

胶乳接枝插层法天然橡胶/蒙脱土/聚丙烯酸丁酯 纳米复合材料结构与性能的研究*

刘 岚^{1,2**} 罗远芳² 贾德民² 傅伟文² 陈 美¹

(¹ 农业部天然橡胶加工重点开放实验室 湛江 424001) (² 华南理工大学材料学院 广州 510640)

摘 要 采用胶乳接枝插层法,引入单体,制备了天然橡胶/蒙脱土/聚丙烯酸丁酯纳米复合材料.X-射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)结果表明,在单体丙烯酸丁酯(BA)的作用下,改性蒙脱土片层被进一步撑大,并在橡胶基体中以纳米级分散;动态粘弹谱(DMA)测定结果显示,该体系的玻璃化温度有所提高,且60℃时具有较低的 $\tan\delta$ 值,说明具有较小的滚动阻力;物理机械性能测试表明该方法有效地实现了对天然橡胶的补强.

关键词 胶乳接枝插层,天然橡胶,蒙脱土,插层

目前,橡胶工业广泛使用层状无机填料(如陶土、高岭土、滑石粉、云母粉等),而传统橡胶工艺只能使之达到微米级颗粒分散,通常不能对橡胶产生较好的补强作用.近年来,随着橡胶/蒙脱土插层纳米复合技术的发展,使得这类具有纳米片层结构的无机蒙脱土与橡胶达到了纳米级复合,产生出显著的补强作用,并可同时改进橡胶的其他性能,如气密性、耐油性、阻燃性、耐老化性等,这为橡胶科学与技术的发展开辟了一个新的研究领域.

通过插层技术制备橡胶基有机/无机纳米复合材料可采用多种方法,如单体原位聚合插层法、液体橡胶反应插层法、机械混炼法、溶液插层法、胶乳插层法等^[1~5].其中,胶乳插层法^[6~9]是将预先经过有机改性的层状无机材料分散在水中,形成稳定的悬浮体系,再与橡胶乳液混合均匀,然后加入凝聚剂,经过共沉、洗涤、干燥,即得橡胶/无机物纳米复合材料.由于无机材料与橡胶在乳液中均匀混合,二者混合分散效果很好,且部分胶乳粒子有可能插入无机材料层间,这种均匀分散和插层在共凝聚时被固定下来,并在后续的炼胶、硫化等工艺过程中得到进一步发展,从而形成有效的有机/无机纳米复合材料,因此,胶乳插层法制备的纳米复合材料的性能远优于一般胶乳凝聚橡胶.但是,胶乳插层法有一个显著的缺点,即橡胶大分子在粘土层间的插层效果不如小分子单体原位聚合插层法好,难以达到较均匀、牢固的插层或

层离,这是由于橡胶胶乳粒子较大,大部分超过有机改性层状无机材料的层间距,故在胶乳状态下,以橡胶粒子形式插层效率不高,而在后续的炼胶、硫化等工艺过程中橡胶大分子的插层也不如小分子容易.为此,本课题组提出在一般的乳液插层法的基础上,通过引入适当的单体,利用单体对橡胶乳液接枝的同时,与改性蒙脱土上的有机基团作用实现插层,此方法称之为胶乳接枝插层法,该方法使得无机片层与橡胶大分子链通过化学键相连接,加强了有机-无机的界面结合,提高了插层效率.本文利用该方法制备了天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料,并对其进行了结构及性能的研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

天然橡胶(NR)胶乳,海南产,固含量为60%;蒙脱土(MMT),天然 Na^+ 蒙脱土粉末,200目过筛,离子交换容量为 10^{-3} mol/g干土(mol的基本单元为 $1/n\text{M}^{n+}$,其中 n 为价数)其余原料均为化学纯试剂.

1.2 有机改性蒙脱土(USM)的制备

将一定量的蒙脱土和插层改性剂于100℃甲苯中反应2 h后,降至60℃,加入甲基丙烯酸羟乙酯,反应2 h,再抽滤、烘干、研磨,得到有机物改性蒙脱土USM.

* 2004-12-13 收稿,2005-05-16 修稿;广东省自然科学基金(基金号 39172)资助项目和农业部天然橡胶加工重点开放实验室开放基金(基金号 706035)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: psiulan@scut.edu.cn

1.3 胶乳接枝插层法 NR/USM/PBA 纳米复合材料的制备

将天然胶乳 100 份(按干胶含量计,下同),与不同变量的单体丙烯酸丁酯(BA)和 USM 混合,加入适量的引发剂过硫酸铵及乳化剂十二烷基苯甲酸钠,搅拌均匀,通氮气 0.5 h 后升温至 80℃,反应 6 h,用 CaCl_2 破乳,用自来水浸泡洗净,真空烘干,即得 NR/USM/PBA 纳米复合材料。

1.4 试样制备

基本配方(质量份,下同)为 NR 100; ZnO_4 ; 硬脂酸 2; 硫磺 S 1.5; 促进剂 CZ(*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)1.5; 促进剂 DM(二硫化二苯并噻唑)0.5; 防老剂 NA4010(*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺)1.5; PBA 变量; USM 为变量。采用 Φ 160 双辊开炼机上制备混炼胶,25 t 液压平板硫化机上硫化,条件为 143℃ × 正硫化时间(min)。停放过夜测试。

1.5 单体 BA 转化率、接枝率以及接枝效率的测定^[10]

利用重量法,将反应的试样干燥后放入索氏萃取器中,在丙酮中回流 48 h,残余试样恒重后称重,按以下公式计算:

$$\text{聚合反应转化率}(\alpha) = \frac{\text{生成的聚合物质量}}{\text{单体质量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝率}(GR) =$$

$$\frac{\text{接枝于 USM 和 NR 上的聚合物质量}}{(\text{USM} + \text{NR})\text{质量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率}(GE) =$$

$$\frac{\text{接枝于 USM 和 NR 上的聚合物质量}}{\text{反应生成的聚合物质量}} \times 100\%$$

1.6 分析与测试

X-射线衍射(XRD)是用 D/MAX-III 型 XRD 仪测定, Cu/石墨靶, 扫描速度 2 (°)/min, 衍射角范围为 1° < 2θ < 45°。

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 由 HITACHI RFX-65FTIR 吸收光谱仪测定, KBr 压片。

动态粘弹性能(DMA)分析采用 TA Instruments Universal V1.7F DMA2980 动态力学分析仪。测试条件为频率 10 Hz, 温度 -120℃ ~ 200℃, 升温速率 3 K/min, 采用拉伸夹具。

力学性能测试按 GB/T 528-92 标准执行。

透射电镜分析 (TEM), 硫化胶试样用 LKB-

2088 型超薄切片机在 -120℃ 以下冷冻切片, 在 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM)下观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 有机改性蒙脱土 USM 的表征

为了有利于与引入的单体发生化学键合, 本课题组自行研制了一种层间含有可参与聚合反应的 C=C 双键的有机改性蒙脱土(USM), 并利用 XRD 和 FTIR 对其插层改性进行了表征。

图 1 为蒙脱土原土(MMT)和有机改性蒙脱土(USM)的 XRD 图谱。从图中可以看出, MMT 和 USM 分别在 2θ = 7° 和 2θ = 5° 处有一个明显的衍射峰, 根据 Bragg 公式, 可以计算出 MMT 和 USM 的 $d_{(001)}$, 即 MMT 和 USM 的层间距, 分别为 1.25 nm 和 1.76 nm。这说明有机改性后的蒙脱土层间距明显增大, 可见有机分子已经插入到了蒙脱土层间, 实现了插层。图 2 为 MMT 和 USM 的 FTIR 图谱。从图中可以看到, 在 1026 cm⁻¹ 处有 Si—O 伸缩振动的特征峰; 对于有机改性蒙脱土 USM 则有一些新的峰出现, 包括 2958 cm⁻¹ 处的 C—H 不对称伸缩振动峰, 以及 1613 cm⁻¹ 和 1416 cm⁻¹ 处的 C=C 特征峰等, 这些结果都说明实现了对蒙脱土的有机改性, 并且层间带上了不饱和 C=C 双键, 这将有利于进一步在乳液中实现接枝和插层反应。

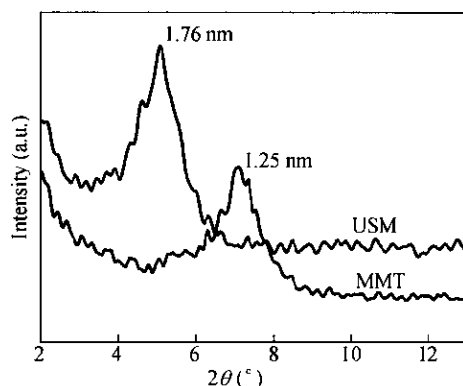


Fig. 1 XRD curves of MMT and USM

2.2 单体 BA 对 NR 和 USM 接枝反应研究

采用重量法, 对单体对 NR 和 USM 接枝聚合反应的情况进行了研究。表 1、表 2 为不同的单体含量, 分别对未添加 USM 的体系和 NR/USM(100/10)体系进行了聚合反应转化率、接枝率以及接枝效率测定的比较。

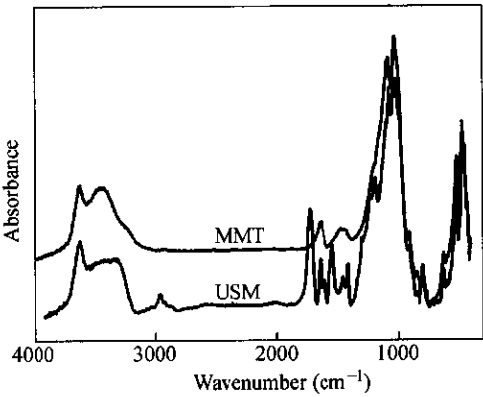


Fig. 2 FTIR spectra of MMT and USM

Table 1 Effect of BA content in NR/BA systems on BA conversion, graft ratio and graft efficiency

NR(phr)	BA(phr)	α (%)	GR (%)	GE (%)
100	5	87.3	4.1	81.6
100	10	88.5	7.9	78.8
100	20	89.8	14.5	72.5

Table 2 Effect of BA content in NR/USM/PBA systems on BA conversion, graft ratio and graft efficiency

NR(phr)	USM(phr)	BA(phr)	α (%)	GR (%)	GE (%)
100	10	5	90.5	3.9	85.6
100	10	10	92.1	7.6	83.6
100	10	20	93.2	14.4	79.2

从中可以看出,无论有否添加 USM,单体用量的增加都使得转化率和接枝率提高,接枝效率下降,但仍保持较高的接枝效率,这说明大部分单体参与了接枝反应,发生均聚反应的单体较少;同时也说明大部分单体都溶胀进入橡胶胶乳粒子并进行了接枝共聚,或进入了 USM 层间进行原位聚合,并与层间的 C=C 双键发生了共聚合,而在胶束中的单体较少.当单体浓度增大时,发生均聚反应的机会增加,使得接枝效率有所下降.添加了 USM 体系的聚合反应转化率和接枝效率都比未添加 USM 体系的稍有提高,这是由于单体 BA 除了与 NR 发生了接枝聚合反应,还与 USM 层间的 C=C 双键发生了共聚反应的缘故.

Table 3 Effect of USM content in NR/USM/PBA systems on BA conversion, graft ratio and graft efficiency

NR(phr)	BA(phr)	USM (phr)	α (%)	GR (%)	GE (%)
100	10	5	91.6	7.8	81.4
100	10	10	92.1	7.6	83.6
100	10	20	92.8	7.2	85.9

表 3 为不同 USM 含量下 NR/USM/PBA 体系的聚合反应转化率、接枝率和接枝效率.从表中可

以看出,随着 USM 用量的增加,BA 的转化率和接枝效率有所增加,接枝率略有下降,但变化不大,这说明有少量的 BA 与 USM 上的活性基团发生了接枝反应,使得接枝上的聚合物质量提高,从而提高了 BA 转化率和接枝效率,接枝率则略有下降.

2.3 NR/USM/PBA 复合体系的插层研究

本课题组利用胶乳接枝插层法,在一般的乳液插层法的基础上,通过引入单体 BA,制备了天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料,并对体系的插层情况进行了 XRD 的研究.图 3 为天然胶乳和有机改性蒙脱土 USM 分别采用一般的乳液插层法和和胶乳接枝插层法制得的 NR/USM 以及 NR/USM/PBA 体系的 XRD 曲线.从图中可以看出,采用一般乳液插层法,将自制有机蒙脱土 USM 加入天然胶乳中(b),在 $2\theta = 2.42^\circ$ 出现了新的衍射峰,说明有机蒙脱土层间距从原来的 1.76 nm($2\theta = 4.90^\circ$)扩撑到 3.56 nm,可见所得硫化胶中有部分橡胶大分子链插入到蒙脱土的层间.采用胶乳接枝插层法,加入 5 phr 单体 BA 在天然胶乳中接枝聚合后发现,在 2.18° 处出现了一个尖锐的衍射峰(d),蒙脱土层间距增大至 3.96 nm;添加 10 phr 单体 BA 时,蒙脱土(001)面衍射峰强度明显减弱,且层间距增大至 4.21 nm($2\theta = 2.05^\circ$),可见有更多的橡胶大分子链插入到蒙脱土片层中间,破坏了蒙脱土原有的紧密规整层状结构.由于单体不仅与天然胶分子链发生了接枝聚合反应,同时还与有机蒙脱土上的 C=C 双键发生了共聚反应,从而有更多的大分子链嵌入到蒙脱土层间.

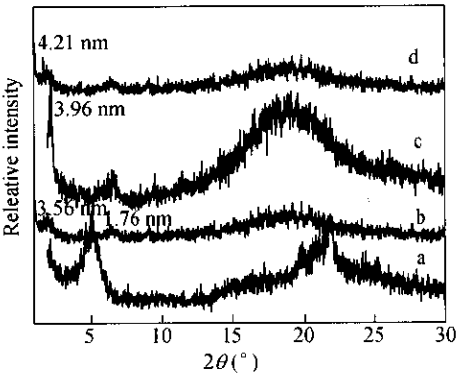


Fig. 3 The XRD curves of USM (a), NR/USM (100/10) (b), NR/USM/PBA (100/10/5) (c) and NR/USM/PBA (100/10/10) (d)

2.4 透射电镜分析

利用透射电镜(TEM)对采用一般乳液插层法和胶乳接枝插层法制备的天然橡胶/蒙脱土纳米复

合材料的结构进行了表征.图4为NR/USM(100/10)和NR/USM/PBA(100/10/10)纳米复合材料的透射电镜照片.图中白亮区为橡胶基体,黑色的细线代表蒙脱土的晶层.不难看出,图4(a)中的蒙脱土片层分散情况明显不如(b)中的蒙脱土分散得好,(b)中蒙脱土晶层以细丝状均匀地分散在橡胶基体中,部分有一定的取向,被撑开的蒙脱土晶层厚度约为10 nm左右,呈散乱分布,层间距约为5~50 nm不等.由此可见,利用胶乳接枝插层法制备的橡胶纳米复合材料更有利于有机大分子插入到蒙脱土片层中间,提高了插层效率,无机片层在橡胶基体中达到了纳米级分散,加强了有机-无机的界面结合,从而使材料表现出更优异的性能.

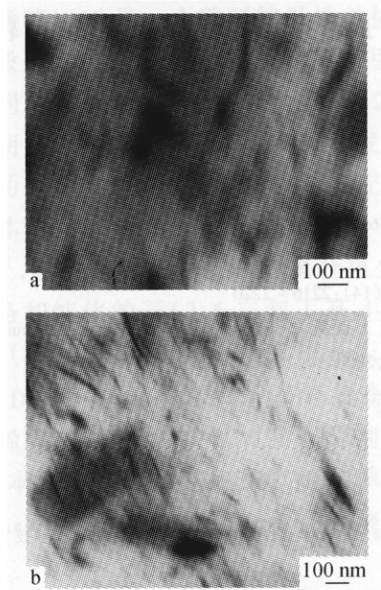


Fig. 4 TEM photos of NR/USM(100/10)(a) and NR/USM/PBA(100/10/10)(b)

2.5 NR/USM/PBA 复合体系的动态性能

橡胶材料在应用中往往受到交变力的作用,因此其动态性能由为重要.对于应用于轮胎中的橡胶,通常以1~110 Hz下0℃附近的tanδ预测胶料的抗湿滑性能,相同频率下50~80℃的tanδ值表征胶料的滚动阻力.图5是NR,NR/USM(100/10)和NR/USM/PBA(100/10/10)硫化胶的DMA图谱.从图中可以看出,单体BA接枝插层后,都只出现一个损耗峰,且稍向高温移动,说明单体主要以接枝插层反应为主,而自聚的部分较少.图中测得纯NR的T_g为-46.9℃,加入改性蒙脱土USM后,T_g稍升至-46.1℃;单体BA接枝聚合后,由于自聚成的聚丙烯酸丁酯的剥离化温度和NR的T_g比较接近,所以NR的T_g稍有增加,升至-45.3℃.可见,

单体的接枝聚合加强了无机片层与橡胶大分子链间的相互作用,使得有更多大分子链插入到有机蒙脱土的层间,从而使玻璃化温度有所提高.此外,从图中也不难看出,NR/USM/PBA体系硫化胶在0℃附近的tanδ值与未改性天然橡胶相近,而在50~100℃时的tanδ值略低于未改性的天然橡胶,可见改性后的体系保持了原有天然橡胶的抗湿滑性能,并具有更小的滚动阻力.

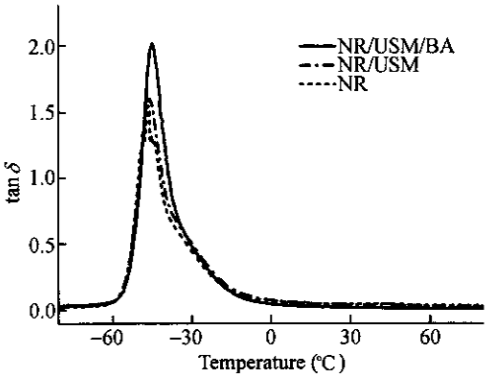


Fig. 5 DMA curves of NR,NR/USM(100/10)and NR/USM/PBA(100/10/10)

2.6 NR/USM/PBA 复合体系的力学性能

表4为USM以及BA对天然胶补强体系力学性能的影响.可以看出,对于NR/USM体系(C),其

Table 4 Mechanical properties of NR(A),NR/PBA(100/10)(B),NR/USM(100/10)(C) and NR/USM/PBA(100/5/10、100/10/10)(D、E)

	A	B	C	D	E
NR (phr)	100	100	100	100	100
USM (phr)	-	-	10	10	10
BA (phr)	-	10	-	5	10
300% modulus (MPa)	2.78	2.72	2.90	3.89	3.94
500% modulus (MPa)	4.85	5.63	5.04	7.54	7.62
Tensile strength (MPa)	17.56	22.38	21.43	24.38	26.41
Elongation at break (%)	800	800	750	900	800
Permanent set (%)	6	20	12	20	18
Tear strength (kN/m)	24.62	27.14	25.71	30.45	29.61
Hardness (Shore A)	37	40	44	40	44
After aging(in air,(100±1)℃,48 h)					
300% modulus (MPa)	2.97	2.85	3.14	4.54	5.21
500% modulus (MPa)	5.07	5.75	6.29	9.75	9.84
Tensile strength (MPa)	12.45	14.84	17.41	21.08	23.81
Elongation at break (%)	600	650	600	750	650
Permanent set (%)	6	6	8	14	14
Tear strength (kN/m)	20.52	21.78	21.14	27.32	26.14
Hardness (Shore A)	40	40	48	44	48
300% modulus (MPa)	46.8	46.1	35.0	28.0	26.7

Descent ratio of property = {[(tensile strength × elongation at break)_{before aging} - (tensile strength × elongation at break)_{after aging}]/(tensile strength × elongation at break)_{before aging}} × 100%

硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度对纯 NR 都有所提高;引入单体 BA 接枝插层后的体系(D、E),硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度进一步提高,而且较好地保持了扯断伸长率;永久变形和硬度有所增大,特别是当添加 10 phr 的 USM 和 10 phr 单体是,体系的拉伸强度增加到 26.41 MPa,比纯 NR 提高了约 50%,比一般乳液插层法的 NR/USM(100/10)体系提高了约 23%。同时,NR/USM/PBA 体系老化后也保持了较高的拉伸强度和扯断伸长率,从而使得硫化胶具有较低的性能下降率,同时对撕裂强度、硬度等性能没有太大的负面影响,说明改性后的体系具有较好的抗老化性能。可见,通过单体 BA 的接枝聚合,加强了无机片层与橡胶分子链的结合,促进了无机片层在橡胶基体中纳米级的分散,同时无机片层热氧起

到了一定的阻隔作用,使得该体系具有较好的补强效果和抗老化性能。

综上所述,利用了胶乳接枝插层法,采用自制的带有不饱和双键的有机蒙脱土 USM,引入单体 BA,制备了天然橡胶/USM/PBA 纳米复合材料。由于单体的接枝插层作用,加强了蒙脱土片层与橡胶大分子链的界面结合,使得有更多的橡胶大分子链插入到无机片层层间,改性蒙脱土在橡胶基体中达到了纳米级分散。所制备的 NR/USM/PBA 纳米复合材料很好地实现了对 NR 的补强,且具有较好的耐老化性能;动态力学性能 DMA 测试发现,改性后体系的 T_g 稍有提高,60℃时具有较低的 $\tan\delta$,这说明单体的接枝聚合加强了无机片层与橡胶分子链之间的相互作用,表现出较好的动态性能。

REFERENCES

- 1 Kojima Y, Fukumori K, Okada A, Kurachi T. *J Mater Sci Lett*, 1993, 12(12): 889 ~ 890
- 2 Wang S J, Long C F, Wang X Y, Li Q, Qi Z N. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69(8): 1557 ~ 1561
- 3 Wang Y Z, Zhang L Q, Tang C H, Yu D S. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1879 ~ 1883
- 4 Pramanik M, Srivastava S K, Samantaray B K, Bhowmick A K. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(14): 2216 ~ 2220
- 5 Wu Youping(吴有平), Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中), Wang Yiqing(王益庆), Sun Zhaohui(孙朝晖), Zhanghui Feng(张慧峰), Yu dengsheng(余鼎声). *Chinese Journal of Material Research(材料研究学报)*, 2000, 14(2): 188 ~ 192
- 6 Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中), Yu Dingsheng(余鼎声). *China patent*, CO8g.98101496. 1998-06-04
- 7 Zhang L Q, Wang Y Z, Wang Y Q, Sui Y, Yu D S. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1873 ~ 1878
- 8 Wu Y P, Zhang L Q, Wang Y Q, Liang Y, Yu D S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(11): 2842 ~ 2848
- 9 Liu L, Luo Y F, Jia D M. *China Synthetic Rubber Industry*, 2002, 25(4): 262
- 10 Bai Ruke(白如科), Qing Cheng(卿成), Zhou Yingfang(皱应芳). *Journal of University of Science and Technology of China(中国科技大学学报)*, 1995, 25(2): 229 ~ 234

PROPERTIES OF NR/USM/PBA NANOCOMPOSITES PREPARED BY GRAFTING AND INTERCALATING METHOD IN LATEX

LIU Lan^{1,2}, LUO Yuanfang², JIA Demin², FU Weiwen², CHEN Mei¹

(¹ Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Ministry of Agriculture, Zhanjiang 524001)

(² Material Science and Engineering College, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Natural rubber(NR)/modified montmorillonite(USM) nanocomposites were prepared by the grafting and intercalating method in latex with monomer butyl acrylate(BA). X-ray diffraction(XRD) and transmission electron micrograph(TEM) indicated that the galleries of USM were obviously enlarged by the effect of BA polymerization *in situ* between the layers, and USM particles were dispersed in rubber matrix on a nanometers scale, which illuminated the formation of intercalated nanocomposites. The dynamic mechanical analysis(DMA) showed that T_g of NR/USM/PBA nanocomposites shifted to higher temperature, and $\tan\delta$ values of vulcanizates at 60℃ were decreased, meaning a good rolling resistance. NR/USM/PBA nanocomposites also showed improved tensile strength, tear strength and other mechanical properties.

Key words Grafting and intercalating method in latex, Natural rubber, Montmorillonite, Intercalation