

水滑石/丁腈橡胶纳米复合材料的制备及性能研究

张树柏¹, 徐颖¹, 豆义波², 毛迎燕¹, 刘力^{2*}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用乳液复合法制备水滑石(LDHs)/丁腈橡胶(NBR)纳米复合材料, 并对其结构和性能进行研究。结果表明: 复合材料中LDHs均匀分散在NBR基体中; 与NBR胶料相比, LDHs/NBR复合材料的物理性能和气体阻隔性能明显提高; 当LDHs/NBR用量比为1/20且LDHs用量为1份时, LDHs/NBR复合母胶/溴化丁基橡胶并用胶的气体阻隔性能较好。

关键词:水滑石; 丁腈橡胶; 纳米复合材料; 溴化丁基橡胶; 乳液复合法; 气体阻隔性能

中图分类号: TQ333.7; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)06-0325-04

纳米复合材料一直是材料科学的研究热点^[1], 它由两种或两种以上的固相(其中至少有一相尺寸在一维纳米级)复合而成。以聚合物为基体的纳米复合材料研究是纳米材料工程领域的重要课题^[2]。从目前的研究状况来看, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究已十分深入。纳米水平分散的层状硅酸盐能够显著提高复合材料的强度, 并且由于硅酸盐的片层效应而使复合材料具有良好的气体阻隔性能、阻燃性能以及抵抗裂纹扩展的能力^[3]。

水滑石(LDHs)是一种层状双金属氢氧化物, 为阴离子型粘土^[4], 是唯一一种可以进行插层反应的带正电荷的层状材料, 其组分和层电荷密度具有可调性, 并且层片褶皱多, 因此LDHs具有很好的延展性^[5], 被广泛地应用于催化体系、阻隔材料、阻燃剂、杀菌材料、吸附剂和阴离子交换剂等^[6-9]。与层状硅酸盐相比, LDHs制备简单、粒径均一, 其表面含有大量羟基, 极性较强。在橡胶复合材料研究中, S. Pradhan等^[10]将LDHs与乙丙橡胶混合, 发现加入经过有机物改性的煅烧LDHs可使乙丙橡胶的物理性能大幅提高。黄耿等^[11]将经对苯乙炔磺酸钠改性后的LDHs与丁苯橡胶(SBR)混合, 研究表明LDHs的加入可以提高橡胶的物理性能和热稳定性。

本工作采用乳液复合法制备LDHs/NBR纳米复合材料, 并对其硫化特性、物理性能以及气体阻隔性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号N41, 固形物质量分数为0.45, 深圳市和平化工有限公司产品; LDHs, 实验室自制。

1.2 配方

NBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 4, 硫黄 2.8, 促进剂DM 0.5, LDHs 变量。

1.3 主要设备与仪器

Φ160 mm×320 mm开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; LH-Ⅱ型硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; CMT4104型电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; D/Max-ⅢC型X射线衍射(XRD)仪, 日本理光公司产品; H-800-1型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

将LDHs用去离子水浸透, 配制成总固形物质量分数约为0.05的浆液。将一定量浆液加入搅拌釜, 搅拌下加入丁腈胶乳, 继续搅拌30 min, 絮凝, 洗涤, 60℃下干燥, 得到LDHs/NBR纳米复合母胶(以下简称复合母胶)。在室温下, 将复合母胶在开炼机上塑炼, 包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂等, 最后加入硫黄混匀, 下片。混

作者简介:张树柏(1989—), 男, 江苏连云港人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事先进弹性体复合材料的研究。

*通信联系人

炼胶停放24 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 TEM分析

采用超薄切片机切片制样,采用TEM观察LDHs/NBR纳米复合材料中填料的分散状态,加速电压为200 kV。

1.5.2 XRD分析

采用XRD仪对LDHs/NBR纳米复合材料进行分析,CuK α 射线源,工作电压为40 kV,工作电流为200 mA,扫描角度为 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$,扫描速度为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 硫化特性

采用硫化仪按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化特性,温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.4 物理性能

拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测试》进行测试,采用哑铃形试样;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测试(裤形、直角形和新月形)》进行测试,采用直角形试样,测试温度为 $20\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.5 气体阻隔性能

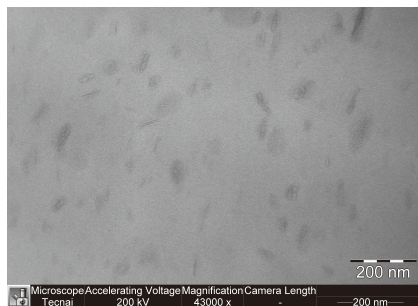
气体阻隔性能按GB/T 7755—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶 透气性的测定》进行测试,透过气体为氮气,温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

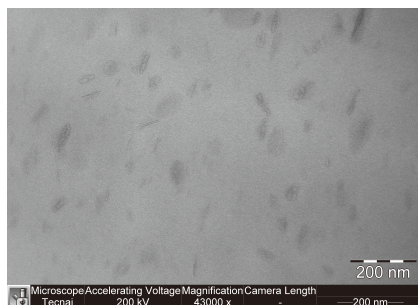
2.1 微观结构

LDHs和LDHs/NBR纳米复合材料TEM照片如图1所示。从图1可以看出,复合材料中填料分散均匀,LDHs片层呈纳米级分散,与NBR基体结合紧密,界面相容性较好。

LDHs/NBR纳米复合材料XRD谱如图2所示。从图2可以看出,LDHs本身的特征峰位于 $11^{\circ}\sim 12^{\circ}$,LDHs用量增大,该峰位及强度均无明显变化,说明NBR分子链没有插层到LDHs的片层之间,LDHs与NBR为典型的分散型纳米复合^[12]。



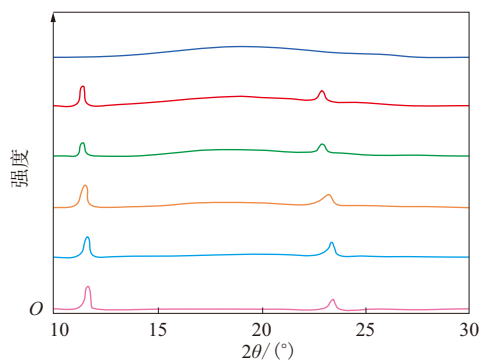
(a)放大43 000倍



(b)放大97 000倍

LDHs用量为5份。

图1 LDHs/NBR纳米复合材料TEM照片



LDHs用量/份:—0,—0.5,—1,—3,—5;—LDHs。

图2 LDHs和LDHs/NBR纳米复合材料的XRD谱

2.2 硫化特性

LDHs/NBR纳米复合材料的硫化特性见表1。

表1 LDHs/NBR纳米复合材料的硫化特性($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

项 目	LDHs用量/份				
	0	0.5	1	3	5
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.5	12.3	12.8	12.9	14.8
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	34.3	35.8	38.5	43.2	47.3
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	25.8	23.5	25.7	30.3	32.5
t_{10}/min	6.7	5.0	5.7	5.8	5.7
t_{90}/min	9.3	12.4	16.1	22.5	27.1

从表1可以看出,随着LDHs用量增大,LDHs/NBR纳米复合材料的 M_L 增大,说明LDHs能够提高复合材料的粘度; t_{90} 逐渐延长,这是因为LDHs表面含有大量羟基,能够吸附促进剂,延缓硫化。与NBR胶料相比,复合材料的 t_{10} 缩短,这是因为LDHs是一种偏碱性填料,片层之间有一个碱性活性中心,可加速硫化。

2.3 物理性能

LDHs/NBR纳米复合材料的物理性能如表2所示。

表2 LDHs/NBR纳米复合材料的物理性能					
项 目	LDHs用量/份				
	0	0.5	1	3	5
邵尔A型硬度/度	55	65	66	69	70
100%定伸应力/MPa	1.1	1.7	1.7	2.0	2.3
300%定伸应力/MPa	1.9	4.3	4.8	5.8	7.6
拉伸强度/MPa	2.6	11.1	12.5	11.9	11.5
拉伸伸长率/%	359	434	435	399	351
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	16	33	31	34	43

从表2可以看出:与NBR胶料相比,LDHs/NBR纳米复合材料的邵尔A型硬度明显增大;随着LDHs用量增大,复合材料的定伸应力增大,这是因为LDHs为强极性纳米填料,在热作用下,NBR的—CN基团中N原子带有的一对孤对电子易与LDHs表面的羟基形成氢键,限制了NBR分子链的活动;当LDHs用量仅为0.5份时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别为11.1 MPa和33 kN·m⁻¹,与NBR胶料相比分别提高327%和106%,这可能是因为LDHs呈纳米级分散,可有效增强其与橡胶交联网络之间的相互作用,提高纳米复合材料的强度^[12]。

2.4 气体阻隔性能

LDHs/NBR纳米复合材料的气体阻隔性能如图3所示。从图3可以看出,随着LDHs用量增大,LDHs/NBR纳米复合材料的气体渗透率减小,即气体阻隔性能变强。当LDHs用量为5份时,气体渗透率为 $1.304 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与NBR胶料相比,复合材料气体渗透率减小了约57%,这是由于LDHs表面含有大量的羟基,可通过氢键、分子间作用力等超分子作用有效阻滞气体分子运动。此外,LDHs大长径比的几何特征使得气体小分子在NBR基体中的扩散运动必须绕过LDHs片层,提

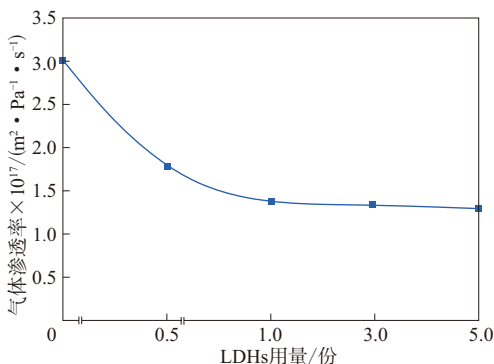


图3 LDHs/NBR纳米复合材料的气体阻隔性能
高了NBR基体对气体的阻隔性能^[13]。

2.5 复合母胶/溴化丁基橡胶(BIIR)并用胶的气体阻隔性能

由上述LDHs/NBR纳米复合材料的研究可知,在本试验范围内,LDHs/NBR用量比为1/20时,复合材料的综合性能最好。为进一步提高复合材料的气体阻隔性能,遂选取LDHs/NBR用量比为1/20的复合材料作为复合母胶与BIIR并用,研究复合母胶/BIIR并用胶的气体阻隔性能,配方如表3所示。

表3 复合母胶/BIIR并用胶试验配方					
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
LDHs	0.5	1	2	3	0
NBR	10	20	40	60	20
BIIR	90	80	60	40	80

注:配方其余组分及用量为氧化锌 3.7,硬脂酸 2,增粘树脂SP1068 4,均匀树脂40MSF 6,芳烃油 10,硫黄 0.5,促进剂DM 1.5。

1[#]~5[#]配方复合母胶/BIIR并用胶的气体渗透率依次为 0.628×10^{-17} , 0.500×10^{-17} , 0.940×10^{-17} , 1.299×10^{-17} 和 $0.802 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可以看出,2[#]配方并用胶的气体渗透率最小,即气体阻隔性能最好。2[#]配方与5[#]配方并用胶对比可知,主体材料用量相同的并用胶,添加1份LDHs后,气体渗透率减小31%,因此LDHs在橡胶气密层中具有广阔的应用前景。

3 结论

(1)在LDHs/NBR纳米复合材料中,LDHs分散均匀且与NBR基体结合紧密,LDHs与NBR为分散型纳米复合。

(2) 随着LDHs用量增大, LDHs/NBR纳米复合材料的粘度增大, 硫化速率减小。与NBR胶料相比, 复合材料的 t_{10} 缩短但变化不大。

(3) 与NBR胶料相比, LDHs/NBR纳米复合材料物理性能与气体阻隔性能显著提高。

(4) LDHs/NBR用量比为1/20且LDHs用量为1份时复合母胶/BIIR并用胶的气体阻隔性能较好。

参考文献:

- [1] 梁玉蓉, 张惠峰, 吴友平, 等. 丁基橡胶/有机黏土纳米复合材料的结构和性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(3): 211-215.
- [2] Maiti Madhuchhanda, Bhattacharya Mithun, Bhowmick Anil K, et al. Elastomer Nanocomposites[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81(3): 384-469.
- [3] 王益庆, 郭磊, 吴晓辉, 等. 层状硅酸盐/丁苯橡胶新型内衬层材料应用开发[A]. 2010年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(上册)[C]. 南昌: 中国化学会, 2010: 372-373.
- [4] 吕海金, 宋国君, 李培耀, 等. 尼龙6/水滑石纳米复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2007, 35(9): 11-14.
- [5] 李秀娟, 张波, 石能富, 等. 聚合物/水滑石纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(4): 17-19.
- [6] 杜以波, 张广积, 孙鹏, 等. α -磷酸铝层柱材料的制备、表征及其催化羰基化性能[J]. 催化学报, 1999, 20(2): 145-149.
- [7] 许国志, 李蕾. 双金属复合氧化物的结构与紫外阻隔性能[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 106-108.
- [8] Xu Zhi Ping, Lu Guo Qing. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al_2O_3 : LDH Formation Mechanism[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(5): 1055-1062.
- [9] Basu Debdipta, Das Amit, Stöckelhuber Klaus Werner, et al. Advances in Layered Double Hydroxide (LDH)-Based Elastomer Composites[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(3): 594-626.
- [10] Pradhan S, Costa F R, Wagenknecht U, et al. Elastomer/LDH Nanocomposites: Synthesis and Studies on Nanoparticle Dispersion, Mechanical Properties and Interfacial Adhesion[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(10): 3122-3132.
- [11] 黄耿, 廖泽栋, 陈丹, 等. 对苯乙烯磺酸钠修饰水滑石/丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(1): 52-55.
- [12] 元彬, 李培耀, 宋国君, 等. 乳液共沉法制备NBR/NR/有机蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J]. 科技信息, 2012(11): 84-85.
- [13] 张惠峰, 冯予星. SBR粘土纳米复合材料的气密性[J]. 橡胶工业, 2001, 48(10): 587-591.

收稿日期: 2015-12-04

Preparation and Properties of LDHs/NBR Nanocomposites

ZHANG Shubai, XU Ying, DOU Yibo, MAO Yingyan, LIU Li

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, LDHs/NBR nanocomposites were prepared by latex co-coagulation method and the structure and properties of the nanocomposites were investigated. The results showed that, LDHs was uniformly dispersed in the NBR matrix. Compared with NBR compound, the physical properties and gas barrier property of LDHs/NBR nanocomposites were improved significantly. The co-coagulated LDHs/NBR masterbatch was blended with BIIR and the gas barrier property of the LDHs/NBR/BIIR blend was excellent when the blending ratio of LDHs/NBR was 1/20 and the total addition level of LDHs was 1 phr.

Key words: LDHs; NBR; nanocomposite; BIIR; latex co-coagulation; gas barrier property

一种内骨架耐热橡胶密封圈

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.4 文献标志码: D

由青岛三汇橡胶机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 104693611A, 公开日期 2015-06-10)“一种内骨架耐热橡胶密封圈”, 涉及的橡胶密封圈配方为: 三元乙丙橡胶 100, 炭黑 40~60, 氧化钙 5~7, 滑石粉 10~15, 硬脂

酸 1~2, 软化剂 10~12, 粘合剂 1~1.9, 稳定剂 4~6, 复合硫化剂 0.3~0.6, 促进剂 2~3.5。该产品具有极好的密封作用, 即使在高温下也可以保持优良的性能, 耐热性能和抗粘性优异, 耐腐蚀, 具有一定的弹性, 不会因高温导致迅速老化变形。

(本刊编辑部 赵 敏)