

有机粘土/丁基橡胶和有机粘土/氯化丁基橡胶 纳米复合材料的结构与性能

龙 伦¹, 梁玉蓉^{2*}, 王林艳²

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院 材料工程系, 山西 太原 030008)

摘要:通过熔体插层法制备了有机粘土/丁基橡胶纳米复合材料(IIRCNS)和有机粘土/氯化丁基橡胶纳米复合材料(CIIRCNS),考察了有机粘土用量对纳米复合材料硫化特性、物理性能和气体阻隔性能的影响。结果表明:随着有机粘土用量的增大,IIRCNS和CIIRCNS的 t_{90} 不断延长,硫化速率降低;拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,有机粘土用量为10份时达到最大值;由于加入有机粘土,IIRCNS和CIIRCNS的气体阻隔性能变好,且后者更优。X射线衍射和扫描电子显微镜分析表明,有机粘土用量为10份时,其均匀分散于橡胶基体中,形成了插层型结构。

关键词:丁基橡胶;氯化丁基橡胶;有机粘土;纳米复合材料;插层型结构;气体阻隔性能

中图分类号:TQ333.6;TQ330.38⁷

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)08-0575-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0575



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁基橡胶(IIR)为世界上第四大合成橡胶,其以异丁烯为主体,含有少量的异戊二烯,因此不饱和度很低^[1],具有优良的化学稳定性和气密性等,主要应用于汽车轮胎内胎和医用胶塞领域。但其同时存在硫化速度慢、与其他橡胶相容性差的缺点,因此IIR研究的核心问题是其生产应用性,这引起了学者对卤化丁基橡胶^[2]的研究兴趣。卤化丁基橡胶是将IIR溶于烷烃或环烷烃中,通过搅拌的方式进行卤化反应制得,卤素主要以烯丙基卤原子的形式结合,并保持了IIR分子中原有的双键,其硫化性能得到明显改善,而氯化丁基橡胶(CIIR)是其中典型的一类。由于CIIR结构还是以饱和丁基骨架为主体,因此其仍具有许多IIR的特点,如气密性能优良、玻璃化温度低等,同时还具有其特有的性能,如硫化速度快、硫化方式多样和硫化粘合性能强等。但CIIR的成本相对较高,应用受限,关注度较低。欧阳晓宇^[3]开展了废弃CIIR的再生利用,利用填料改性再生CIIR,降低了胶料生产成本,进一步提高了胶料性能,具有重大的实际意义。

有机粘土I.44P是填料中重要的一类,对无机粘土进行有机改性,增加其与有机物间的亲和性和相容性也是近年来复合材料领域的一个研究热点^[4-11]。无机粘土有机改性的方法包括季铵盐改性、氨基酸改性和聚合物单体改性^[12]。改性后的粘土结构可以吸附游离的无机离子和有机基团,使高分子链稳定地进入粘土片层之中,粘土层间距进一步胀大,形成粘土纳米复合材料^[13-14]。陈公等^[15]制备了溴化丁基橡胶(BIIR)/有机蒙脱土纳米复合材料,确定BIIR/钠基蒙脱土/插层剂十八烷基三甲基氯化铵用量比为100/20/5.7时复合材料性能达到最优。A. Mousa等^[16]采用熔体插层法制备了丁苯橡胶(SBR)/有机蒙脱土纳米复合材料,结果表明复合材料的综合性能优于纯SBR胶料。研究^[17]得出,有机粘土I.44P一般可使胶料的力学性能增大50%,热变形温度提高25%,阻隔性能提高25%~45%。

本研究采用有机粘土I.44P制备有机粘土/IIR纳米复合材料(IIRCNS)和有机粘土/CIIR纳米复合材料(CIIRCNS),对比分析其硫化特性、物理性能和气体阻隔性能差异,以X射线衍射(XRD)谱和扫描电子显微镜(SEM)表征其结构变化,阐述复合材料中有机填料引入以及结构变化使得其性能提高或降低的作用机理。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573124)

作者简介:龙伦(1994—),男,湖北咸宁人,中北大学在读硕士研究生,主要从事有机粘土/橡胶纳米复合材料的研究。

*通信联系人(liangyr7103@aliyun.com)

1 实验

1.1 主要原材料

IIR和CIIR, 中国石油化工集团有限公司产品; 有机粘土, 牌号I. 44P, 美国Nanocor公司产品。

1.2 试验配方

IIR或CIIR 100, 硬脂酸 1, 氧化锌 1, 硫黄 1.5, 促进剂DM 1, 促进剂TMTD 0.5, 有机粘土I. 44P 变量。

1.3 试样制备

将IIR(或CIIR)和有机粘土I. 44P置于两辊开炼机上混炼, 随后依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂TMTD、促进剂DM和硫黄, 混炼均匀, 下片, 即得复合材料。将复合材料置于平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 性能测试

采用高铁检测仪器(东莞)有限公司生产的DV-2000型无转子硫化仪, 按照GB/T 16584—1996测试复合材料的硫化特性, 测试温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用高铁检测仪器(东莞)有限公司生产的TCS-2000型拉力试验机, 按照GB/T 528—2009测试复合材料的拉伸性能, 拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用北京瑞达宇辰仪器有限公司生产的GPT200型质谱法气密性检测仪测试复合材料的气体阻隔性能, 测试温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试样直径为 8 mm , 厚度为 1 mm 。

1.4.2 结构表征

采用丹东通达仪器有限公司生产的TD-300型全自动XRD仪测试有机粘土和复合材料中有机粘土的晶层间距, 试验管电压为 40 kV , 管电流为 100 mA , 扫描范围为 $1.5^{\circ}\sim 10^{\circ}$, 扫描速率为 $1\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° , 扫描方式为线扫描。采用日本电子株式会社生产的JSM-7200F型SEM观察复合材料的微观相态结构。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

有机粘土用量对IIRCNSs和CIIRCNSs的 t_{90} 的影响如图1所示。

从图1可知, 随着有机粘土用量的增大,

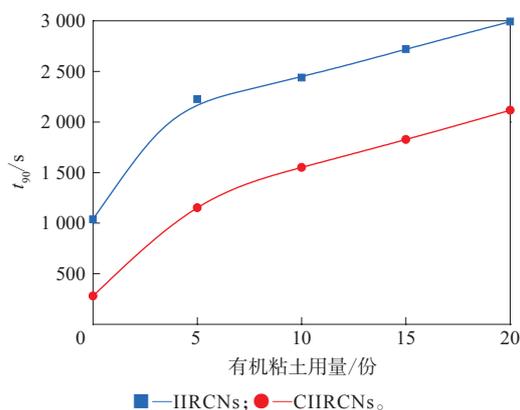


图1 有机粘土用量对IIRCNSs和CIIRCNSs的 t_{90} ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)的影响

IIRCNSs和CIIRCNSs的 t_{90} 不断延长, 二者的硫化速率不断降低, 分析认为有机粘土的引入会阻止复合材料硫化活性的提升, 对硫化过程中的交联反应产生阻碍, 从而延长其硫化时间。对比有机粘土用量相同的IIRCNSs和CIIRCNSs的 t_{90} , 可知CIIRCNSs的 t_{90} 较IIRCNSs均缩短 1000 s 左右, 硫化速率提高, 分析认为在CIIRCNSs的结构中由于有氯原子取代作用的存在, 使得烯丙基位的双键被活化, 该氯代基团能够进行多种交联反应, 促进交联反应的进行, 从而增强反应活性, 大幅提高复合材料的硫化速率。

2.2 物理性能

有机粘土用量对IIRCNSs和CIIRCNSs物理性能的影响分别如表1和2所示。

从表1和2可以看出, 复合材料的邵尔A型硬度随着有机粘土用量的增大而增大, 分析认为有机粘土以改性填料分布于橡胶基体中, 其自身的尺寸稳定性会使橡胶分子链的运动受限, 导致复合材料柔性下降, 硬度增大。

由表1和2还可知, 随着有机粘土用量的增大, IIRCNSs和CIIRCNSs的拉伸强度和撕裂强度都是先

表1 有机粘土用量对IIRCNSs物理性能的影响

项 目	有机粘土用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	19	23	27	30	34
100%定伸应力/MPa	0.49	0.43	0.76	0.72	0.70
300%定伸应力/MPa	1.00	1.39	1.61	1.38	1.35
拉伸强度/MPa	4.73	8.12	14.31	10.45	9.12
拉断伸长率/%	622	535	612	613	582
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	15	17	18	18	17

表2 有机粘土用量对CIIRCNS物理性能的影响

项 目	有机粘土用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	20	23	28	31	33
100%定伸应力/MPa	0.38	0.45	0.76	0.73	0.67
300%定伸应力/MPa	0.89	0.95	1.27	1.21	1.18
拉伸强度/MPa	3.82	6.87	10.44	9.56	6.77
拉断伸长率/%	753	722	730	784	836
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	12	17	16	16

增大后减小,在有机粘土用量为10份时,IIRCNS和CIIRCNS的拉伸强度和撕裂强度均达到最大值,其中拉伸强度与未添加粘土的胶料相比分别提高了203%和173%。定伸应力的变化也与上述变化基本相似。

分析认为有机粘土在改性橡胶中充当物理交联点,增大了复合材料的交联密度,使其形成的网络结构更加稳定,分子链一定程度上呈现刚性,运动困难,因而复合材料的拉伸强度和撕裂强度均提高;但当有机粘土用量大于一定数值时,其在橡胶基体中出现分布不均的情况,形成了局部团聚,受外力作用时产生应力集中,从而导致复合材料的强度有所下降。

对比表1和2可知,有机粘土用量相同时,CIIRCNS的拉伸强度低于IIRCNS,但拉断伸长率明显增大,表明前者具有更好的弹性和韧性,分析认为经过氯化取代后IIR结构中的双键被活化,分子运动能力增强,复合材料的柔韧性增强,拉断伸长率相应增大。也正是由于氯代的作用,IIR结构的规整性被破坏,导致其强度稍有下降。

2.3 气密性分析

IIR, CIIR, IIRCNS(有机粘土用量为10份), CIIRCNS(有机粘土用量为10份)的透气系数分别为 6.616×10^{16} , 8.002×10^{16} , 6.148×10^{16} , $4.655 \times 10^{16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。可以看出,相比IIR, CIIR的透气系数增大,表明气体通过量增大,气密性降低,分析认为氯代后IIR的规整有序性被打乱,分子结构的紧密性被破坏,并且此时分子结构紧密排列对气密性的影响超过了氯代时取代原子半径增大、空间位阻效应增强的影响,占据着主导地位,因此表现为气密性下降。此外,IIRCNS的透气系数比IIR稍微减小,说明前者气密性有所提高,分析认为有机粘土独特的片层结构延长了气

体分子出入橡胶时的渗透路径,同时有机粘土与IIR间较强的结合力有效地提高了橡胶交联网络的收缩应力,结构紧密性增强,所以气密性有所提高;而CIIRCNS的透气系数相比IIR降幅较大,说明前者气密性有很大提高,即在氯化有机粘土共同的作用下CIIRCNS的气密性有很大提高,分析认为此时氯代原子空间位阻效应增强占主导地位,同时有机粘土使复合材料的结构更加紧密,极大地提高了气体出入橡胶网络的困难程度,因此CIIRCNS的气密性有很大提高。

2.4 XRD分析

有机粘土及IIRCNS和CIIRCNS的XRD谱如图2所示, θ 为衍射角。

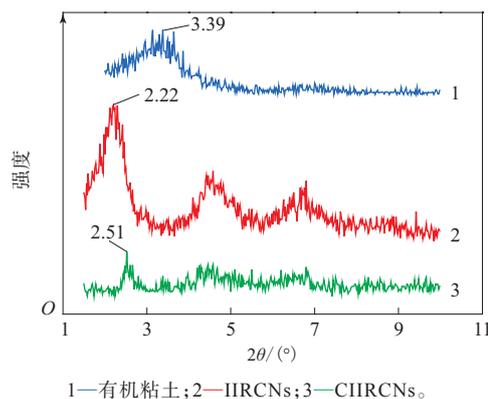


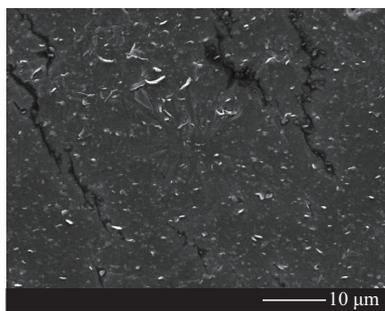
图2 有机粘土及IIRCNS和CIIRCNS的XRD谱

从图2可以看到,有机粘土出现衍射峰的 2θ 为 3.39° ,IIRCNS出现衍射峰的 2θ 为 2.22° ,CIIRCNS出现衍射峰的 2θ 为 2.51° ,根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (d 为有机粘土层间距, n 为衍射级数, λ 为入射线波长)可知, θ 减小会使 d 增大,即IIRCNS和CIIRCNS中粘土的层间距增大,这表明橡胶大分子链插入了粘土的片层结构中,将其层间距撑大,说明制备了一种插层型结构的复合材料。通过纵向对比分析可知IIRCNS的衍射峰的峰强明显大于CIIRCNS,说明IIRCNS中同一结构出现的数量较多,结构更加规整有序。

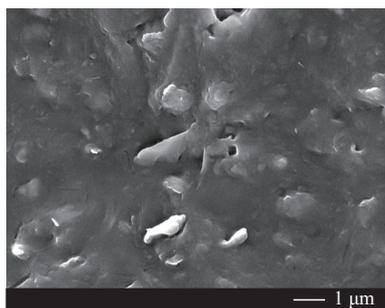
2.5 SEM分析

IIRCNS和CIIRCNS(有机粘土用量为10份)的SEM照片分别如图3和4所示。

由低倍率(2 000倍)的SEM照片可以看出,有机粘土用量为10份时,其均匀分散于橡胶基体

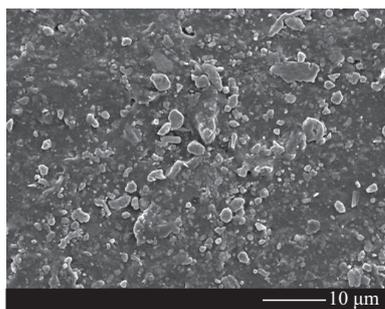


(a) 放大2 000倍

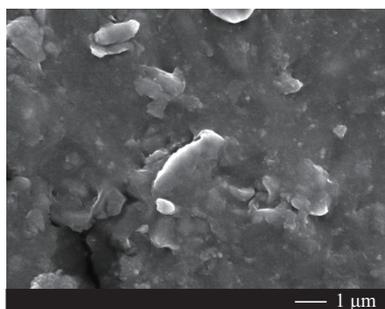


(b) 放大1万倍

图3 IIRCNSs的SEM照片



(a) 放大2 000倍



(b) 放大1万倍

图4 CIIRCNSs的SEM照片

中,此时良好的填充增强效果使得复合材料的强度最高。由高倍率(放大1万倍)的SEM照片可以看出,有机粘土以片层结构存在于复合材料中,其中从IIRCNSs的放大1万倍的SEM照片可以明显地

看出橡胶大分子链穿插于片状有机粘土形成的夹层结构中,使得IIR更加容易取向,力学性能也进一步增强。

3 结论

(1) 随着有机粘土用量的增大,IIRCNSs和CIIRCNSs的 t_{90} 不断延长,硫化速率减小,且CIIRCNSs较IIRCNSs的 t_{90} 大大缩短。

(2) 随着有机粘土用量的增大,IIRCNSs和CIIRCNSs的邵尔A型硬度增大;拉伸强度先增大后减小,有机粘土用量为10份时达到最大值,撕裂强度和定伸应力的变化规律与拉伸强度基本一致。与IIRCNSs相比,CIIRCNSs的拉伸强度稍低,但拉伸伸长率增大,韧性增强。

(3) 由气密性分析可知,由于加入有机粘土,IIRCNSs和CIIRCNSs的气体阻隔性能均变好,其中后者的气体阻隔性能更优。

(4) XRD和SEM分析表明,有机粘土用量为10份时,其均匀地分散于橡胶基体中,形成了插层型结构。

参考文献:

- [1] 赵小平,史铁钧,王申生. 丁基橡胶与卤化丁基橡胶的结构、性能及发展状况[J]. 安徽化工,2008(4):8-13.
- [2] 崔小明. 中国卤化丁基橡胶的供需现状及发展分析[J]. 中国石油和化工经济分析,2017(11):61-64.
- [3] 欧阳晓宇. 废氯化丁基橡胶的再生及纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2004. DOI: 10.7666/d.Y649430.
- [4] 邓朝霞. 蒙脱土有机改性的研究进展[J]. 广东第二师范学院学报,2012,32(5):57-63.
- [5] 王毅,冯辉霞,雒和明,等. 改性剂种类对蒙脱土结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2007(5):563-567.
- [6] 谢友利,张猛,周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. 化工进展,2012,31(4):844-851.
- [7] 王珂,朱湛,郭炳南,等. 有机蒙脱土的制备及其结构表征[J]. 北京理工大学学报,2002,22(2):240-243.
- [8] 陈际帆,周少奇. 表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙脱土的制备及性能表征[J]. 应用化工,2009,38(6):827-831,835.
- [9] 杨科,王锦成,郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状[J]. 上海工程技术大学学报,2011,25(1):65-70.
- [10] 褚丽君,王健,梁玉蓉. 天然胶乳/有机粘土复合材料的结构和拉伸诱导结晶行为研究[J]. 橡胶工业,2019,66(8):569-572.
- [11] 李昭,刘磊,杨艳平. 预改性片层粘土在溴化丁基橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2020,67(3):187-191.

- [12] Praveen S, Chattopadhyay P K, Jayendran S, et al. Effect of Rubber Matrix Type on the Morphology and Reinforcement Effects in Carbon Black-Nanoclay Hybrid Composites-A[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 109: 2678-3322.
- [13] 于晓波, 王刚, 蒋巍, 等. 橡胶/粘土插层纳米复合材料的研究进展[J]. 弹性体, 2011, 21(6): 65-70.
- [14] Mark Rigel R Ali, Bryan B Pajarito. Effect of Partial Replacement of Silica with Raw and Modified Bentonite on the Tensile Properties of Natural Rubber Composites[J]. Key Engineering Materials, 2016, 705: 4285.
- [15] 陈公, 任文坛, 张庆虎, 等. 用原位有机改性法制备的溴化丁基橡胶/蒙脱土复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(5): 366-369.
- [16] Mousa A, Kargey-Kocsis J. Rheological and Thermodynamic Behavior of Styrenebutadiene Rubber-Organoclaynanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(4): 260-266.
- [17] Rattanason N, Prasertsri S, Suchiva K. Mechanical Properties, Thermal Stability, Gas Permeability, and Phase Morphology in Natural Rubber/Bromobutyl Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3985-3992.

收稿日期: 2020-03-16

Structure and Properties of Organic Clay/IIR and Organic Clay/CIIR Nanocomposites

LONG Lun¹, LIANG Yurong², WANG Linyan²

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Organic clay/butyl rubber nanocomposites (IIRCNs) and organic clay/chlorinated butyl rubber nanocomposites (CIIRCNs) were prepared by melt intercalation. The effects of the addition level of organic clay on the vulcanization properties, physical properties and gas barrier properties of the nanocomposites were investigated. The results showed that the t_{90} of IIRCNs and CIIRCNs were prolonged, and the curing rate decreased with the increase of the addition level of organic clay. The tensile strength and tear strength first increased and then decreased, and the maximum values were reached when the addition level of organic clay was 10 phr. Due to the addition of organic clay, IIRCNs and CIIRCNs had better gas barrier properties, and the latter was better. The results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that when the addition level of organic clay was 10 phr, it was uniformly dispersed in the rubber matrix and formed an intercalated structure.

Key words: IIR; CIIR; organic clay; nanocomposite; intercalated structure; gas barrier property

可堆肥脂肪-芳香族共聚酯PBAT是什么
PBAT是聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯的缩写,或称己二酸对苯二甲酸-丁二醇共聚酯。

PBAT是一种生物可降解无规共聚物。其具体合成路线如下:己二酸与1,4-丁二醇聚合生成聚己二酸丁二醇酯(+水);对苯二甲酸二甲酯与1,4-丁二醇反应生成聚对苯二甲酸二甲酸丁二醇酯(+甲醇);将聚对苯二甲酸二甲酸丁二醇酯加到聚己二酸丁二醇酯中,使用钛酸四丁酯作酯交换催化剂,得到两种预制聚合物的共聚物PBAT。

PBAT为无规共聚物,不能形成明显结晶,因此具有宽熔点、低弹性模量和刚度、高柔韧性。

PBAT是脂肪族聚酯(PBA)和芳香族聚酯(PBT)的共聚物,兼具两者优异特性。(1)全生物降

解性:由于存在己二酸丁二醇酯基团,堆肥时PBAT农膜可完全生物降解。(2)高稳定性和机械性能:来自对苯二甲酸酯成分的高柔性和刚性使其非常适合与另一种可生物降解的聚合物共混改性。

PBAT生态学和毒理学安全,其对环境没有负面影响,且其作为可生物降解的聚合物,组成符合欧美相关食品接触法规。

PBAT作为可完全生物降解的塑料,其应用领域包括食品包装的保鲜膜、园艺和农业用的可堆肥塑料袋以及纸杯等其他材料的防水涂料。由于高度的柔韧性和可生物降解的特性,PBAT也可作为更坚硬的可生物降解塑料的添加剂,在提供柔韧性的同时保持最终混合物的完全生物降解性。

(北京橡胶工业研究设计院有限公司 谢忠麟)