

蒙脱土的有机化改性及其在NR/SBR胶乳中的研究

王继虎^{1,3} 唐忠锋^{2*} 张培培⁴ 林海涛²

(1 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2 广西工学院生物与化学工程系, 广西 柳州 545006; 3 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620; 4 扬州工业职业技术学院应用化学系, 江苏 扬州 225127)

摘要 利用红外光谱法(IR)、X射线衍射(XRD)对有机化蒙脱土(OMMT)进行了分析。采用乳液插层法制备了OMMT/天然胶乳(NR)/丁苯胶乳(SBR)的复合材料,研究了复合材料的拉伸性能、硬度,并用XRD对复合材料的结构进行了表征。结果表明:与MMT相比,OMMT的层间距增大。随OMMT量增加,复合材料的拉伸性能、硬度逐渐增加。当OMMT含量为8%时,能获得拉伸强度、断裂伸长率较优的复合材料。利用XRD分析表明,形成了OMMT/NR/SBR插层型纳米复合材料。

关键词 有机蒙脱土 天然胶乳 丁苯胶乳 拉伸性能

中图分类号: TQ332.5; TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0060-03

Organo-modification of Montmorillonite and Its Application in NR/SBR Latex Composite Materials

Wang Jihu^{1,3} Tang Zhongfeng^{2*} Zhang Peipei⁴ Lin Haitao²

(1 College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620; 2 Department of Biological and Chemical engineering, Guangxi University of Technology, Guangxi, Liuzhou 545006; 3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620; 4 Department of Applied Chemistry Technology, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127)

Abstract Structure of OMMT was studied by various methods. OMMT/NR/SBR nanocomposite materials were prepared by latex intercalation technology and direct blending methods. Structure and the various properties of nanocomposite materials were investigated by various technologies. It was shown that interlamellar spacing of OMMT increased compared with MMT. The tensile property and hardness of material was improved with increasing OMMT content. The excellent tensile strength and elongation at break of composite material was obtained when filled content of OMMT was 8%. OMMT/NR/SBR intercalation nanocomposite material was formed by XRD technology.

Key words organomontmorillonit NR SBR tensile property

有机-无机纳米复合材料是近十年来材料学领域研究的热点,具有重要的理论意义及广阔的应用前景^[1]。目前,层状硅酸盐填料在橡胶工业中取得广泛应用^[2,3]。研究表明:层状硅酸盐填料改性橡胶后力学性能、热稳定性和气体阻隔性明显提高,这也为橡胶技术的发展开辟了全新的研究领域^[4]。

蒙脱土(MMT)是一种重要的无机层状硅酸盐填料,但是MMT对橡胶的补强效果有限,必须有机化后才能达到预期效果。OMMT/橡胶纳米复合材料可大幅度提高橡胶的强度、热稳定性并具有优良的气密性、耐热性等,适用于轮胎内胎、气密层、胶带、胶鞋等制品。目前,NBR/SBR/MMT、SBR/MMT、NR/MMT、NBR/MMT等方面的研究已有报道^[5-11],但通过乳液插层法制备OMMT/NR/SBR胶乳材料的研究却未见报道。

本实验研究了不同含量OMMT对不同配比

的NR/SBR胶乳的性能影响,得到了性能优异的OMMT/NR/SBR胶乳复合材料,降低了NR/SBR复合材料在轮胎、布面胶鞋、三角带、夹布胶管等领域的生产成本,为实现OMMT在NR/SBR胶乳中的应用打下基础,因而具有一定的研究意义和参考价值。

1 实验部分

1.1 原材料 天然橡胶胶乳(NR),上海胶乳厂;丁苯橡胶胶乳(SBR),上海希亚特化学品厂;双羟基十六烷基铵盐改性蒙脱土(OMMT),浙江丰虹黏土有限公司;无水氯化钙(AR),上海凌峰化学试剂有限公司;硬脂酸钠(CP),上海化学试剂公司。

1.2 OMMT/NR/SBR纳米复合材料制备 将OMMT与水按1:30比例混合,搅拌1.5h形成OMMT-水悬浮液。称取定量的NR/SBR胶乳加入到OMMT-水悬浮液中搅拌并稀释,加入硬脂酸钠溶液(胶乳稳定剂),高速搅拌并升温至60℃,反应4h,加10%的CaCl₂水溶液破乳形成共沉胶。用蒸馏水反复冲洗至无CaCl₂,烘干至恒重,即为OMMT改性NR/SBR胶乳共沉胶。

收稿日期: 2008-11-01

基金项目: 上海市重点学科支柱项目(P1402)及柳州市高新开发区资助项目(2007010109)

*通讯作者, E-mail: zftang2005@163.com

混炼胶基本配方:共沉胶 100,硬脂酸 2,氧化锌 4,促进剂 M 1.4,促进剂 DM 0.4,防老化剂 1,硫黄 1.5。按照配方利用炼胶机将烘干的共沉胶、硬脂酸、氧化锌、各类促进剂、防老化剂混炼。静置 24h 后,加硫磺混炼。用橡胶硫化仪测定胶料的硫化曲线,确定硫化条件。在平板硫化机上硫化成型,即为制备的复合材料。

1.3 分析与测试

红外光谱法(IR):用 370FTIR 型红外光谱仪测定 MMT 和 OMMT 的红外光谱,比较两者的差别。

力学性能:按 GB/TS29-91 标准,将试样裁剪为哑铃形,在 XLD-A 型电子拉力机上测定试样的力学性能,拉伸速度为 500mm/min。按 GB/T 531-92 标准,使用 XY-1 型橡胶硬度计测定试样的硬度。

X 射线衍射分析(XRD):采用日本理学 D/MAX-2000 型 X 射线衍射仪测定 MMT、OMMT 及 OMMT/NR/SBR 复合材料中 MMT 的层间距变化情况。Cu/K α 辐射,扫描速度 2°/min,衍射角范围:1° \leq 2 θ \leq 10°。

2 结果与讨论

2.1 MMT和OMMT表征

2.1.1 IR 分析:MMT 和 OMMT 的 IR 图谱,见图 1。由图 1 可看出,MMT 在 3626cm⁻¹ 附近吸收峰是 -OH 伸缩振动峰,在 1028cm⁻¹ 是 Si-O 的伸缩振动峰,916cm⁻¹、796cm⁻¹ 左右是 Al-O、Si-O 的弯曲振动峰。OMMT 除在上述位置上有吸收峰外,在 2918cm⁻¹、2850cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C-H 不对称和对称弯曲振动峰,在 1437cm⁻¹ 附近的吸收峰是铵盐的特征峰,在 719cm⁻¹ 附近为 -CH₂- 振动峰。这表明 MMT 已经被有机化改性。

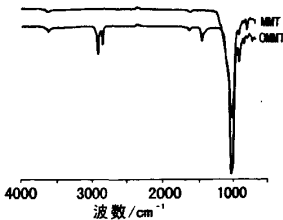


图1 MMT和OMMT的红外光谱图

2.1.2 XRD 分析:MMT 和 OMMT 的 XRD 图谱,见图 2。插层会导致硅酸盐片层间距的增加。根据 Bragg 方程 $\lambda=2d\sin\theta$ ($\lambda=0.15406\text{nm}$) 计算层间距,其中 λ 对应于 X 射线的波长, d 为层间距。由图 2 可看出,OMMT 比 MMT 的层间距增大了近 2.21nm,这主要是由于改性后 MMT 片层结构被改性剂撑开,因而使 MMT 层间距增大,这也为胶乳的插层研究奠定了

基础。

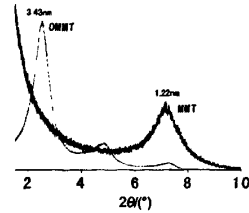


图2 MMT和OMMT的XRD图谱

2.2 力学性能 OMMT 含量对复合材料力学性能的影响,见图 3、4、5。

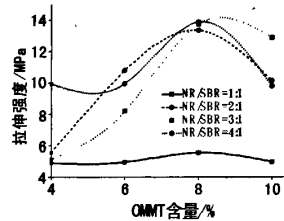


图3 OMMT含量对复合材料拉伸强度的影响

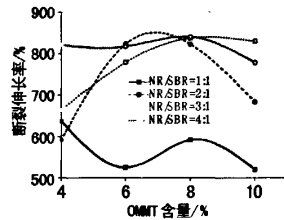


图4 OMMT含量对复合材料断裂伸长率的影响

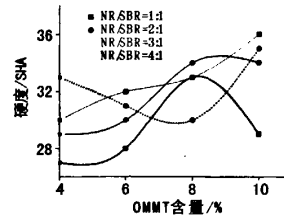


图5 OMMT含量对复合材料硬度的影响

由图 3、图 4 可看出,随着 OMMT 含量的增加,材料的拉伸强度呈先增加后减小趋势,断裂伸长率也满足同一规律。当 OMMT 在复合材料中填充量为 8% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值。当 OMMT 含量少于 8% 时,OMMT 未能充分填充到 NR/SBR 胶乳中,因而 OMMT 复合材料拉伸强度的增强效果不明显;当 OMMT 含量增到 10% 时,OMMT 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率均有较明显下降。这主要是因为加入较多的 OMMT 粒子后,粒子间较强的相互作用极易使 OMMT 发生团聚,影响 OMMT 在 NR/SBR 胶乳中的分散性和相容性。在实验过程中也发现 OMMT 填充量大于 10% 后,OMMT 极易发生表面结皮现象,因而 OMMT 填充 NR/SBR 胶乳效果差,

可能是因为片层结构被破坏失去原有作用。

对于不同配比的NR、SBR曲线变化规律各异。当NR、SBR配比为1:1时,复合材料的拉伸强度高,断裂伸长率小,OMMT对橡胶的增强效果不明显。这主要是因为SBR在复合材料中所占的比例过大,OMMT未能有效分散在复合材料中,因而材料性能改善不明显。随着NR在复合材料中的比例增大,材料的综合性能优异。

由图5可看出,随OMMT含量的增加,复合材料的硬度呈逐渐增加的趋势,这主要是由于OMMT的硬度大,添加到NR/SBR后形成复合材料,因而导致材料的硬度增大。

综合考虑,实验中的最佳配方为:NR:SBR为3:1,OMMT含量为8%。

2.3 XRD分析 OMMT含量为8%、不同配比的NR/SBR复合材料的XRD图,见图6。从图6可看出:1号曲线的OMMT层间距为4.85nm,2号曲线的OMMT层间距为4.80nm,3号曲线的OMMT层间距为4.74nm,4号曲线的OMMT层间距为4.35nm。与OMMT层间距3.43nm相比,复合材料的OMMT层间距明显增大。这可能是由于橡胶胶乳进入到插层中,使OMMT层间距增大。另一方面OMMT层间距的增大也有利于胶乳进入到插层中,形成插层复合材料。不同配比的NR/SBR复合材料对比发现,随NR含量的增加,复合材料OMMT插层层间距减小。对比图2、图6发现,两图形的峰形未发生变化,仅仅是OMMT/NR/SBR的片层间距增加。在结合力学性能的变化,表明OMMT/NR/SBR属于插层型复合材料。

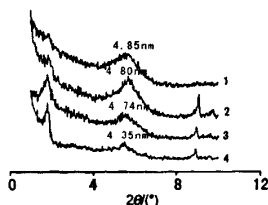


图6 复合材料的XRD图谱

1-NR/SBR=1:1; 2-NR/SBR=2:1; 3-NR/SBR=3:1; 4-NR/SBR=4:1

3 结论

1. OMMT与MMT相比,出现了新的吸收峰,实现了MMT的有机化,且OMMT的层间距增加,有利于形成插层型复合材料。

2. 当NR:SBR为3:1,且OMMT含量为8%时,能获得性能优异的OMMT/NR/SBR复合材料。

3. 利用XRD并结合力学性能分析说明制备的OMMT/NR/SBR为插层型复合材料。

参考文献:

- [1] JO B W, PARK S K, KIM D K. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22: 14-20.
- [2] KIM J T, et al. Characteristics of nitrile-butadiene rubber layered silicate nanocomposite with silane coupling agent[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(10): 2633-2640.
- [3] YEN V, JAMES M. Clay nanolayer reinforcement of c/s-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82(6): 1391-1399.
- [4] CHANGWOON N, et al. Barrier property of clay/acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposites[J]. Polym Adv Technol, 2002, 13(3): 649-652.
- [5] HISHAM E, DOAA E N. The use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend[J]. Polymer Testing, 2004, 23: 803-807.
- [6] ZHANG Z J, et al. New fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization [J]. Polymer, 2005, 46: 129-136.
- [7] JOLY S, GARNAUD G, OLLITRAULT R, et al. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber [J]. Chem. Mater., 2002, 14: 4202-4208.
- [8] HRACHOVA J, KOMADEL P, CHODA I. Effect of montmorillonite modification on mechanical properties of vulcanized natural rubber composites[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2012-2017.
- [9] VALADARES L F, LEITE C A P, GALEMBECK F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion [J]. Polymer, 2006, 47: 672-678.
- [10] ARROYO M, LOPEZ M A, HERRERO B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds [J]. Polymer, 2003, 44: 2447-2453.
- [11] JKADER M A, KIM K, LEE Y S, et al. Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending[J]. J Mater Sci 2006, 41: 7341-7352.

●行业动态●

北海年产100万吨高岭土项目开工

北海高岭科技有限公司新屋面高岭土矿深加工项目于2008年12月8日在广西合浦开工。项目投资总额2.8亿元人民币,建设期1.5年,项目全部建成投产后,年产规模可达100万t,产值将超过10亿元,该项目产品主要有超细高岭土、纳米级高岭土、改性高岭土,主要用于造纸、油漆、特种陶瓷、橡胶、特种电缆、电子和医药等领域。

——本刊编辑部

粘土专委会召开“中国高岭土资源节约与环境友好研讨会”

中国非金属矿工业协会粘土专委会近日在海口召开了“中国高岭土资源节约与环境友好研讨会”。会议主旨是“科技、环保、节能、绿色”。中国高岭土公司、苏州中材非金属矿工业设计研究院等作了有关“环保、节能、绿色”的专题报告。会议就中国高岭土行业进一步适应国民经济发展的需要,加快行业科学发展、和谐发展、创新发展的步伐进行了深入研究。

——本刊编辑部