

原位乳液聚合制备聚苯乙烯丁二烯橡胶/ 凹凸棒石纳米复合材料

杨晋涛 范宏 卜志扬 李伯耿

(浙江大学聚合反应国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:采用原位乳液聚合制备了聚苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)/凹凸棒石(AT)纳米复合材料。凹凸棒石的存在一定程度上降低了乳液聚合速率,但对最终聚合产物的分子量及分子量分布影响不大。凹凸棒石以长 0.5 ~ 5 μm 、直径为 20 ~ 50 nm 的棒状纤维均匀的分散在 SBR 基体中。在硫化过程中,凹凸棒石纤维与橡胶形成互穿网络结构,增加了橡胶的交联密度。随着凹凸棒石的填充量增加,纳米复合材料的 300% 定伸应力和拉伸强度与纯 SBR 相比均提高了 20% ~ 100%,其补强效果明显高于等量的炭黑 N330,还表现出良好的耐磨性能。

关键词:聚苯乙烯丁二烯橡胶;凹凸棒石;纳米复合材料;原位乳液聚合

中图分类号:TQ324.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0036-04

Styrene-butadiene rubber/attapulgite nanocomposites prepared by in situ emulsion polymerization

YANG Jin-Tao, FAN Hong, BU Zhi-Yang, LI Bo-Geng

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Styrene-butadiene rubber (SBR)/attapulgite nanocomposites were prepared by in situ emulsion polymerization. The copolymerization rate was decreased monotonically with the increasing of the amount of attapulgite while the molecular weight and the molecular weight distribution SBR extracted from nanocomposites remained basically unchanged. The attapulgite was uniformly dispersed in SBR matrix as fibers with a length of 0.5 ~ 5 μm and diameter of 20 ~ 50 nm. The nanoscale dispersed attapulgite fibers contributed to form interpenetrating polymer network (IPN) structure with SBR during vulcanization, hence the crosslinking degree increased, meanwhile it offered the composites excellent mechanical properties. The nanocomposites exhibited about a 20% ~ 100% increase in the 300% modulus and tensile strength and significantly lower the abrasion loss depending on the content and showed a better reinforcement efficiency than with the same content of carbon black N330 as the filling material.

Key words: styrene-butadiene rubber; attapulgite; nanocomposite; in situ emulsion polymerization

凹凸棒石(AT)是一种含水富镁硅酸盐黏土,其晶体呈棒状、纤维状,长 0.5 ~ 5 μm ,直径为 20 ~ 50 nm^[1]。作为一种新型的补强填料,凹凸棒石的离子交换容量(CEC)相对于硅酸盐黏土较小,棒晶间的聚集力是一种较弱的物理吸附,通过表面改性及改进共混工艺可以使凹凸棒石以纤维状纳米尺度分散在橡胶基体中,使性能得到提高^[2]。凹凸棒石经超声波作用后在水中也能呈纳米级分散,采用原位乳液聚合^[3-6]制备聚合物/凹凸棒石纳米复合材料至今还未见报道。笔者采用原位乳液聚合制备了聚苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)/凹凸棒石纳米复合材料,考察了凹凸棒石对乳液聚合的影响及其分散状态,研究了在 SBR 中引入的以纳米级分散的凹凸棒石纤

维对橡胶机械性能的增强效果,并与等量填充炭黑 N330 的 SBR 进行了对比。

1 试验部分

1.1 主要原料及试剂

凹凸棒石,工业品,安徽凹凸棒黏土厂;丁二烯(Bd),聚合级,齐鲁石化公司;苯乙烯(St)工业品,减压蒸馏精制;歧化松香酸皂,工业品,高桥石化公司;甲醛合次硫酸氢钠(SFS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA),过氧化二异丙苯(DIP),叔十二硫醇(TDM)等制备 SBR 的原料均为齐鲁石化工业品。

收稿日期:2004-04-02

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(20125617)

作者简介:杨晋涛(1978-),男,博士生;李伯耿,男,教授,博士生导师,主要从事聚合反应工程及高分子材料研究,通讯联系人, bgl@zju.edu.cn。

1.2 凹凸棒石钠基化处理和提纯

将干燥的凹凸棒石粉在高速搅拌下分散在水中,然后加入一定量的 NaCl(其用量为理论用量——按凹凸棒石离子交换容量计算的 120%),一定温度下搅拌 6 h,悬浮液经反复过滤、洗涤除去多余的氯化钠,真空下干燥得到钠基化凹凸棒石。

将钠基化凹凸棒石以质量分数 5% 的用量重新分散在水中,配制成悬浮液,然后将悬浮液在烧杯中自然沉降 24 h,取出上部凹凸棒石溶胶过滤、烘干、粉碎至 300 目得到提纯后的凹凸棒石。

1.3 原位乳液聚合制备 SBR/凹凸棒纳米复合材料

一定量的凹凸棒悬浮液加入按配方配好的皂液中,搅拌下超声 30 min,倒入高压聚合釜中,然后依次加入配方量的 TDM/St 混合液, FeSO₄、SFS、EDTA 溶液,封盖后反复抽真空、充 N₂ 以除去反应釜中的氧气,然后向釜中加入指定量的 Bd 和 DIP/St 溶液,恒温 5℃ 下聚合至规定时间,加入聚合终止剂,将乳液放入到沸腾的水中以除去未反应的 Bd,脱气后的胶乳在搅拌下依次加入防老剂乳液、盐水和含 H₂SO₄ 质量分数为 2.5% 的稀硫酸,析出的胶粒经粉碎、洗涤后,于 70℃ 真空下干燥至恒重得到纳米复合材料。

1.4 测试与表征

用 XD-98(Philip X 光管)X 射线衍射仪定性表征凹凸棒石的纯度,扫描速度 2°/min,步宽 0.02°,Cu 靶,管压 36 kV,管流 30 mA,狭缝 1、0、32、1;用傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 560 FT-IR)分别测定 SBR、凹凸棒石和 SBR/凹凸棒石纳米复合材料的红外谱图;用透射电子显微镜(TEM,日本电子 JEM-1200EX)观察材料的微观结构,加速电压 80 kV;聚合转化率采用称重法测定;用甲苯抽提原位聚合产物,分子质量及分子质量分布的测定使用 Waters -

150 型凝胶渗透色谱仪,采用四氢呋喃为溶剂,流速 1 mL/min;SBR 及复合材料的物理机械性能按相应的国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒的提纯和分散

采用水悬浮法对原土进行提纯处理。凹凸棒土中的主要杂质为少量的石英石,X 射线分析表明在提纯过程中大量的石英杂质被除掉。

凹凸棒石悬浮液经超声波作用后,采用滴膜法制样进行电镜观察,图 1 电镜照片表明,凹凸棒石的晶簇在超声波的剪切作用下分解成直径 20~50 nm、长度 0.5~5 μm 的棒状短纤维。与层状结构的蒙脱土不同,凹凸棒石的悬浮分散液在干燥后,短纤维不会重新堆积在一起,这说明凹凸棒石纤维之间的聚集力为微弱的物理吸附。

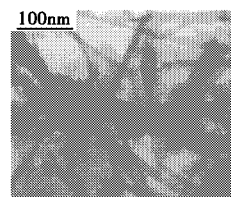


图 1 凹凸棒石水分散液的 TEM 照片

2.2 凹凸棒石对苯乙烯-丁二烯乳液聚合的影响

在相同的反应温度下,考察了纯苯乙烯-丁二烯乳液聚合及凹凸棒存在下苯乙烯-丁二烯乳液的聚合速率,其转化率-时间曲线的对比见图 2,可看出凹凸棒石的存在在一定程度上降低了乳液聚合的聚合速率,其原因是凹凸棒石吸附氧化还原引发体系中的 Fe²⁺、Fe³⁺,降低引发效率,从而导致了聚合速率的降低。对 SBR 和原位聚合产物中 SBR 分子质量的测定与比较(见表 1),可以看出原位聚合产

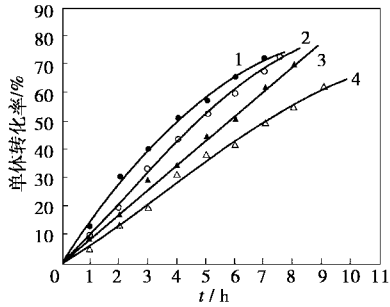
(上接第 35 页)

[2] 吴鑫干,尹娟娟,胡在君.[J].精细石油化工,2002,4:57-63.
 [3] 缪伶,朱宪.[J].上海大学学报(自然科学版),2002,8(4):333-340,371.
 [4] 朱晨燕,朱宪.[J].高校化学工程学报,2000,14(5):448-451.
 [5] 朱宪.[J].化学世界,2000,S1:20-21.
 [6] 黄泰山,陈良坦,赖桂勇,等.[J].福建化工,1999,(1):14-16.
 [7] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Renken A.[J]. Catalysis Today, 2000, 57:231-239.
 [8] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Zaikovskii V I, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 202:243-250.
 [9] Angelika Brückner.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 200:287-297.
 [10] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Renken A.[J]. Catalysis Today, 2000,

61:271-277.

[11] Kiwi-Minsker L, Bulushev D A, Rainone F, et al.[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 184:223-235.
 [12] Rainone F, Kiwi-Minsker L, Bulushev D A, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 244:251-263.
 [13] Barbaro A, Larrondo S, Duhalde S, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193:277-283.
 [14] 毛丽秋,张同来,冯长根.[J].分子催化,2003,17(2):146-150.
 [15] Wagner C D, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Eden Prairie:Perkin Elmer, 1979.
 [16] 吴泽彪,盛梅,林西平.[J].膜科学与技术,2000,20(6),29-45.
 [17] van Der W K, van Den B P.[J]. J Catal, 1975, 39:437-440.
 [18] 韩维屏, Mamoru Ai, 王清滨, 等. 催化化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003. ■

物中 SBR 与纯 SBR 的分子质量及分子质量分布差别不大。因此凹凸棒的存在只是降低了乳液聚合的聚合速率,而对最终聚合产物的分子质量及分子质量分布影响不大。



凹凸棒土与单体质量比:1—0;2—1:100;3—3:100;4—5:100

图 2 凹凸棒土含量对乳液聚合单体转化率的影响

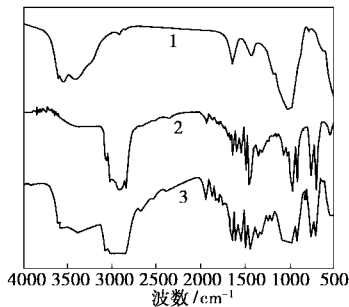
表 1 SBR 和 SBR/AT 纳米复合材料甲苯抽提物的分子质量及分子质量分布

试样	$M_w/g \cdot mol^{-1}$	$M_n/g \cdot mol^{-1}$	M_w/M_n
SBR	1.674×10^5	4.035×10^5	2.41
SBR/AT1.01	1.287×10^5	3.672×10^5	2.85
SBR/AT2.14	1.325×10^5	3.749×10^5	2.83
SBR/AT2.94	1.583×10^5	4.026×10^5	2.54
SBR/AT5.07	1.718×10^5	3.775×10^5	2.19

注:AT 后的数字(1.01~5.07)代表 AT 所占的质量分数(%),下同。

2.3 纳米复合材料相态结构分析

在图 3 的 FT-IR 谱图中,凹凸棒石的特征峰为:3 650 ~ 3 622 cm^{-1} 的—OH 伸缩振动峰,1 030 cm^{-1} 附近的 Si—O 伸缩振动峰和 600 ~ 400 cm^{-1} 的 Al—O 和 Si—O 弯曲振动峰;纯 SBR 的特征峰为 3 000 ~ 3 100 cm^{-1} 处的芳香族 C—H 伸缩振动峰,2 928、760 和 700 cm^{-1} 处的强峰为脂肪族 C—H 伸缩振动峰。从图中可以看出 SBR 和凹凸棒石之间没有新的化学键产生,原位聚合产物经甲苯抽提后也只留下凹凸棒石。



1—凹凸棒石;2—SBR;3—SBR/凹凸棒石纳米复合材料

图 3 各材料的红外谱图

图 4 为不同填充度的 SBR/AT 纳米复合材料的 TEM 照片,对比凹凸棒石在水中的分散形态,经原位乳液聚合后,由于剪切和聚合中乳胶粒子的增长,凹凸棒石被进一步离解成纳米尺度的棒状纤维并均匀分散在 SBR 中;在填充度较低时(含 AT 质量分数 3% 以下),凹凸棒石以单个纤维的形式非常均匀地分散在橡胶基体中,随着填充度的提高(如含 AT 质量分数 5.07%),大部分的凹凸棒石仍以单根纤维的形态分散在 SBR 中,但有部分则以几根纤维聚在一起在一起的团聚体存在。

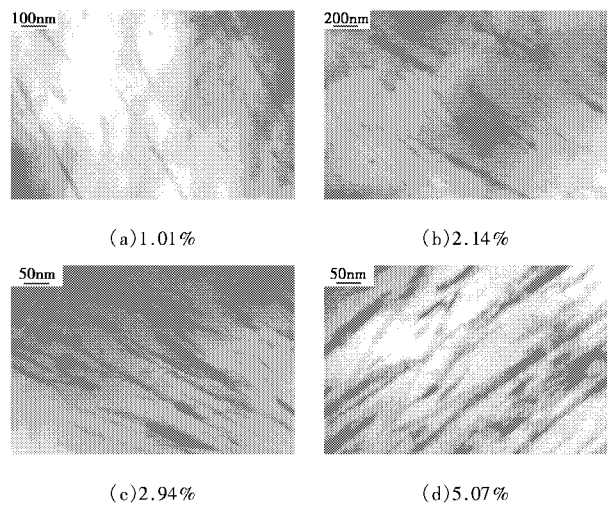
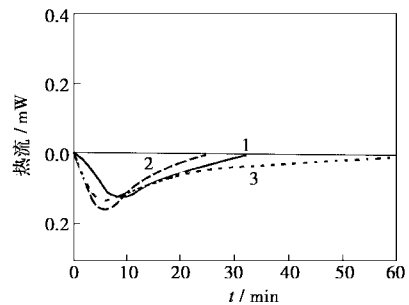


图 4 不同凹凸棒石质量分数的纳米复合材料的 TEM 照片

2.4 SBR/AT 纳米复合材料的硫化及交联密度

填料的存在对橡胶的交联密度产生影响,并进一步关系到橡胶的物理机械性能。硫化胶的交联密度与最大溶胀有着密切的关系,通过测定硫化胶在甲苯中的最大溶胀,应用 Flory-Rhener 方程来计算硫化胶的交联密度^[7]。



1—SBR;2—SBR/AT(含 AT 质量分数 2.0%);
3—SBR/炭黑(含炭黑质量分数 50%)

图 5 SBR、SBR/AT 纳米复合材料和炭黑补强 SBR 复合材料的硫化焓曲线

由表 2 可以看出,SBR/凹凸棒石纳米复合材料

的交联密度与纯 SBR 相比有了一定程度的提高,说明凹凸棒的纳米级分散增加了橡胶的交联点,橡胶和凹凸棒纤维形成互穿的网络结构,从而导致机械物理性能的提高。在橡胶及复合材料的硫化反应焓曲线中更能看出这一点(见图 5),单位质量的橡胶在硫化过程中的反应焓能够反映出橡胶的交联密度,硫化反应焓与交联密度成正比。图 5 中 DSC 曲线所包含的面积就是橡胶的硫化反应焓,可以看出, SBR/Carbon50 的硫化反应焓大大增加,炭黑大大提高了橡胶的交联密度,填充的凹凸棒石同样提高了橡胶的硫化反应焓,这为采用其他补强填料替代炭黑提供了一定的理论基础。

表 2 SBR、SBR/AT 纳米复合材料和 SBR/N330 复合材料的交联密度和硫化反应焓

试样	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	溶胀指数	Φ_r	$n \times 10^{-4}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
SBR	1.0051	4.870	0.182817	1.17476	5.435
SBR/AT1.01	1.0287	4.498	0.192682	1.32364	8.286
SBR/AT2.14	1.0290	4.456	0.195145	1.362705	6.176
SBR/AT2.94	1.0288	4.798	0.182865	1.17546	6.577
SBR/AT5.07	1.0399	4.537	0.187792	1.24839	6.890
SBR/Carbon50	1.1693	2.720	0.336819	5.23223	13.292

注: Φ_r 为硫化胶完全溶胀后橡胶所占的体积分数, n 为交联密度。

2.5 复合材料的物理机械性能

凹凸棒石纤维自身具有高比表面积、高强度和模量等特性,采用乳液聚合将凹凸棒石以纳米级的纤维均匀分散在橡胶的基体中,在硫化交联的过程中,橡胶大分子和凹凸棒石纤维形成互穿的网络结构,一方面增加了橡胶的交联密度;另一方面凹凸棒石纤维还能够有效地传递应力,阻止橡胶分子链的断裂,从而起到增强的作用。试验表明随着凹凸棒石填充量的增加,纳米复合材料的 300% 定伸应力和拉伸强度与纯 SBR 相比有 20% ~ 100% 的提高,

其补强效果明显高于等量的炭黑 N330,同时纳米复合材料还表现出很好的耐磨性能(见表 3)。

表 3 SBR、SBR/AT 纳米复合材料和 SBR/N330 复合材料的机械物理性能

试样	硬度 (Shore A)	300%定伸 应力/MPa	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	磨耗/ mm^3
SBR	49	1.33	1.95	452	273
SBR/AT1.01	51	1.69	2.47	396	249.6
SBR/AT2.14	53	2.33	3.65	384	199.3
SBR/AT2.94	57	2.31	3.91	395	195.8
SBR/AT5.07	60	2.43	4.01	392	188.8
SBR/Carbon5.07	52	1.67	3.25	475	207.5

3 结语

采用原位乳液聚合制备了 SBR/凹凸棒石纳米复合材料,TEM 表明凹凸棒石以纳米级的棒状纤维均匀地分散在 SBR 基体中。原位乳液聚合中,凹凸棒石的存在一定程度上降低了聚合速率,但对最终聚合产物的分子质量及分子质量分布影响不大。凹凸棒石纤维和橡胶基体在硫化过程中形成互穿交联网络结构,一定程度上提高了橡胶的交联密度,纳米复合材料的机械物理性能与纯 SBR 相比有明显的提高,其补强效果明显高于炭黑 N330。

参考文献

- [1] 周杰,刘宁.[J].硅酸盐通报,1999,(6):50-55.
- [2] 王益庆,张立群.[J].北京化工大学学报,1999,26(3):25-29.
- [3] 王一中,董华.[J].合成树脂及塑料,1997,14(2):16-18.
- [4] Lee D C, Jang L W.[J].J Appl Poly Sci,1996,61:1117-1122.
- [5] Myung Hwan Noh, Lee Wook Jang.[J].J Appl Poly Sci,1999,74:179-188.
- [6] Kim B H, Jung J H, Hong S H, et al.[J].Current Applied Physics, 2001,1(1):112-115.
- [7] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. Inthaca, NY: Cornell University, 1953. 576. ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.cn>、<http://journals.cheminfo.gov.cn/indexd.asp>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。