

有机溶剂对有机粘土/丁腈橡胶纳米复合材料结构与性能的影响

王林艳¹, 梁玉蓉^{1,2*}, 刘海东², 张 涛¹, 胡 刚¹

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

摘要:采用预膨胀法对有机粘土进行预处理, 研究有机溶剂的种类和用量对有机粘土/丁腈橡胶(NBR)纳米复合材料结构和性能的影响。结果表明: 与熔体法相比, 预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能较好; 当有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL 或有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL 时, 有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能最佳; 与正丁醇为预膨胀剂时相比, 丙烯酸作为预膨胀剂时制备的复合材料具有更好的物理性能和微观相态结构。

关键词:丁腈橡胶; 有机粘土; 有机溶剂; 纳米复合材料; 微观结构; 预膨胀法

中图分类号: TQ333. 6; TQ330. 38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)12-0716-05

粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法包括溶液插层法^[1]、熔体法^[2-4]、乳液法^[5-7]和预膨胀法^[8]等。预膨胀法结合了溶液法的优点(易于产生剥离结构)与熔体法的优点(高剪切, 无环境污染, 对现代橡胶工业设备的适应性强), 具有一定新颖性及较好的应用价值^[8]。

如何实现粘土片层在橡胶基体中的单片层分散, 成为制备粘土/高性能橡胶纳米复合材料的技术关键。预膨胀法是对有机粘土进行预处理, 增大粘土的起始层间距, 在橡胶和粘土混炼过程中, 有利于粘土片层在橡胶基体中的分散剥离, 提高橡胶与粘土之间的分散性, 从而提高复合材料的物理性能。

有机溶剂的种类和用量^[9-11]会对有机粘土产生不同的预处理效果。预膨胀剂用量过小, 不足以有效地扩大有机粘土层间距; 用量过大, 多余的有机溶剂又会作为增塑剂使橡胶大分子产生滑移, 从而降低材料的物理性能。本工作研究有机溶剂的种类和用量对有机粘土/丁腈橡胶(NBR)

纳米复合材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号为 N41, 中国石油兰州石化公司产品; 丙烯酸和正丁醇, 天津市天大化学试剂厂产品; 有机粘土, 牌号为海明斯, 海明斯精细化工(长兴)有限公司产品。

1.2 试验配方

NBR 100, 有机粘土 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 硫黄 2, 促进剂 DM 1.5。

1.3 设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机, 上海拓林轻化机械厂产品; HCT-1 型热重(TG)分析仪, 北京恒久科学仪器厂产品; D/Max 2500 VB2+/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪, 日本理学公司产品; KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜(SEM), 北京中科科仪科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 熔体法

将 NBR 与有机粘土在开炼机上混炼, 然后加入配合剂混匀下片(厚度为 1 mm、宽度为 200 mm)。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$, 得熔体法制备的有机粘土/

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50873095); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0873)

作者简介:王林艳(1986—), 女, 河北保定人, 现在太原工业学院工作, 硕士, 主要从事粘土/橡胶纳米复合材料的制备、结构与性能研究。

* 通信联系人

NBR 纳米复合材料。

1.4.2 预膨胀法

分别按不同并用比将有机溶剂滴加至有机粘土溶液中(用量较小时采用去离子水补齐),于 65 °C 下强烈搅拌 2 h,室温下晾干即制得预膨胀有机粘土。将 NBR 与预膨胀有机粘土在开炼机上混炼,随后加入各种配合剂,混炼均匀后下片。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 °C/15 MPa $\times t_{90}$,得预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料。

1.5 测试分析

1.5.1 TG 分析

正丁醇和丙烯酸酸的 TG 曲线采用 TG 分析仪进行分析,测试条件为:升温速率 15 °C $\cdot$ min⁻¹,温度 室温~180 °C,保温时间 5 min。

1.5.2 XRD 分析

有机粘土的层间距采用 XRD 仪进行测试。测试条件为:工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描范围 0.5°~10°,扫描速率 1 (°) $\cdot$ min⁻¹。

1.5.3 物理性能

复合材料的强伸性能均按照相应的国家标准进行测试。拉伸速率为 100 mm $\cdot$ min⁻¹,测试温度为(25 $\pm$ 2) °C。

1.5.4 微观结构

将有机粘土/NBR 纳米复合材料在低温下脆断后进行断面喷金处理,采用 SEM 观察复合材料断面结构并进行拍照。

2 结果与讨论

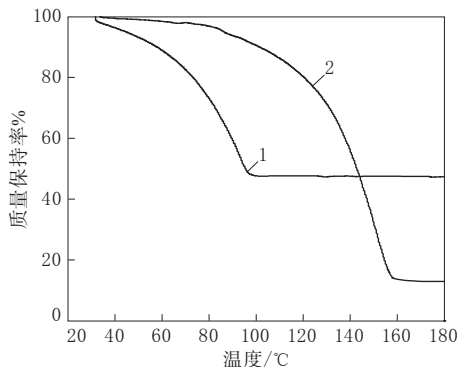
2.1 TG 分析

正丁醇和丙烯酸酸的 TG 曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出:正丁醇在 95 °C 左右时挥发完毕,而丙烯酸在 155 °C 左右时挥发完毕,这说明正丁醇比丙烯酸更易挥发。

2.2 XRD 分析

不同种类和用量的有机溶剂预处理有机粘土的 XRD 谱如图 2 所示。

从图 2(a)可以看出:有机粘土在 4.52° 出现衍射峰;当有机粘土和丙烯酸并用比为 1 g:1 mL 时,预膨胀有机粘土出现衍射峰的角度最靠

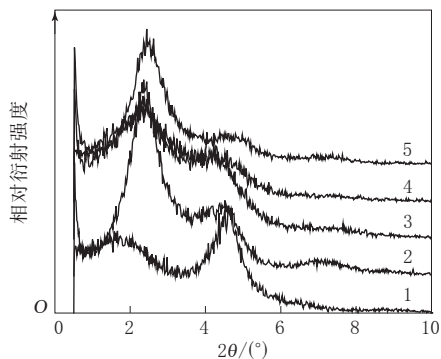


1—正丁醇;2—丙烯酸。

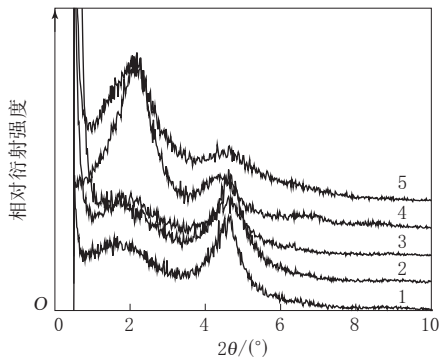
图 1 正丁醇和丙烯酸的 TG 曲线

前,为 2.36°,且峰最高,则该层间距的结构最多,这说明较小用量的丙烯酸便能使有机粘土达到最佳的预膨胀效果。

从图 2(b)可以看出:当有机粘土和正丁醇并用比为 1 g:4 mL 时,有机粘土出现衍射峰的角度为 2.18°,峰最高,即正丁醇较大用量时可通过



(a) 丙烯酸



(b) 正丁醇

有机粘土/有机溶剂并用比:1—1 g:0 mL;2—1 g:1 mL;
3—1 g:3 mL;4—1 g:4 mL;5—1 g:5 mL。

图 2 不同种类和用量的有机溶剂预处理有机粘土的 XRD 谱

预膨胀作用进入有机粘土的片层间,从而扩大了有机粘土的片层间距,使有机粘土达到最佳的预膨胀效果。

丙烯酸和正丁醇预处理有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱如图 3 所示。

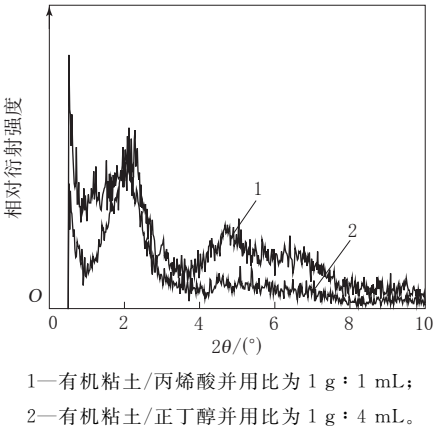


图 3 丙烯酸和正丁醇预处理有机粘土/NBR 纳米复合材料的 XRD 谱

从图 3 可以看出:丙烯酸和正丁醇预处理有机粘土/NBR 纳米复合材料中的有机粘土出现衍射峰的角度均为 2.12° ,较预膨胀有机粘土出现衍射峰的位置前移,这说明混炼过程中橡胶大分子进入有机粘土片层间,有机粘土/NBR 纳米复合材料形成插层结构。

2.3 物理性能

丙烯酸和正丁醇用量对有机粘土/NBR 纳米复合材料物理性能的影响分别如表 1 和 2 所示。

从表 1 和 2 可以看出,与空白胶料相比,有机粘土的加入使 NBR 胶料的物理性能均有不同程度的提高,可见有机粘土能够对橡胶基体起到补强作用。

与熔体法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料相比,预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能较好。当丙烯酸为预膨胀剂时,与熔体法相比,预膨胀法制备复合材料(有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL)的拉伸强度、

表 1 丙烯酸用量对有机粘土/NBR 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	空白	熔体法	有机粘土/丙烯酸并用比			
			1 g : 1 mL	1 g : 2 mL	1 g : 3 mL	1 g : 4 mL
邵尔 A 型硬度/度	49	53	56	56	57	58
100%定伸应力/MPa	1.1	1.2	1.4	1.3	1.3	1.5
拉伸强度/MPa	1.9	2.1	3.0	2.2	2.4	2.8
拉断伸长率/%	363	230	410	263	265	316
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10	12	18	14	12	14

表 2 正丁醇用量对有机粘土/NBR 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	空白	熔体法	有机粘土/正丁醇并用比			
			1 g : 1 mL	1 g : 2 mL	1 g : 3 mL	1 g : 4 mL
邵尔 A 型硬度/度	49	53	55	55	57	55
100%定伸应力/MPa	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
拉伸强度/MPa	1.9	2.1	1.9	2.1	2.4	2.3
拉断伸长率/%	363	230	230	273	304	318
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10	12	12	13	15	12

拉断伸长率和撕裂强度分别提高了 43%,78%和 49%;当正丁醇为预膨胀剂时,与熔体法相比,预膨胀法制备复合材料(有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL)的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度分别提高了 14%,32%和 24%。这充分证明了预膨胀法的可行性和优越性。当有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL 或有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL 时,所制备复合材料的拉伸强度、拉

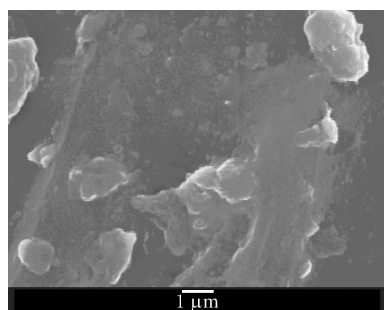
断伸长率和撕裂强度最佳。这表明过多的丙烯酸作为有机溶剂会使橡胶大分子产生滑移,从而降低复合材料的物理性能,而正丁醇的挥发温度较低,用量较小时大部分正丁醇在晾干及混炼过程中挥发,致使残存在橡胶中起预膨胀剂作用的正丁醇较少,预膨胀效果不明显。

对比有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL 和有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL 时的预处理

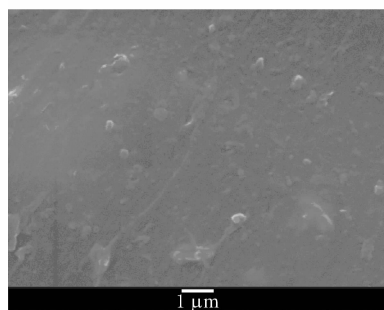
有机粘土/NBR 纳米复合材料可知:丙烯酸作为预膨胀剂时制备的复合材料各项物理性能较好。丙烯酸预膨胀法是利用丙烯酸基团与有机粘土表面的季铵盐离子进行置换,将丙烯酸基团引入到粘土片层表层,使其层间距扩大。此外,引入丙烯酸基团能够降低粘土片层的表面能,丙烯酸基团中活泼的双键易反应,也决定了用丙烯酸预膨胀有机粘土所制备的纳米复合材料的性能优异性。

2.4 微观结构

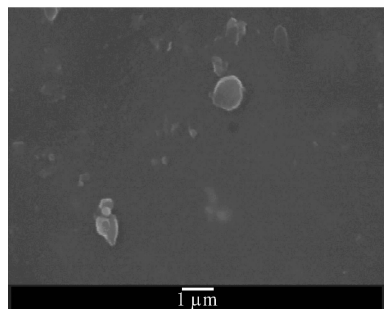
熔体法和预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的 SEM 照片分别如图 4 所示。



(a)熔体法



(b)有机粘土/丙烯酸并用比为1 g : 1 mL



(c)有机粘土/正丁醇并用比为1 g : 4 mL
放大 1 万倍。

图 4 熔体法和预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的 SEM 照片

从图 4 可以看出,采用熔体法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料中存在较大的团聚粘土颗粒。有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL 与有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL 的预膨胀有机粘土/NBR 纳米复合材料的分散相态较为细致、均匀,丙烯酸预处理有机粘土的分散更为均匀。

3 结论

(1)与熔体法相比,预膨胀法制备的有机粘土/NBR 纳米复合材料的物理性能较优,分散相更为细致、均匀,预膨胀法具有一定的可行性和优越性。

(2)有机溶剂的种类及用量需进行优化和控制,当有机粘土/丙烯酸并用比为 1 g : 1 mL 或有机粘土/正丁醇并用比为 1 g : 4 mL 时,有机粘土/NBR 纳米复合材料具有优异的物理性能和微观相态结构。

(3)与正丁醇为预膨胀剂时相比,丙烯酸作为预膨胀剂时制备的复合材料的物理性能和微观相态结构更佳。

参考文献:

- [1] Ma J, Xu J, Ren J H, et al. A New Approach to Polymer/Montmorillonite Nanocomposites [J]. Polymer, 2003, 44 (16):4619-4624.
- [2] Usuki A, Tukigase A, Kato M. Preparation and Properties of EPDM-Clay Hybrids[J]. Polymer, 2002, 43(8):2185-2189.
- [3] Kim J T, Oh T S, Lee D H. Morphology and Rheological Properties of Nanocomposites Based on Nitrile Rubber and Organophilic Layered Silicates [J]. Polymer International, 2003, 52(7):1203-1208.
- [4] Varghese S, Karger-Kocsis J, Gatos K G. Melt Compounded Epoxidized Natural Rubber/Layered Silicate Nanocomposites; Structure-Properties Relationships[J]. Polymer, 2003, 44(14):3977-3983.
- [5] Zhang L Q, Wang Y Z, Wang Y Q, et al. Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78 (11):1873-1878.
- [6] Wang Y Z, Zhang L Q, Tang C H, et al. Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(11):1879-1883.
- [7] Wu Y P, Zhang L Q, Wang Y Q, et al. Structure of Carboxyl-

- ated Acrylonitrile-Butadiene Rubber(CNBR)-Clay Nanocomposites by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(11): 2842-2846.
- [8] Liang Y R, Cao W L, Zhao L, et al. A New Strategy to Improve the Gas Barrier Property of Isobutylene-Isoprene Rubber/Clay Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2008, 27(3): 270-276.
- [9] 陈飞, 唐宏科. 丙烯酸共聚物-有机膨润土复合高吸水性树脂的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(18): 9792-9794.
- [10] 陈立恒, 陈英红, 郑怡磊. PEG 改性天然钠基蒙脱土及其与 PET 纳米复合材料的结构与性能[J]. 塑料科技, 2009, 37(5): 40-44.
- [11] 陈佩贞. 新会区有机溶剂职业危害企业情况调查[D]. 广州: 中山大学, 2008.

收稿日期: 2012-06-17

Influence of Organic Solvent on Structure and Properties of Organic Clay/NBR Nanocomposites

WANG Lin-yan¹, LIANG Yu-rong^{1,2}, LIU Hai-dong², ZHANG Tao¹, HU Gang¹

(1. North University of China, Taiyuan 030051; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The organic clay was modified by pre-expansion method, and the influence of type and addition level of organic solvent on the properties and structure of organic clay/NBR nanocomposites were investigated. The results showed that, compared with those prepared by melt method, the physical properties of organic clay/NBR nanocomposites prepared by pre-expansion method were better. It was found that the optimal blend ratio of organic clay and acrylic acid was 1 g : 1 mL, and the optimal blend ratio of organic clay and *n*-butanol was 1 g : 4 mL. Moreover, the composite prepared by using acrylic acid possessed better physical properties and micro phase structure, compared with that prepared by using *n*-butanol.

Key words: NBR; organic clay; organic solvent; nanocomposite; microstructure; pre-expansion method

三元乙丙单面复合耐根穿刺防水卷材

中图分类号: TQ336.9 文献标志码: D

由孟祥旗和张雷申请的专利(公开号 CN 202248567U, 公开日期 2012-05-30)“三元乙丙单面复合耐根穿刺防水卷材”, 涉及的耐根穿刺防水卷材采用复合制板技术, 其上三元乙丙橡胶(EPDM)防水层和下 EPDM 防水层之间夹芯铝胎基, 组成 EPDM 铝胎基防水层, 下 EPDM 防水层外侧为增强聚酯无纺布, EPDM 防水层在制备过程中添加增塑剂。该卷材耐植物根系穿刺性能持久, 可以冷施工、水泥湿铺, 操作方便, 并具有粘合力强、稳定性、低温柔性、耐热性、耐化学腐蚀性和抗辐射能力好等优点。

(本刊编辑部 马 晓)

体育场馆用多层式弹性塑胶地垫

中图分类号: TQ336.6 文献标志码: D

由江阴市文明体育塑胶有限公司申请的专利(公开号 CN 202247594U, 公开日期 2012-05-30)“体育场馆用多层式弹性塑胶地垫”, 涉及的体育场馆用多层式弹性塑胶地垫由 2 层厚度为 5~30 mm(10~15 mm 较佳)的热塑性聚氨酯弹性体表面层和 1 层厚度为 10~50 mm(20~25 mm 较佳)的聚氯乙烯芯层构成, 表面层和芯层长宽尺寸相同, 2 层表面层分别置于芯层上下侧, 边沿与芯层对齐, 并粘接在一起。该地垫解决了现有体育场馆塑胶地垫使用一段时间后表面出现折痕、发粘, 弹性变差, 寿命缩短的问题。

(本刊编辑部 马 晓)