

·研究简报·

剥离型硅橡胶/黏土纳米复合材料研究*

周宁琳^{1,2} 夏小仙³ 王延儒¹

(¹南京工业大学化工系 南京 210009)(²南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

(³南京大学化学化工学院 南京 210093)

关键词 硅橡胶, 黏土, 纳米复合材料

利用层状硅酸盐制备有机/无机纳米复合材料是当前人们研究的热点^[1,2],这类材料具有较常规聚合物/无机填料复合材料无法比拟的优点,可以明显改善高分子材料的物理机械性能、热稳定性、气体阻隔性、阻燃性、导电性、光学性等.一般来说,聚合物/层状硅酸盐(Polymer layered silicate, PLS)纳米复合材料可分为插层型和剥离型两种类型.插层型纳米复合材料即聚合物插入到硅酸盐层中,硅酸盐在近程仍保持原有的有序晶体结构,在远程则是无序的.对弹性体而言,硅酸盐含量在插层型杂化材料中的含量比较高,力学性能才能有较明显的提高.而剥离型纳米复合材料中层状硅酸盐有序结构均被破坏,硅酸盐层(约1 nm厚)被均匀分散在连续的聚合物基体中,硅酸盐的含量在剥离型纳米复合材料中较低,其力学性能却能大幅度提高.

由于剥离型纳米复合材料中只需很少量的层状硅酸盐就可以大幅度提高复合材料的各种性能^[3],因而引起了人们极大的兴趣.中国科学院化学研究所曾报道过硅橡胶/黏土复合材料的制备^[4,5],他们得到的是一种插层型杂化材料,其蒙脱土/硅橡胶界面属物理作用,这种体系须添加10%~20%的改性硅酸盐,硅橡胶的力学性能才能明显提高.本文所制备的改性硅酸盐,只须添加1%就可以超过上述添加20%才能达到的力学性能.

1 主要原料及处理

十六烷基三甲基溴化胺(HTAB),羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS),钠-蒙脱土,2°气相

SiO₂,正硅酸乙酯、二月桂酸二丁基锡(有机锡)均为国产.插层剂[3-(三乙氧基硅基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPAC),自制.

2 有机黏土及纳米复合材料的制备

将黏土在蒸馏水中均匀分散,加入计量的HTAB或TPAC进行离子互换反应,所得的絮状物经过滤,用水洗至滤液无溴(氯)离子(用0.2%的硝酸银溶液检测),真空干燥至恒重.称取一定量的有机黏土复合物分散在溶剂中,然后加入硅橡胶生胶,搅拌数小时后加入6%正硅酸乙酯和0.5%二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀,真空脱泡,倒入聚四氟乙烯盘中,待溶剂挥发完全后测其性能.

3 测试

3.1 X-射线衍射(XRD) 用日本理学D/MAX-RC型转靶X-射线衍射仪观察插层前后黏土层间距的变化. CuK α 辐射($\lambda = 0.154$ nm),管电压40 kV,电流100 mA,扫描速度2°/min.

3.2 力学性能的测试 将制得的样品用CP-25型冲片机切成哑铃状,用Instron4466型万能电子拉力机以200 mm/min的速度测定拉伸强度和断裂伸长率.

3.3 微观相态结构的观察 用日本JEOL公司的JEM-200CX透射电子显微镜观察纳米复合材料的微观相态结构.

3.4 热失重分析(TGA) 在Perkin-Elmer 7型热分析仪上测试,温度范围为0~1000℃,氮气气氛,升温速率为20 K/min.

4 不同季胺盐插层剂对黏土层间距的影响

用X射线衍射技术来表征硅酸盐片层间距

* 2001-06-25 收稿, 2001-09-24 修稿

离的变化.由图 1 可见用 TPAC 和 HTAB 两种插层剂改性的黏土分别在 $2\theta = 1.78^\circ$ 和 $2\theta = 2.28^\circ$ 处出现[001]面的衍射峰,根据 Bragg 方程,可以计算出其层间距分别为 4.96 nm 和 3.87 nm;均大于原土的层间距(1.5 nm,未脱水干燥),说明体积较大的有机物取代了层间的水合金属离子即季胺盐确实插入到黏土的微观夹层中,导致层间距变大.其中 TPAC 改性黏土的层间距大于 HTAB 改性黏土的层间距,这主要是由于 TPAC 分子链的尺寸大于 HTAB 的尺寸.

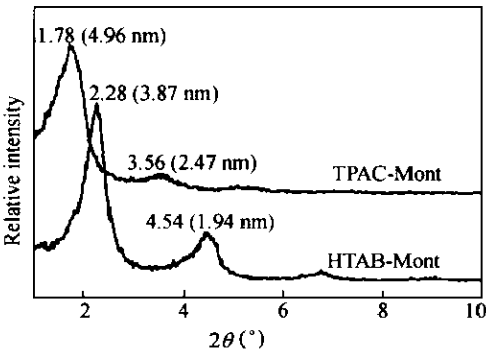


Fig. 1 The XRD patterns of different organoclays

TPAC-黏土和不同含量的 TPAC-黏土填充硅橡胶的 X-射线衍射图见图 2.由图 2 可见黏土含量从 1% 至 10% 的硅橡胶复合物中 d_{001} 衍射峰均完全消失,表明黏土片层完全剥离,并均匀分散到硅橡胶基体中.这可以从复合材料的力学性能大幅度提高和 TEM 图片上得到进一步的证明.而 HTAB-黏土/硅橡胶复合材料中黏土片层不能完全剥离,所形成的是插层型杂化复合材料.

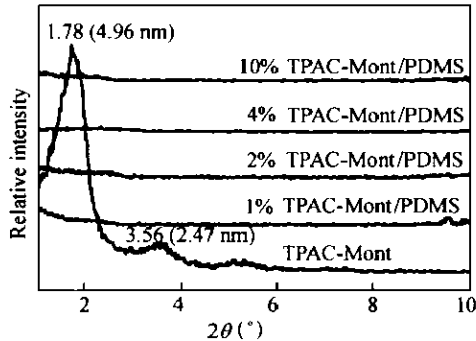


Fig. 2 XRD patterns of silicone rubber/clay nanocomposite and TPAC-mont organoclay

5 硅橡胶/黏土纳米复合材料的力学性能

固定 PDMS 的量,添加不同含量的有机黏土(1% ~ 10%),其力学性能见表 1.

Table 1 Effect of organoclay content on mechanical properties of silicone rubber nanocomposites

Content of organoclay (%)	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)
0	0.5	135
1 (TPAC-clay)	1.89	388
2 (TPAC-clay)	2.21	316
4 (TPAC-clay)	2.26	302
10(TPAC-clay)	1.83	299
2(HTAB-clay)	0.61	226
4(HTAB-clay)	0.84	240
10(HTAB-clay)	1.46	305
20(HTAB-clay)	1.61	212

由表 1 可以看出,添加 1% ~ 10% 份改性的层状硅酸盐可使 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的物理机械性能大幅度提高,拉伸强度在 4% 时出现极大值可以高达 2.26 MPa,断裂伸长率最高可以达到 388%,但随着 TPAC-黏土含量的进一步增加,断裂伸长率逐渐降低;提高改性层状硅酸盐的量至 10% 时,拉伸强度和断裂伸长率均有所下降,但仍然高于用 HTAB-黏土/硅橡胶纳米复合材料的体系.而混入 10 份 2⁺ 气相 SiO₂ 的硅橡胶的拉伸强度为 1.1 MPa,断裂伸长率为 150%,也低于 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的体系.

由表 1 还可以看出,HTAB-黏土/硅橡胶插层杂化复合材料的机械性能随着有机黏土含量的增加而逐渐增加,但低于相同含量 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的机械性能.当黏土含量较低时(<5% 时),这种差距尤为明显.

6 硅橡胶/黏土纳米复合材料的分散、聚合反应机理

在制备聚合物/黏土纳米复合材料时,由于硅酸盐层间距仅为 1 nm 左右,且层间化学微环境为亲水憎油性,如果不预先对粘土进行改性,则不能制得纳米复合材料,而只能得到传统的填充聚合物.因此,为了制得性能优异的聚合物/黏土纳米复合材料,对黏土的改性是至关重要的一步.

插层剂 TPAC 是一种含烷氧基的季胺盐,在插层过程中,它一端含有的烷氧基水解生产 OH,在一定条件下 TPAC 上的 OH 和层状硅酸盐表面的 OH 相互作用,缩合形成了 Si—O—Si 共价键,一部分尚未反应的 TPAC 覆盖在黏土的表面使黏土的亲水性减弱而亲油性得到加强,易于与硅橡胶基体作用而产生良好的增强效果;TPAC 的另一端含有季胺盐易和黏土层间的阳离子发生交换

反应,由于插层驱动力既有物理作用又有化学作用,使得 TPAC 很容易进入层间交换掉层间的阳离子,所以改性黏土的层间距高达 4.96 nm. 当 PDMS 进入黏土层间并在层间内部发生交联放热反应,其热量克服了黏土层间的范德华吸引力,从而使层间大大膨胀进而层状硅酸盐很容易剥离成纳米量级的微粒均匀分散在硅橡胶基体中且纳米微粒和硅橡胶基体还具有良好的化学作用. 而用 HTAB 插层改性的有机黏土和硅橡胶作用得到是插层型杂化材料.

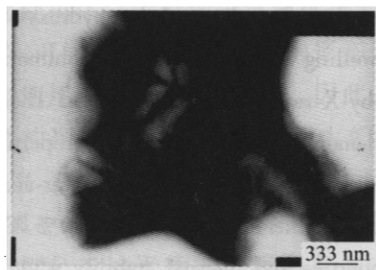


Fig. 3 TEM micrograph of exfoliated sheet polymer in PDMS

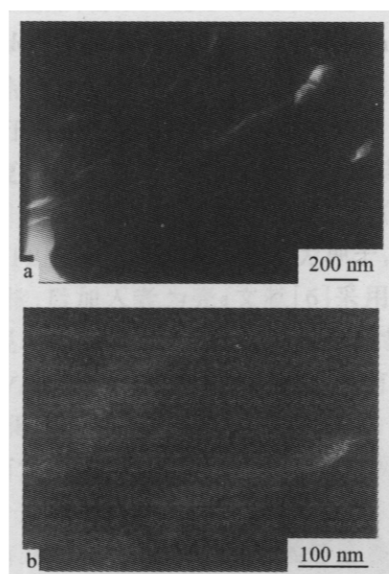


Fig. 4 TEM micrograph of hybrid sheet polymer in PDMS

为了进一步证明上述反应机理,我们对所得的两种纳米复合材料的微观结构用 TEM 进行了观察.

图 3 为 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的 TEM(含 4% 的有机黏土). 从图中我们可以很清晰地看到完全剥离的有机黏土层.

图 4 为 HTAB-黏土/硅橡胶纳米复合材料的 TEM(含有 10% 的有机黏土). 其中图 4(a)为放大 5×10^4 倍的 TEM 照片,图 4(b)为局部放大的 TEM 照片. 从图 4(b)中可以看出黏土在 PDMS 基体中有不同程度的层离,晶层间距有了较大的扩展.

7 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的耐热性

本体系硅橡胶是在正硅酸乙酯、有机锡和微量的水存在下硫化的,而残存的催化剂及硫化反应的副产物在高温下能引起或促进硅氧主链的降解,主要表现在主链的热重排降解和末端硅羟基引起的主链的热重排降解;另外硅橡胶侧链上的甲基在高温下会发生氧化反应,产生新的硅羟基. 而 TPAC-黏土可以适当消除硅橡胶中残存的硅羟基和吸收体系中的水分,从而抑制了硅橡胶的降解,进而达到提高聚合物的耐热性的目的.

硅橡胶及其 TPAC-黏土/硅橡胶纳米复合材料的耐热性见表 2.

Table 2 TGA results of nanocomposites

Content of organoclay(%)	0	1	2	4
Initial decomposition temperature(°C)	381	381	402	417

热重分析结果表明,初始分解温度随有机黏土含量的增加而逐步增加,当有机黏土含量小于 2% 时,初始分解温度提高并不明显,但有机黏土含量为 4% 时,初始分解温度提高 36°C.

REFERENCES

- 1 Tamura Kenji, Nakamura Junichi. *Plastics Age*, 1999, 45(11): 106 ~ 113
- 2 Korman X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2000, 42(4): 1303
- 3 Burnside S D, Giannelis E P. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, 38(12): 1595 ~ 1604
- 4 Wang Shengjie (王胜杰), Li Qiang (李强), Qi Zongneng (漆宗能). *Acta Polym Sinica*(高分子学报), 1998, (2): 149 ~ 153
- 5 Wang Shengjie, Long Chengfen, Wang Xinyu, Li Qiang, Qi Zongneng. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69: 1557 ~ 1561

STUDY ON MECHANICAL PROPERTY OF EXFOLIATED SILICONE RUBBER/CLAY NANOCOMPOSITES

ZHOU Ninglin^{1,2}, XIA Xiaoxian³, WANG Yanru¹

(¹ Department of Chemical Engineering, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009)

(² College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A novel exfoliated silicone rubber/clay nanocomposite has been synthesized by hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane and organoclay. HTAB and TPAC were used as swelling agents to treat Na-montmorillonite for forming organoclay. The organoclay and nanocomposite were confirmed by X-ray diffraction (XRD). The d-spacing in TPAC-mont is 4.96 nm, being larger than that of the HTAB-mont. The mechanical properties of the nanocomposites have been measured by tensile testing machine. The results proved that the nanometer-scale silicate layers of TPAC-mont were completely exfoliated in silicone rubber matrix in the cases of 1% to 10% TPAC-mont content. The nanocomposites exhibit markedly improved mechanical properties and thermal stability when compared with the pure polymer or conventional aerosilica-filled silicone rubber. A 200% ~ 300% increase in the tensile strength and a 100% increase in the elongation at break were found for TPAC-mont/silicone rubber as compared to that of pure silicone rubber. The reinforcing and intercalating mechanism of silicate layers in silicone rubber matrix were discussed.

Key words Clay, Silicone rubber, Nanocomposite