

粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的结构与性能研究

何少剑¹, 王益庆², 张立群^{2,3*}

(1. 华北电力大学 可再生能源学院, 北京 102206; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 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粘土/丁吡橡胶纳米复合材料, 并对其结构和性能进行研究。结果表明: 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的整体分散效果较好, 粘土用量对纳米复合材料的类型有影响; 随着粘土用量的增大, 粘土/丁吡橡胶混炼胶和硫化胶的储能模量逐渐增大, 硫化胶的损耗因子随应变的增大而增大, 邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力逐渐增大, 气密性能提高; 当粘土用量为 20 份时, 复合材料的拉伸性能最佳。

关键词:粘土; 丁吡橡胶; 纳米复合材料; 动态力学性能; 物理性能; 气密性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.98 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)01-0005-06

现代科学技术发展使得复合化成为材料发展的必然规律, 纳米复合材料被认为是 21 世纪最有前途的材料之一^[1], 其中粘土/聚合物纳米复合材料被认为是最有应用前景的复合材料。在众多无机补强体中, 粘土以其独特的结构和性能得到广泛的重视。

制备粘土/聚合物纳米复合材料的方法^[2-4]很多, 其中乳液共沉法^[5-6]是一种高效、简便的制备粘土/橡胶纳米复合材料的方法。在絮凝过程中, 在粘土水悬浮液和胶乳的共混物中加入絮凝剂, 粘土片层与胶乳粒子同时被絮凝, 粘土之间的相互结合和胶乳粒子之间的相互结合存在竞争, 粘土片层将胶乳粒子随水分排出而聚集在一起, 由于大量胶乳粒子的存在, 粘土片层的大量聚集受到阻碍, 被絮凝的胶乳包覆在一起, 但是仍有一些粘土片层的聚集体存在, 也就是说制得的纳米复合材料中粘土片层聚集体与粘土单片层同时存在。若要减少填料聚集、进一步改善分散效果, 提高橡胶大分子与粘土片层间的相互作用是一种最有效的方法。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2009AA03Z338); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(11QG27)

作者简介: 何少剑(1984—), 男, 福建霞浦人, 华北电力大学讲师, 博士, 主要从事高性能弹性体材料、光电功能材料与器件的研究。

* 通信联系人

丁吡橡胶胶乳是由丁二烯、苯乙烯、2-乙烯基吡啶通过乳液聚合制成的三元共聚物水分散体。吡啶基团上的氮原子有一对孤对电子, 在水相中很容易和缺电子基团(如氢离子)发生作用, 相当于在高分子上接阳离子, 使其带正电。丁吡橡胶乳液与粘土水分散体均匀混合, 乳胶粒子和粘土片层相互穿插, 在快速絮凝过程中, 若加入酸性絮凝剂, 则丁吡橡胶中的吡啶基团与氢离子相互作用, 带正电的丁吡橡胶分子与带负电的粘土片层产生吸附作用, 使粘土与丁吡橡胶之间能够产生很好的界面相互作用^[7-8], 从而减少粘土片层在絮凝过程中相互聚集, 改善粘土片层在基体中的分散。

本工作利用粘土与酸化的吡啶基团之间能够形成较强的界面相互作用, 采用乳液共沉法制备粘土/丁吡橡胶纳米复合材料, 并对其微观结构与性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

丁吡橡胶胶乳, 牌号 Pliocord VP-106, 丁吡橡胶质量分数为 0.408, 固特异化学公司产品; 粘土(钠基蒙脱土), 吉林省四平刘房子膨润土有限公司产品。

1.2 试验配方

丁吡橡胶 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老

剂 4010NA 1, 硫黄 2, 促进剂 D 0.5, 促进剂 DM 0.5, 促进剂 TMTD 0.2, 粘土 变量。

1.3 试样制备

将一定量粘土与去离子水混合, 强烈搅拌 5 h, 静置 24 h, 除去杂质后得到稳定的粘土水悬浮液, 粘土质量分数为 0.02。将粘土水悬浮液与丁吡橡胶乳液混合, 搅拌 20 min, 加入絮凝剂(pH 值为 1 左右的稀硫酸)絮凝。将絮凝物水洗至中性, 然后在 50 °C 烘箱中干燥 24 h, 除去水分, 得到粘土/丁吡橡胶纳米复合胶。

将纳米复合胶在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机(广东湛江橡塑机械厂产品)上塑炼, 然后加入适当比例的配合剂, 最后加入硫黄, 混炼均匀。

采用 LH-2 型硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测定试样的硫化特性, 在 XQLB-350 $\times$ 350 型平板硫化机(上海橡胶机械制造厂产品)上进行硫化, 硫化条件为 150 °C $\times$ t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 微观结构

采用 H-800-1 型透射电子显微镜(TEM, 日本日立公司产品)观察填料在橡胶基体中的分散, 加速电压为 200 kV。采用 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司产品)进行 XRD 分析, CuK α , 扫描速率为 1 (°)·min⁻¹。

1.4.2 加工性能

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)进行混炼胶和硫化胶的应变扫描。测试条件为: 扫描温度 60 °C; 扫描频率 1 Hz; 应变范围 0.2%~500% (混炼胶), 0.2%~75% (硫化胶)。

1.4.3 动态力学性能

采用 VA3000 型动态热力学分析仪(法国 01dB-Mettravib 公司产品)测试硫化胶的动态力学性能。测试条件为: 拉伸模式, 温度范围 -100~+100 °C, 升温速率 3 °C·min⁻¹, 应变 0.1%, 频率 10 Hz, 空气气氛。

1.4.4 物理性能

硫化胶的拉伸性能采用 XLL-250 型万能材料试验机(英国 LLOYD 仪器公司产品)按 ASTM D 412—2006《硫化橡胶和热塑性弹性体张力试验方法》进行测试; 其他物理性能(硬度和

撕裂强度)均按相应的 ASTM 标准进行测试。

1.4.5 气密性能

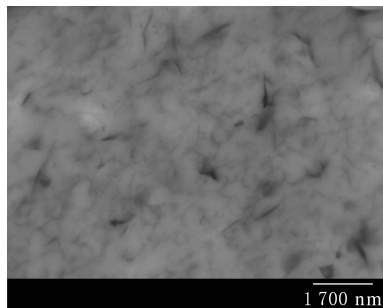
采用恒压法测试硫化胶的透气率, 透过气体量由气相色谱检测得到, 测试温度为 40 °C, 测试气体为氮气。

2 结果与讨论

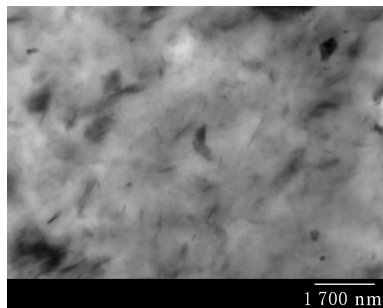
2.1 微观结构

粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的 TEM 照片如图 1 所示。

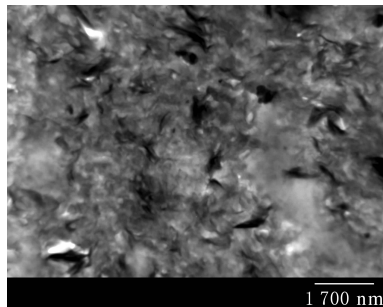
图 1 中黑色暗线为粘土片层, 浅色背景为丁吡橡胶基体。粘土的厚度可以在图中以“黑线”的



(a) 5 份粘土



(b) 10 份粘土



(c) 40 份粘土

放大 1 万倍。

图 1 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的 TEM 照片

粗细来度量,而长度或宽度可以由“黑线”的长度得到。从图 1 可以看出,随着粘土用量的增大,聚集体增多,粘土片层在丁吡橡胶基体中的分散变差。粘土用量为 5 份的基体中粘土片层基本呈现单片层分散[见图 1(a)],粘土用量为 10 份的基体中存在单片层的粘土以及少量粘土片层的聚集体[见图 1(b)],粘土用量为 40 份的基体中粘土存在较多粗的黑色暗线即粘土聚集体[见图 1(c)],也就是说,粘土用量越大,聚集体数量也越多。但是在粘土/丁吡橡胶复合材料中,粘土片层均以单片层和厚度不超过 40 nm 的聚集体均匀分散在丁吡橡胶基体中,聚集体颗粒厚度远远小于 100 nm,且没有较大颗粒存在,说明虽然不同用量粘土对复合材料的分散效果有影响,但是其整体的分散效果很好,制得的材料属于纳米复合材料。

XRD 通常用于辅助 TEM 对纳米复合材料的微观结构进行表征。粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的 XRD 谱如图 2 所示。

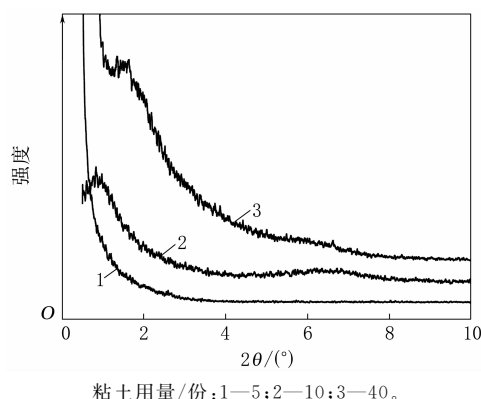


图 2 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的 XRD 谱

从图 2 可以看出,粘土用量为 5 份的纳米复合材料未出现衍射峰,制得的复合材料为剥离型粘土/橡胶纳米复合材料。由于粘土层间具有可交换的阳离子,丁吡橡胶上的吡啶基团被酸化后带正电,与能够带负电的粘土片层发生静电吸附,形成强的界面,因此采用乳液共沉法制备粘土/橡胶纳米复合材料,粘土可以很好地分散在丁吡橡胶基体中,且在粘土用量较小时能够形成完全剥离的纳米复合材料。粘土用量为 10 和 40 份的纳米复合材料分别在 1.1° 和 1.9° 处出现衍射峰,对应的粘土层间距分别为 8.0 和 4.6 nm,说明在粘

土片层之间插入了橡胶大分子,制得的复合材料为插层型纳米复合材料。这主要是由于粘土用量较大,相互接触的机会也多,更容易聚集,在橡胶混炼加工过程中温度和压力的作用使橡胶大分子插入粘土片层间形成插层结构,且由于粘土用量越大,片层之间相互靠近的可能性越大,因此粘土用量越大,所形成纳米复合材料的插层结构的层间距越小。

2.2 加工性能

2.2.1 混炼胶

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪考察填料网络的形成对胶料加工性能的影响。依据 A. R. Payne^[9-10] 的研究,填料补强的胶料受到外力作用时,存在网络结构的形成与破坏作用,网络结构形成时,材料的弹性模量[储能模量(E')]显著增大,当形变达到一定程度后,网络结构破坏速率大于其形成速率,导致 E' 急剧下降,即通常所说的 Payne 效应。

不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶混炼胶的应变扫描曲线如图 3 所示,图中 ϵ 为应变。

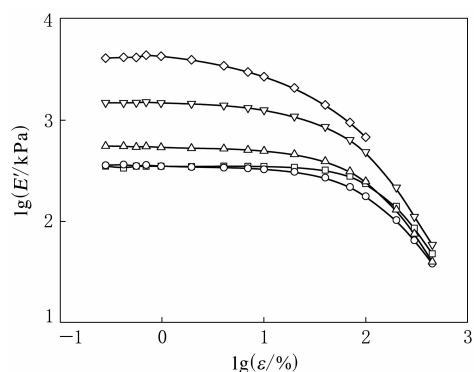
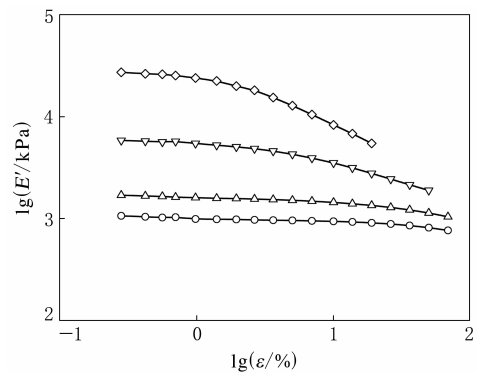


图 3 粘土/丁吡橡胶混炼胶的应变扫描曲线

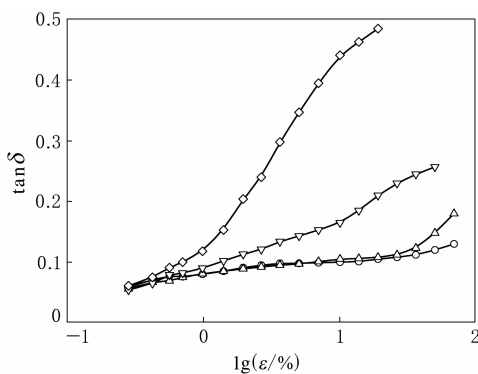
从图 3 可以看出,随着粘土用量的增大,混炼胶的初始模量增大,模量下降幅度增大。这主要是由于随着片层填料用量的增大,胶料中粘土片层网络聚集结构密度增加,形成的填料网络 Payne 效应更加明显。在未硫化胶中,填料网络聚集结构对 E' 起主导作用,当应变小于某一临界值时,橡胶的动态性能基本不变,在曲线上表现为一个平台,即应变还未达到使填料网络破坏速率大于形成速率时, E' 基本保持不变;而当应变超过该临界值时,随着应变的增大, E' 急剧下降。

2.2.2 硫化胶

在硫化胶中,模量的贡献不仅来自填料网络,而且还与硫化形成的交联网络有关。不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的应变扫描曲线如图4所示,图中 $\tan\delta$ 为损耗因子。



(a) E'



(b) $\tan\delta$

粘土用量/份:○—5;△—10;▽—20;◇—40。

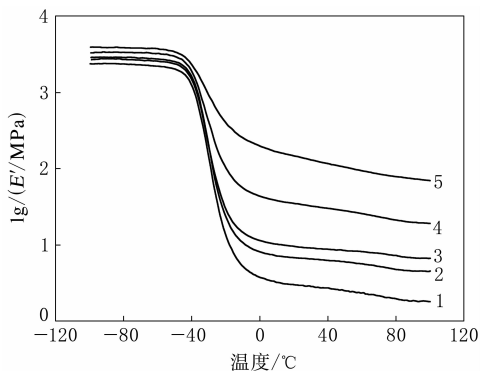
图4 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的应变扫描曲线

从图4(a)可以看出:随着剪切应变的增大, E' 在一定应变范围内基本保持不变,当应变增大到一定值时,填料网络被破坏, E' 下降,表明在硫化胶中也出现Payne效应,但不如混炼胶明显;随着粘土用量的增大, E' 增大。从图4(b)可以看出,随着粘土用量的增大, $\tan\delta$ 随应变增大的幅度明显提高。分析认为:高分子因粘弹性而产生内耗,在小应变下主要是填料网络的破坏,而填料为刚性粒子,不产生内耗,因此当粘土用量不同时,小应变下的 $\tan\delta$ 值相差不大;当应变增大时,填料与橡胶之间的相互作用及部分交联网络开始被破坏,这个过程需要损耗能量,随着粘土用量的增大,形成的填料与橡胶之间的网络相互作用点

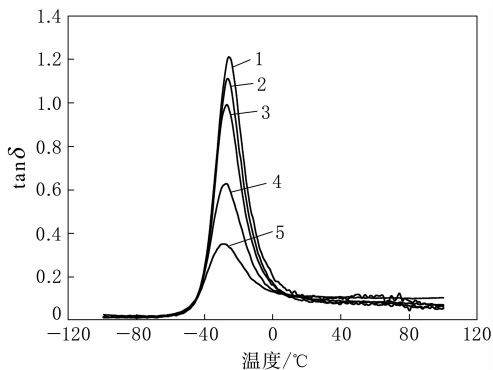
增多,因此大应变下的 $\tan\delta$ 值相差明显。

2.3 动态力学性能

不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的温度扫描曲线如图5所示。



(a) E'



(b) $\tan\delta$

粘土用量/份:1—0;2—5;3—10;4—20;5—40。

图5 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的温度扫描曲线

从图5(a)可以看出:不论是在低温还是在高温区域,随着粘土用量的增大,复合材料的 E' 逐渐增大;在玻璃化温度(T_g)以上时不同粘土用量的复合材料 E' 之间的差异比 T_g 以下时的更加明显。分析认为,粘土为片状填料,其自身模量比橡胶基体大,填料用量的增大必然导致材料的整体模量增大,且粘土片层并非惰性填料,片层表面与橡胶大分子之间存在较强的相互作用,因此,在 T_g 以上时随着粘土用量的增大, E' 的增幅很明显,表现出纳米粘土片层对橡胶有很好的补强效果。

本试验温度扫描是在应变为0.1%、频率为10 Hz下进行的,如此小的应变不可能破坏填料与橡胶之间的相互作用,而仅仅破坏填料网络的

形成,因此在研究 $\tan\delta$ 时试样的含胶率是主要影响因素。从图 5(b)可以看出,随着粘土用量的增大,复合材料的 $\tan\delta$ 最大值逐渐减小,玻璃化转变区的面积也逐渐减小。这主要是由于:一方面填料用量增大,填料与橡胶基体之间的作用面积也增大,对橡胶起限制作用的填料粒子增多;另一方面,填料用量的增大也意味着复合材料的含胶率减小,因此 $\tan\delta$ 峰面积逐渐减小。实际上粘土用量为 40 份的复合材料中,粘土体积分数仅为 0.138,也就是说理论上含胶率为 86.2%,对比纯丁吡橡胶与粘土用量为 40 份的复合材料,可以发现后者的 $\tan\delta$ 峰面积大约只有前者的 30%,若只是体积填充效应造成 $\tan\delta$ 峰面积减小,二者不会相差那么大,而且由于粘土片层与橡胶基体之间较强的相互作用束缚了部分橡胶大分子,因此对复合材料整体 $\tan\delta$ 的贡献减小。

2.4 物理性能

不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的物理性能如表 1 所示。

表 1 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的物理性能

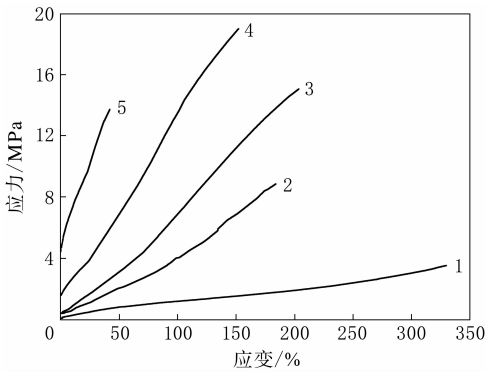
项 目	粘土用量/份				
	0	5	10	20	40
邵尔 A 型硬度/度	52	63	71	84	56 ¹⁾
100%定伸应力/MPa	1.2	4.0	7.8	13.5	—
拉伸强度/MPa	3.5	8.9	14.9	19.0	13.7
拉断伸长率/%	330	184	213	152	42
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	33	34	41	45

注:1)邵尔 D 型硬度。

从表 1 可以看出,随着粘土用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小(除 10 份粘土用量外),拉伸强度先增大后减小,当粘土用量为 20 份时达到最大值,当粘土用量为 40 份时,拉伸强度没有更大的提高。这主要是由于拉断伸长率太小,填料的补强作用体现不到拉伸强度上。

不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的应力-应变曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着粘土用量的增大,复合材料的应力逐渐增大,这与动态力学性能测试结果相一致。分析认为,由于粘土与酸化的丁吡橡胶之间具有较强的界面相互作用,一方面增强了



注同图 5。

图 6 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的应力-应变曲线
填料与橡胶基体的相互作用,另一方面改善了填料在橡胶基体中的分散,因此粘土在复合材料中表现出很好的补强效果。

2.5 气密性能

不同粘土用量的粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的气密性能如图 7 所示。

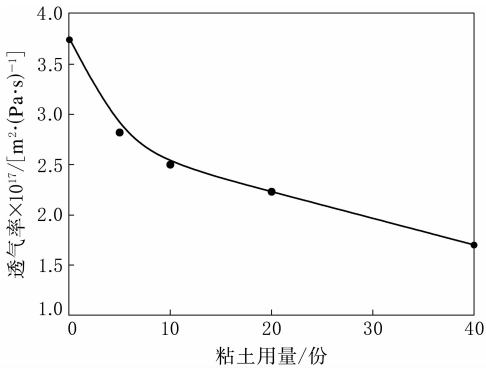


图 7 粘土/丁吡橡胶纳米复合材料的气密性能

从图 7 可以看出,随着粘土用量的增大,复合材料的透气率减小,气密性能提高。若将粘土质量份数转换为体积分数,则复合材料的透气率随粘土体积分数的增大而略有减小。当粘土用量较大时,虽然粘土片层的数目增多,但片层的聚集体也增多,分散变差,因此气密性能提高的幅度逐渐减小。

3 结论

(1)采用乳液共沉法制备粘土/丁吡橡胶纳米复合材料,随着粘土用量的增大,其分散效果变差,改变粘土用量可以得到不同类型的纳米复合材料。

(2)应变扫描结果表明:随着粘土用量的增大,混炼胶和硫化胶的初始模量增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 随应变增大的幅度明显提高;粘土片层形成的填料网络在混炼胶中的 Payne 效应比在硫化胶中的明显。

(3)温度扫描结果表明:随着粘土用量的增大,复合材料的 E' 逐渐增大,在玻璃化转变区复合材料的 $\tan\delta$ 逐渐减小;在 T_g 以上时不同粘土用量的复合材料 E' 之间的差异更加明显。

(4)随着粘土用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力逐渐增大,拉断伸长率总体减小;当粘土用量为 20 份时,复合材料的拉伸性能最佳。

(5)随着粘土用量的增大,复合材料的气密性能提高,但随着粘土体积分数的增大,复合材料气密性能提高的幅度减小。

参考文献:

- [1] 王立新,张楷亮,任丽. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报,2001,18(3):5-9.
- [2] Utracki L A, Sepehr M, Boccaleri E. Synthetic, Layered Nanoparticles for Polymeric Nanocomposites(PNCs)[J]. Polymers for Advanced Technologies,2007,18(1):1-37.

- [3] Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing[J]. Progress in Polymer Science,2003,28(11):1539-1641.
- [4] 姜其斌,贾德民,杨军,等. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料应用研究进展[J]. 弹性体,2003,13(4):44-49.
- [5] Wu Y P, Wang Y Q, Zhang H F, et al. Rubber-Pristine Clay Nanocomposites Prepared by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Composites Science and Technology,2005,65(7-8):1195-1202.
- [6] Varghese S, Karger-Kocsis J. Natural Rubber-based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates[J]. Polymer,2003,44(17):4921-4927.
- [7] He S J, Wang Y Q, Feng Y P, et al. The Preparation of an Elastomer/Silicate Layer Nanocompound with an Exfoliated Structure and a Strong Ionic Interfacial Interaction by Utilizing an Elastomer Latex Containing Pyridine Groups[J]. Nanotechnology,2010,21(11):115601.
- [8] 王一中,张立群,余鼎声. 丁二烯/苯乙烯/4-乙烯基吡啶共聚物-蒙脱土嵌入混杂材料的研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(7):1142-1145.
- [9] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science,1962,6(19):57-63.
- [10] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II [J]. Journal of Applied Polymer Science,1962,6(21):368-372.

收稿日期:2012-07-06

Structure and Properties of Clay/Butadiene-Styrene-Vinyl Pyridine Rubber Nanocomposites

HE Shao-jian¹, WANG Yi-qing², ZHANG Li-qun²

(1. North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The clay/butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber nanocomposites were prepared by latex compounding method, and their structure and properties were investigated. The results showed that, the dispersion of clay in the nanocomposites was good, and the addition level of clay affected the structure of the nanocomposites. As the addition level of clay increased, the storage modulus of the mixed compound and vulcanizate increased gradually, the loss factor of vulcanizate increased as the strain increased, the Shore A hardness and modulus at 100% elongation increased gradually, and the air tightness was improved. The nanocomposites showed the best tensile properties when the addition level of clay was 20 phr.

Key words: clay; butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber; nanocomposite; dynamic property; physical property; air tightness