为不同用量 CAB 改性粘土的红外光谱。从图 2 可以看出,MMT 在 1 635,3 630 和 3 425 cm⁻¹ 处为羟基的弯曲伸缩振动峰。改性粘土中出现 CAB 的特征峰,1 643 cm⁻¹ 处为酰胺基

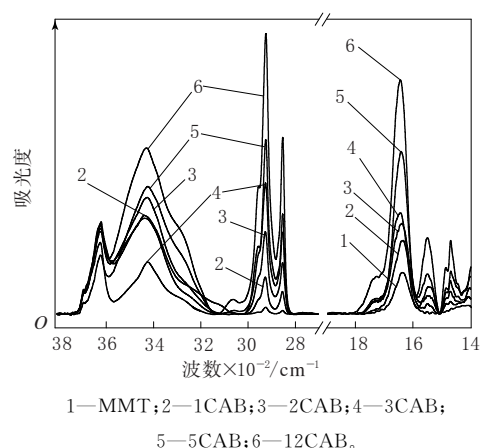


图 2 不同用量 CAB 改性粘土的红外光谱

中 C=O 的伸缩振动峰,1 550 cm⁻¹ 处为 C—N 振动峰,2 927 和 2 852 cm⁻¹ 处的两个强吸收峰分别为 CAB 烷基链中亚甲基的 C—H 反对称和对称伸缩振动峰,1 470 cm⁻¹ 处为 C—H 的弯曲振动峰。随着 CAB 用量的增大,其特征峰吸收强度增大。该结果进一步表明 CAB 已经交换到粘土层间,且改性粘土中的有机含量随 CAB 用量的增大而增大。

2.1.3 XRD 分析

根据 XRD 谱测得的衍射角(2θ)大小,利用布拉格方程可计算出粘土片的层间距 d_{001} 。改性粘土和有机粘土的 XRD 曲线分别如图 3 和 4 所示。

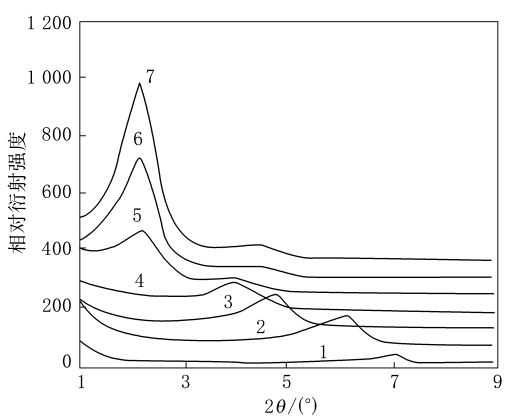


图 3 不同用量 CAB 改性粘土的 XRD 谱

从图 3 可以看出:MMT 的 2θ 为 7.00°;随着 CAB 用量的增大,CAB 改性粘土的衍射角减小,对应的层间距增大,表明 CAB 在粘土层间的排列方式不断变化。当 CAB 用量为 1CEC 时,粘土层间距为 1.44 nm;当用量为 2CEC 时,粘土层间距

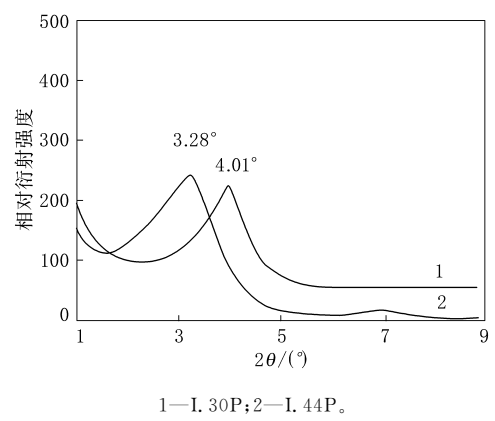


图 4 有机粘土 I.30P 和 I.44P 的 XRD 谱

为 1.88 nm;当用量为 3CEC 时,粘土层间距为 2.18 nm;当 CAB 用量为 5CEC 时,层间距达 4.03 nm。当 CAB 用量大于 5CEC 时,衍射峰位置不再发生明显变化,即层间距随 CAB 用量的增大而基本保持不变。本研究后续对于采用 5CEC 以上用量 CAB 改性粘土将不作讨论。

从图 4 可以看出,有机粘土 I.30P 和 I.44P 分别在 4.01°和 3.28°处出现衍射峰,其层间距分别为 2.20 和 2.69 nm。

2.2 复合材料

2.2.1 XRD 分析

不同有机粘土/NBR 复合材料的 XRD 谱如图 5 所示。

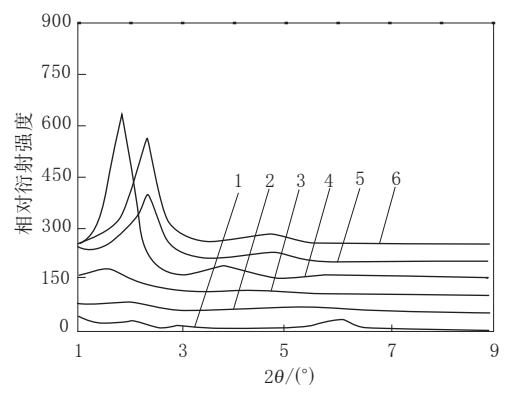


图 5 不同有机粘土/NBR 复合材料的 XRD 谱

从图 5 可以看出:与有机粘土相比(见图 4),复合材料的衍射角均减小,粘土层间距增大,表明橡胶大分子与粘土形成插层结构;与有机粘土 I.30P 和 I.44P/NBR 复合材料相比,CAB 改性粘土/NBR 复合材料的层间距较大,表明 CAB 改性

粘土与 NBR 的相容性更好;5CAB 改性粘土具有较大的层间距,更加有利于橡胶大分子的插层,其在橡胶中的层间距最大。但 1CAB 改性粘土/NBR 复合材料在 6.10° 处仍有明显的衍射峰,这是由于 1CAB 中的改性剂含量较小,粘土层间距较小,大分子较难进入其中,因此复合材料中仍存在原有机粘土的有序晶层结构。

2.2.2 TEM 分析

5CAB 改性粘土、有机粘土 I. 44P 和 I. 30P/NBR 复合材料的 TEM 照片如图 6 所示。图中浅色区域表示橡胶基体,深色的线束为粘土晶层或晶层聚集体。

从图 6(a)可以看出,5CAB 改性粘土在复合材料中均匀分散,绝大部分片层长度为 $100 \sim 200$

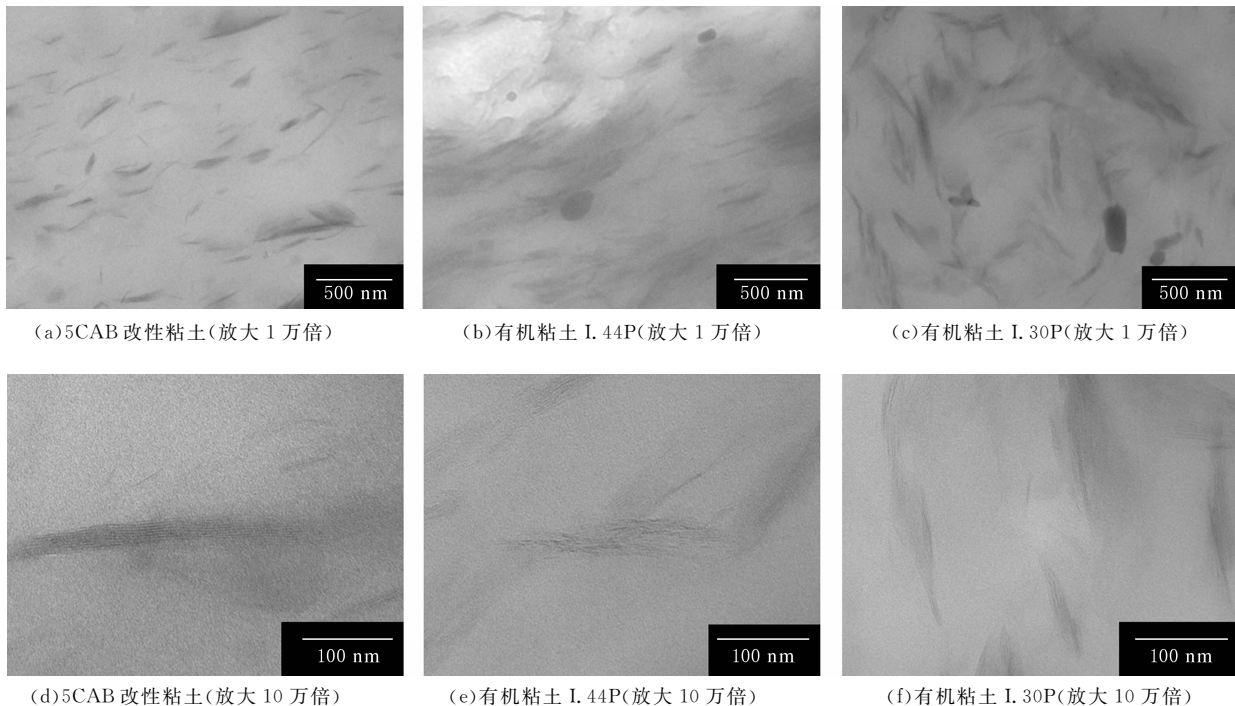


图 6 5CAB 改性粘土、有机粘土 I. 44P 和 I. 30P 与 NBR 复合材料的 TEM 照片

nm,厚度为 $10 \sim 30$ nm,粘土与橡胶基体之间的界面模糊。从图 6(b)和(c)可以看出,I. 44P/NBR 和 I. 30P/NBR 复合材料体系中粘土晶层单元较大,有机粘土 I. 30P 和 I. 44P 片较长,长径比较大,这可能与粘土矿物的形成过程有关。

从图 6(d)和(e)可以看出,5CAB 改性粘土/NBR 复合材料中粘土的层间距最大,为 $4 \sim 6$ nm。3 种粘土在橡胶基体中的分散单元大部分由几个到十几个晶层组成,也有少数剥离的单晶层存在。

2.2.3 动态力学性能

图 7 所示为 CAB 改性粘土、有机粘土 I. 44P 和 I. 30P 与 NBR 复合材料的剪切储能模量(G')与应变(ϵ)的关系曲线。

从图 7 可以看出,随着 CAB 用量的增大,

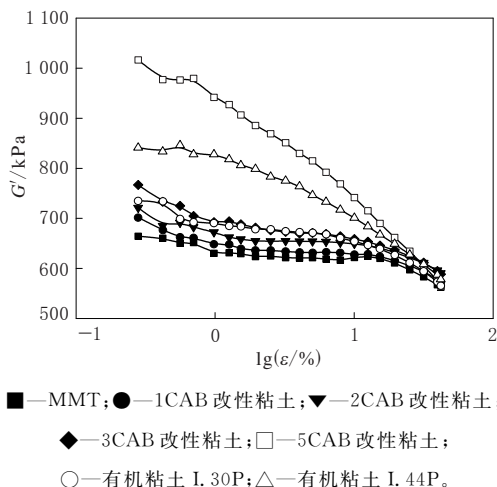


图 7 不同有机粘土/NBR 复合材料的 G' - $\lg \epsilon$ 曲线

CAB 改性粘土/NBR 复合材料的初始模量增大,表明 CAB 促进了粘土在 NBR 中的分散,CAB 用

量较大的体系中,粘土改性充分,分散更均匀,因此复合材料的填料网络数量增多,结构更完善。随着应变的增大,体系中的网络结构被破坏的也越多,模量急剧下降。有机粘土 I. 44P/NBR 复合材料的初始模量比有机粘土 I. 30P/NBR 高,表明两条烷基链改性粘土(有机粘土 I. 44P)更容易在 NBR 基体中达到良好的分散。

2.2.4 物理性能

不同用量 CAB 改性粘土/NBR 复合材料的物理性能如表 1 所示。

表 1 CAB 改性粘土/NBR 复合材料的物理性能

项 目	空白	CAB 用量/CEC				
		0	1	2	3	5
邵尔 A 型硬度/度	48	49	49	50	51	55
100%定伸应力/MPa	0.9	1.1	1.1	1.1	1.2	1.4
300%定伸应力/MPa	1.5	1.8	1.7	1.7	1.7	2.0
拉伸强度/MPa	2.9	3.2	3.5	3.6	3.8	12.8
拉断伸长率/%	552	514	623	617	628	780
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	12	15	18	19	21	27

从表 1 可以看出,随着 CAB 用量的增大,复合材料的硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均呈增大趋势,但定伸应力增大不明显,表明改性粘土与橡胶分子之间的作用力主要为物理结合,大分子链在粘土片层表面较易滑移取向,因此复合材料的定伸应力较小、拉断伸长率较大。此外,5CAB 改性粘土/NBR 复合材料的拉伸强度最大。粘土对橡胶的补强效应主要表现为纳米颗粒分散尺度的大小及其与橡胶基体的相互作用。5CAB 改性粘土的层间距最大,表明粘土得到了充分的改性,与聚合物间的相容性良好,更好地降低了拉伸过程中的早期破坏。

有机粘土 I. 44P 和 I. 30P/NBR 复合材料的物理性能如表 2 所示。

对比表 1 和 2 可以看出,与 MMT/NBR 复合材料相比,改性粘土、有机粘土 I. 44P 和 I. 30P/

表 2 有机粘土 I. 44P 和 I. 30P/NBR 复合材料的物理性能

项 目	I. 44P	I. 30P
300%定伸应力/MPa	3.0	2.6
拉伸强度/MPa	10.8	6.9
拉断伸长率/%	646	635
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	22

NBR 复合材料的物理性能均大幅提高,其中 5CAB 改性粘土/NBR 复合材料的物理性能较好,这可能与有机粘土的初始层间距有关,5CAB 改性粘土的层间距较大,片层间作用力较弱,与橡胶基体的相容性较好,大分子的插层也相对容易,粘土的补强作用也更显著。但与有机粘土 I. 44P 和 I. 30P 相比,5CAB 改性粘土/NBR 复合材料的定伸应力较小。这是由于有机粘土 I. 30P 和 I. 44P 的形状系数较大(见图 6),更容易限制橡胶大分子的变形,因此复合材料的定伸应力较大。

3 结论

(1)随着 CAB 用量的增大,CAB 改性粘土的层间距增大。当 CAB 用量为 5CEC 时,粘土层间距达到 4.03 nm。

(2)与有机粘土 I. 30P 和 I. 44P 相比,5CAB 改性粘土在 NBR 中的分散效果较好,橡胶的插层效果更佳。

(3)当 CAB 用量小于 5CEC 时,随着 CAB 用量的增大,复合材料的 Payne 效应增强,物理性能提高;与有机粘土 I. 30P 和 I. 44P 相比,5CAB 改性粘土/NBR 复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较大,定伸应力较小。

参考文献:

[1] 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.

[2] Das A,Wang D Y,Stöckelhuber K,et al. Rubber-Clay Nanocomposites,Some Recent Results[J]. Advanced Rubber Composites,2011,239:85-92.

[3] Sengupta R,Chakraborty S,Bandyopadhyay S,et al. A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites with Emphasis on Mechanical Properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2007,47(11):1956-1974.

[4] Pavlidou S,Papaspyrides C D. A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2008,33(12):1119-1198.

[5] Radwan R M,Mohamed R M,Abdel-Aziz M M. Electrical Properties of Irradiated Rubber-Clay Composites Based on NBR and SBR[J]. Advances in Polymer Technology,2013,32 (S1):198-211.

[6] Singh P,Ghosh A K. Torsional, Tensile and Structural Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Clay Nanocomposites[J]. Materials & Design,2014,55:137-145.

- [7] 李军媛,曹江,韩薇,等. 椰油酰胺丙基甜菜碱的结构及其性能分析[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(2): 46-50.
- [8] Guo B, Ouyang X, Cai C, et al. Exploitation of Introducing of Catalytic Centers into Layer Galleries of Layered Silicates and Related Epoxy Nanocomposites. I. Epoxy Nanocomposites Derived from Montmorillonite Modified with Catalytic Surfactant-bearing Carboxyl Groups[J]. Journal of Polymer Sci-

ence. Part B: Polymer Physics, 2004, 42(7): 1192-1198.

- [9] McLauchlin A R, Thomas N L. Preparation and Thermal Characterisation of Poly(lactic acid) Nanocomposites Prepared from Organoclays Based on an Amphoteric Surfactant [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(5): 868-872.

收稿日期: 2015-03-17

Structure and Property of NBR Nanocomposites Filled with Cocamidopropyl Betaine Modified Organoclays

FAN Mei-xiu, WU Xiao-hui, ZHA Chao, LU Yong-lai, WANG Yi-qing, MAO Li-xin

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, clay was modified by cocamidopropyl betaine (CAB), and modified clays/NBR nanocomposites were prepared. The structure and properties of the nanocomposites were investigated. The results showed that, the interlayer spacing of clay increased after modification, the molecular chains of NBR were intercalated into the gallery space of clay, and the organic clay was dispersed in rubber matrix at nano-scale. As the addition level of CAB increased, the dispersion of clay was improved, the filler network of the composite enhanced, the hardness, tensile strength, elongation at break and tear strength of the composites increased, and the modulus changed little. When the mole ratio of cation exchange capacity of organic clay to CAB was 1 : 5, the reinforcement effect of modified clay on NBR was the best, and better than that of organoclay I. 30P and I. 44P.

Key words: clay; cocamidopropyl betaine; NBR; nanocomposite

废橡胶利用“十三五”致力绿色化

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

绿色转型将成为废橡胶综合利用行业“十三五”的一个重要目标, 实现这一目标的关键是提高废橡胶利用价值, 优化产品结构, 通过自主创新研发并推广新的再生工艺装备。这是 2015 年 7 月 7—10 日在浙江天台召开的 2015 全国首届废橡胶绿色应用现场会上传出的信息。

中国橡胶工业协会废橡胶综合利用分会秘书长曹庆鑫表示, 工艺绿色化是废橡胶行业实现绿色转型的根本途径。工艺绿色化主要包括 3 个方面: 一是用连续常压工艺替代间歇式动态脱硫工艺, 二是通过标准提升等推进煤焦油淘汰进程, 三是捏炼等工艺环节实现自动化。

中国橡胶工业协会名誉会长范仁德表示, 再生胶行业面临的最大问题是劳动生产率低和二次污染尚未完全解决。行业应该走智能制造之路, 建立再生胶及胶粉全封闭、自动化、绿色化生产

线, 将设备、产品、工艺、原材料、物流等集成在一起, 改变传统而单一的生产模式, 全面提高产品的精度和质量以及生产效率和智能化程度。

废橡胶综合利用行业绿色转型已初步具备条件。脱硫关键工艺方面, 采用常压连续脱硫工艺与设备, 再生胶产品达到了动态脱硫工艺产品质量, 且脱硫环节不产生废水、废气, 生产安全水平提升。废橡胶资源化、无害化、智能化螺杆挤出再生新工艺已列入石化行业环境保护与清洁生产重点支撑技术。在工艺自动化方面, 自动称量下片机的开发为生产线智能化管理、配备机器人奠定了基础。

目前, 加速解决再生橡胶生产二次污染问题已经成为行业的共识, 并引起企业高度重视。淘汰“小三件”、改变轮胎粉碎工艺, 改变工艺配方、淘汰煤焦油, 改变高温高压脱硫工艺、采用常压连续脱硫工艺, 将是废橡胶综合利用行业实现绿色低碳转化的重要手段。

(摘自《中国化工报》, 2015-07-09)