

有机粘土/溴化丁基橡胶纳米复合材料的 结构与性能

王林艳 梁玉蓉* 杨亚栋 张 涛 张 伟

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘 要 采用有机粘土(OC)填充溴化丁基橡胶(BIIR)熔体插层法制备了 OC/BIR 纳米复合材料(BIIRCNs),研究了 BIIRCNs 的硫化特性、微观相态结构、热稳定性、液体阻隔性能和力学性能。结果表明:OC 的加入导致 OC/BIR 混炼胶的硫化速率下降,交联密度增加;OC 的加入提高了 BIIRCNs 的热稳定性;随 OC 含量的增加,BIIRCNs 对有机溶剂的吸附量先下降后上升,5 份 OC 制备的 BIIRCNs 的溶剂吸附量较纯 BIIR 下降 30%;当 OC 含量为 5 份时,BIIRCNs 中 OC 片层间距增至 3.96nm(OC 的起始层间距为 2.44nm),且 OC 在橡胶基体中分散相态较为细致、均匀,表明形成了插层型甚至是部分剥离型结构的复合材料;5 份 OC 制备的 BIIRCNs 的拉伸强度和撕裂强度分别约为 7.60MPa 和 11.26N/mm,较纯 BIIR 的 3.14MPa 和 7.42N/mm 分别提高了约 142%和 52%。

关键词 有机粘土,溴化丁基橡胶,硫化特性,微观相态,热稳定性,液体阻隔性能

Structure and property of OC/BIR nanocomposite

Wang Linyan Liang Yurong Yang Yadong Zhang Tao Zhang Wei

(Department of Materials Engineering,Taiyuan Institute of Technology,Taiyuan 030008)

Abstract The vulcanization parameters,micro-morphology structure,thermostability,liquid barrier properties and mechanical properties of organic clay(OC)/brominated butyl rubber (BIIR) nanocomposites (CNs) with different copies of OC were studied.Results shown that:OC can decrease the vulcanization rate and increased the crosslinking density of OC/BIR mixture. OC can increase the thermostability of BIIR. With the increase of OC content, the adsorption amount of organic solvent decreased first and then increased,when OC was filled with 5phr, the adsorption amount of organic solvent of BIIRCNs decreased by 30% than BIIR. When OC was filled with 5phr, BIIRCNs clay lamella spacing of 3.96nm was greater than the OC clay lamella spacing of 2.44nm, and the dispersion phase of OC in rubber matrix was more detailed and uniform, shown that the formation of more intercalated and exfoliated structures. And when OC was filled with 5phr, the tensile strength, tear strength respectively 3.14MPa and 7.42N/mm of pure BIIR, BIIRCNs respectively 7.60MPa, 11.26N/mm, which increased by 142% and 52% respectively.

Key words organic clay, brominated butyl rubber, vulcanization parameter, micromorphology, thermostability, liquid barrier property

层状硅酸盐类矿物资源丰富而价廉,获得途径无需石油,人们采用其独特的片层结构制备了许多聚合物/粘土纳米复合材料^[1-3],这类材料均显示出优良的力学性能、耐热性能、阻燃性能以及优异的气液阻隔性能^[4-6]。溴化丁基橡胶(BIIR)是丁基橡胶(IIR)在一定条件下经溴化得到的溴代产物,BIIR同时具有 IIR 的高阻隔性、高耐老化性、高耐热性、高阻尼性及较高的吸声性能等优点,还具有可单独用 ZnO 硫化,交联效率高,制品的压缩永久变形小,

容易与其他橡胶共混等优点^[7]。

将有机粘土(OC)片层以纳米尺寸分散在 BIIR 中,纳米厚度的分散层具有非常大的形状系数比,填料和基体胶的气密性优势可以相得益彰^[8-10],可以得到一种气液阻隔性能和力学性能优异的 OC/BIR 纳米复合材料(BIIRCNs)。

本研究以不同份数的 OC 填充 BIIR 制备 BIIRCNs,考察 OC 用量对复合材料硫化特性、微观相态结构、热稳定性、液体阻隔性和力学性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金(51573124);山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费资助项目(2015021072)

作者简介:王林艳(1986-),女,博士研究生,讲师,主要从事橡胶基复合材料的制备、结构研究和表征工作。

联系人:梁玉蓉。

1 实验部分

1.1 原材料

溴化丁基橡胶(BIIR2222),美国 EXXON 公司;有机粘土(I.44P,改性剂为 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$),美国 NANOCOR 公司;去离子水,自制;其他配合剂均为市售品。

1.2 试样制备

1.2.1 基本配方(质量比)

BIIR:100;I.44P 有机粘土:0、3、5、7、10、15;ZnO:2.5;MgO:2.5;硬脂酸:1;促进剂 TT:1;促进剂 DM:1。

1.2.2 BIIRCNs 的制备

将 100 份 BIIR 与 OC(变量)在双辊开炼机上混炼,随后按 ZnO、MgO、硬脂酸、促进剂 TT 和促进剂 DM 的加料顺序加入各种配合剂,分别加入混炼均匀,下辊,即得到相应的纳米混合物。将纳米混合物在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 10\text{MPa} \times$ 正硫化时间(T_{90}),得到相应的纳米复合材料(1#—6#)。

1.3 分析与测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,TD-3000 型,丹东通达仪器有限公司)测定有机粘土及 BIIRCNs 中有机粘土的晶层间距(d),其测试条件为工作电压 30kV,工作电流 20mA,采用 X 射线在 2θ 为 $0.5 \sim 10^\circ$ 的范围内对样品以 $1^\circ/\text{min}$ 的速度进行扫描;将 BIIRCNs 在 -100°C 以下冷冻超薄切片,并收集在铜网上,采用透射电子显微镜(TEM,H-800 型,日本日立公司)观察 BIIRCNs 的微观分散结构,测试电压为 200kV;采用无转子硫化仪(MDR-2000 型,上海登杰机械设备有限公司)按照 GB/T 16584—1996 标准测定混炼胶的硫化特性;采用热失重分析仪(TG,HCT-3 型,北京恒久仪器有限公司)测定 BIIRCNs 的热稳定性, N_2 氛围,温度范围从室温至 500°C ,升温速率 $10^\circ/\text{min}$;将厚 1mm 的 BIIRCNs 裁成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的小块称重(天平精度需达到 0.0001g),室温放入装有二甲苯的锥形瓶中静置 72h,根据复合材料对有机溶剂的阻隔性能测试标准 ISO 62—1980,对比前后质量差来判定橡胶的耐有机溶剂性;纳米复合材料的拉伸强度、定伸应力等按 ASTM D 412—87 标准执行;撕裂强度等 ASTM D 624—81 标准执行;硬度按 ASTM 2240—86 标准执行。拉伸速率为 $500\text{mm}/\text{min}$,测试温度为 $20 \sim 23^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 OC/BIIR 混炼胶的硫化特性

BIIR 及添加不同份数 OC/BIIR 混炼胶的硫化特性数据和硫化曲线分别见表 1 和图 1。

表 1 OC/BIIR 混炼胶的硫化特性

编号	OC/份	MH/ dNm	ML/ dNm	MH-ML/ dNm	$T_{90}/$ min	$T_{10}/$ min	$T_{90}-T_{10}/$ min
1#	0	2.54	0.84	1.70	4:16	1:26	2:50
2#	3	2.72	0.87	1.85	6:34	2:02	4:32
3#	5	2.84	0.87	1.97	7:09	2:05	5:04
4#	7	2.85	0.84	2.01	9:26	2:32	6:54
5#	10	2.80	0.86	1.94	9:27	2:29	6:58
6#	15	2.88	0.97	1.91	16:48	4:02	12:46

注:MH 为最大扭矩;ML 为最小扭矩; T_{10} 为焦烧时间。

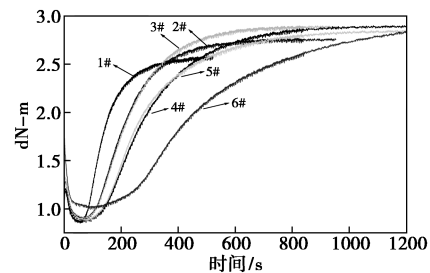


图 1 OC/BIIR 混炼胶的硫化曲线图

由表 1 可知,ML 随 OC 用量的增加变化不大,MH 及 MH-ML 的差值随着 OC 用量的增加而增加。ML 与橡胶混合物的流动能力成反比,MH-ML 的差值代表交联密度的大小,即随着 OC 用量的增加,OC/BIIR 混炼胶的流动能力变化不大,但交联密度增加。 T_{10} 和 T_{90} 均随 OC 用量增加而延长。 $T_{90}-T_{10}$ 的差值与硫化速度成反比,即随 OC 用量的增加,OC/BIIR 混炼胶的硫化速度下降,硫化速度越慢,混合物的微观结构可以改变的时间越长^[11-13]。但硫化速率变慢,不利于生产效率和节约能耗。

2.2 XRD 分析

图 2 为 OC 及 3#、5# 和 6# 的 XRD 谱图。

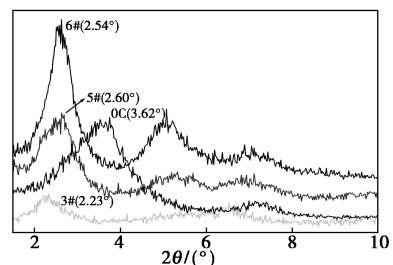


图 2 OC 及 BIIRCNs(3#、5#、6#) 的 XRD 谱图

由图可知,OC 的起始衍射峰为 3.62° (2.44nm)。3[#]、5[#] 和 6[#] 的 d_{001} 衍射峰分别为 2.23° (3.96nm)、 2.60° (3.39nm) 和 2.54° (3.47nm),较 OC 的出峰角度均向小角度方向大幅度偏移,表明 BIIR 橡胶大分子链插层进入了 OC 片层间,扩大了 OC 的片层间距,形成了插层型结构的复合材料。另外,3[#] 的层间距 3.96nm 大于 5[#] (3.39nm) 和 6[#] (3.47nm),且 5[#] 和 6[#] 均可观察到明显的 d_{002} 和 d_{003} 衍射峰,表明 BIIRCNS 中 OC 片层的结构整齐有序,而 3[#] 仅在 6.5° 附近出现 d_{002} 衍射峰,即 BIIRCNS 中 OC 片层结构的无序程度更大一些,表明当 OC 含量为 5 份时,制备的 BIIRCNS 中有更多的橡胶大分子链插层进入了 OC 片层间,形成了插层型结构甚至是部分剥离型结构的复合材料。

2.3 TEM 分析

图 3 为 3[#] 和 5[#] 的 TEM 图。由图可见,在 3[#] 中,OC(图中黑灰色部分)较均匀地分散于橡胶基体中,可以明显观察到长度约为 $100\sim 400\text{nm}$,厚度约为 $10\sim 30\text{nm}$ 的 OC 细致、均匀地分散在橡胶基体中,甚至可以观察到部分剥离的 OC 片层。而 5[#] 中,除部分分散良好的 OC 片层外,还可以明显观察到 OC 颗粒的聚集体,即 OC 分散性下降。

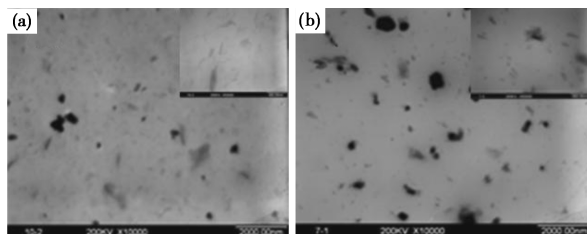


图 3 3[#] (a) 和 5[#] (b) 的 TEM 图(插图为高倍率下)

2.4 TG 分析

3[#] 和 5[#] 的 TG 曲线见图 4。分别以材料热失重 5% 和 50% 的分解温度作为初始分解温度和分解速率最快的温度,作为材料热稳定性优良的标准。由图 4 可知,BIIR 的初始分解温度为 311°C ,3[#] 和 5[#] 的初始分解温度均为 333°C ;BIIR 的最大速率分解温度为 392°C ,3[#] 和 5[#] 的最大速率分解温度分别为 397°C 和 405°C ,即 OC 的加入提高了 BIIRCNS 的热稳定性,且 OC 含量越高,热稳定性越好。一方面,OC 作为硅酸盐类矿物质本身具有良好的热稳定性,另外,OC 分散在 BIIR 基体中,增强了两者的相互作用并降低了 BIIRCNS 的自由离子含量,也使复合材料的振动频率在一定程度上降低,因此聚合物的热振动受到限制,并且聚合物链分

解所需的能量也增加,由此提高了 BIIRCNS 的热稳定性^[14]。

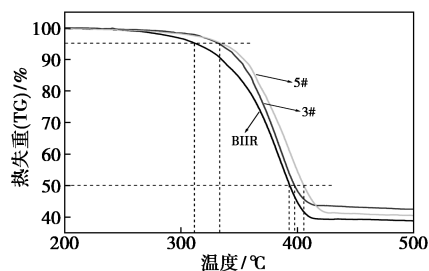


图 4 3[#] 和 5[#] 的 TG 曲线图

2.5 BIIRCNS 的液体阻隔性能

填充不同份数 OC 制备的 BIIRCNS 对溶剂二甲苯的吸附量(溶胀度)见表 2。

表 2 BIIRCNS 的液体阻隔性能

OC/份	0	3	5	7	10	15
浸渍前质量/g	0.728	0.855	0.894	0.853	0.966	0.813
浸渍后质量/g	3.848	4.114	3.626	3.856	4.466	4.232
溶胀度/%	529	481	406	452	462	521

由表 2 可知,BIIRCNS 的溶胀度明显低于纯 BIIR,说明复合材料对有机溶剂的阻隔性能较纯 BIIR 有明显改善,随着 OC 份数的增加,复合材料对有机溶剂的吸附量先下降后上升,当 OC 用量为 5 份时,BIIRCNS 的溶剂阻隔性能最佳,较纯 BIIR 下降了 30%。当 OC 用量为 15 份时,BIIRCNS 的溶剂阻隔性能下降到 BIIR 相当的水平,分析认为,这是由于 OC 用量较高时,OC 在橡胶基体中出现团聚现象。

BIIRCNS 具有优良的液体阻隔性能,这主要是因为具有较大长径比的 OC 均匀分布在橡胶基体中,使得液体分子在橡胶基体中扩散时,必须绕过这些片层,从而增加了液体分子行进的有效路径^[15-16],另外,OC 的片层结构降低了分子的热运动,减少了液体分子在橡胶基体的扩散,液体分子进入和逸出橡胶基体都会受限^[17],从而使复合材料的液体阻隔性能提高。

2.6 力学性能分析

OC 用量对 BIIRCNS 复合材料力学性能的影响见表 3。

由表 3 可知,添加不同份数 OC 制备的 BIIRCNS 的各项力学性能较纯 BIIR 均有不同程度的提高,其中 OC 用量为 5 份时,BIIRCNS 的拉伸强度和撕裂强度分别为 $7.60\pm 0.23\text{MPa}$ 和 $11.26\pm 0.04\text{N/mm}$,

表 3 OC 用量对 BIIRCNS 复合材料力学性能的影响

OC/份	拉伸强度/MPa	撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	断裂伸长率/%	100%拉伸应力/MPa	300%拉伸应力/MPa	邵氏 A 硬度
0	3.14±0.15	7.42±0.06	667±35	0.24±0.06	0.50±0.06	25
3	4.76±0.87	9.85±0.05	881±33	0.27±0.04	0.48±0.05	26
5	7.60±0.23	11.26±0.04	739±27	0.41±0.01	0.71±0.02	30
7	4.84±0.12	11.39±0.25	889±30	0.40±0.01	0.68±0.02	31
10	4.00±0.58	12.48±0.16	841±56	0.49±0.02	0.81±0.02	33
15	4.34±0.25	12.95±0.45	863±362	0.61±0.03	0.93±0.04	35

较纯 BIIR 的 $3.14 \pm 0.15 \text{ MPa}$ 和 $7.42 \pm 0.06 \text{ N/mm}$ 分别提高了约 142% 和 52%, 这充分说明 OC 作为橡胶补强剂的优越性。其次, 由表 3 可知, 随 OC 用量增加, BIIRCNS 的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势, 分析认为, 这是由于 OC 含量较高时, OC 在橡胶基体中出现团聚现象, 导致力学性能下降。

3 结论

(1) 随着 OC 用量的增加, OC/BIIR 混炼胶的 T_{10} 和 T_{90} 均逐渐延长, 硫化速率下降, 交联密度增加。OC 的加入提高了 BIIRCNS 的热稳定性。不同含量的 OC 制备的 BIIRCNS 的溶胀度明显低于纯 BIIR, 且随着 OC 含量的增加, 复合材料对有机溶剂的吸附量先下降后上升, 当 OC 含量为 5 份时, BIIRCNS 的溶剂吸附量较纯 BIIR 下降了 30%。

(2) 当 OC 用量为 5 份时, BIIRCNS 中 OC 片层间距增至 3.96 nm (OC 的起始层间距为 2.44 nm), 且 OC 在橡胶基体中的分散相态较为细致、均匀, 表明形成了插层型结构甚至是部分剥离型结构的复合材料。在此填充份数下, BIIRCNS 的拉伸强度和撕裂强度分别为 $7.60 \pm 0.23 \text{ MPa}$ 和 $11.26 \pm 0.04 \text{ N/mm}$, 较纯 BIIR 的 $3.14 \pm 0.15 \text{ MPa}$ 和 $7.42 \pm 0.06 \text{ N/mm}$ 分别提高了约 142% 和 52%, 这充分说明 OC 作为橡胶补强剂的优越性。

参考文献

- [1] 赖登旺, 李笃信, 杨金, 等. 有机蒙脱土改性超支化聚酰胺 6 的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2016, 33(8): 1663-1670.
- [2] Ray S S, Okamoto K. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.
- [3] 王君, 周松, 王博, 等. 纳米蒙脱土对交联聚丙烯酸钠/丁腈橡胶吸水膨胀橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 147-151.
- [4] Li Peiyao, Wang Li, Song Guojun, et al. Characterization of high-performance exfoliated natural rubber/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 3831-3838.
- [5] He Shaojian, Wang Yiqing, Wu Youping, et al. Preparation, structure, performance, industrialization and application of advanced rubber/clay nanocomposites based on latex compounding method[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 39(1): 33-42.
- [6] Liang Yurong, Wang Yiqing, Wu Youping, et al. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1): 12-17.
- [7] 何海燕, 徐宏德. 溴化丁基橡胶的结构研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 44-46.
- [8] 杨新亚, 张勇, 氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(3): 70-74.
- [9] 曹仁伟, 张凯, 黎俊杰, 等. 有机蒙脱土用量对溴化丁基橡胶/炭黑复合材料结构与性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(4): 294-298.
- [10] 谭英杰, 梁玉蓉, 王林艳, 等. 高性能 IIR/有机粘土纳米复合材料的新型制备方法[J]. 化工学报, 2012, 63(7): 2303-2309.
- [11] Lu Yonglai, Li Zhao, Mao Lixin, et al. Impact of curing temperature on microstructures and properties of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(2): 1034-1042.
- [12] 杨晋涛, 范宏, 卜志扬, 等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 38-45.
- [13] Ma Xingfa, Wu Chongguang, Wang Zhongping. Micro-structural evolution of rubber/clay nanocomposites with vulcanization process[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(9): 777-787.
- [14] Fu C, Hu X, Yang Z, et al. Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 84: 18-27.
- [15] Yano K, Uuki A, Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1993, 31(10): 2289-2294.
- [16] Liang Yurong, Cao Weiliang, Li Zhao, 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.
- [17] Ahmed M A, Kandil U F, Shaker N O, et al. The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nanoclay on the mechanical properties of epoxy resin[J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2015, 8(4): 549-561.

收稿日期: 2018-09-28