

# 硅橡胶/有机改性蒙脱土纳米复合材料的性能研究

张剑平<sup>1,2</sup>, 梁玉蓉<sup>1,2</sup>, 贾润礼<sup>1</sup>, 张 涛<sup>2</sup>, 王林艳<sup>2</sup>

(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:**用熔体插层法制备硅橡胶(MVQ)/有机改性蒙脱土(OMMT)纳米复合材料并研究其微观结构和性能。结果表明:OMMT改性剂疏水性从优到劣的顺序为I.44P, I.30P, Bengel434, I.44P和I.30P在MVQ中的分散性优于Bengel434; MVQ/OMMT纳米复合材料的物理性能和热稳定性从优到劣的顺序为MVQ/I.44P, MVQ/I.30P, MVQ/Bengel434纳米复合材料; 添加40份I.44P的MVQ/I.44P纳米复合材料的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比纯胶有较大提高。

**关键词:**硅橡胶; 有机改性蒙脱土; 纳米复合材料; 疏水性; 分散性; 物理性能; 热稳定性

**中图分类号:** TQ333.93; TQ330.38<sup>+3</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

硅橡胶(MVQ)具有优异的耐高低温、耐臭氧、耐热老化、耐化学腐蚀、电绝缘性能和生理惰性,因而在航空航天、电气电子、化工仪表、汽车、机械、建筑以及医疗卫生、日常生活等领域得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。然而,随着人们对MVQ的物理性能、阻燃性能和耐热老化性能的要求越来越高,传统MVQ已经很难满足要求,因此需要进行改性<sup>[5-9]</sup>。

研究表明<sup>[10-11]</sup>,有机改性蒙脱土(OMMT)能够提高MVQ的物理性能、耐热老化性能和气体阻隔性能等。本工作采用熔体插层法制备MVQ/OMMT纳米复合材料,研究具有不同亲水性能的3种OMMT对MVQ/OMMT纳米复合材料微观结构和性能的影响,为制备高性能的MVQ制品提供思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MVQ, 牌号110, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司产品。OMMT, 牌号分别为I.44P(双十八烷基二甲基铵盐改性)和I.30P(十八烷基铵盐改性), 美国Nanocor公司产品; OMMT, 牌号为Bengel434(四烷基铵盐改性), 海名斯精细化工(长兴)有限公司产品, 这3种OMMT分别记为

I.44P, I.30P, Bengel434。

### 1.2 配方

MVQ 100, OMMT 变量, 三氧化二铁 5, 过氧化二异丙苯 1。

### 1.3 主要设备和仪器

JG-3010型双辊开炼机和JG-3012型平板硫化机, 江都市金刚机械厂产品; TD-3700型X射线衍射分析(XRD)仪, 丹东通达仪器有限公司产品; KYKYEM-3800型扫描电子显微镜(SEM), 北京中科科仪技术发展有限责任公司产品; TCS-2000型拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; HCT-3型微机差热天平, 北京恒久科学仪器厂产品。

### 1.4 试样制备

将MVQ与OMMT在双辊开炼机上混炼4 min, 再加入其他配合剂混炼4 min后下片, 在室温下停放24 h后再次返炼。混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150 °C/10 MPa×10 min, 再在恒温箱中进行二段硫化, 硫化条件为200 °C×3 h。

### 1.5 分析测试

(1) 微观结构。采用XRD仪测试插层前后OMMT的层间距变化。采用Cu K $\alpha$ 辐射源, 波长为0.154 nm, 管电压为35 kV, 管电流为25 mA, 衍射角(2 $\theta$ )为1.5°~10°, 扫描速率为0.02(°)·s<sup>-1</sup>。

(2) 分散性。采用SEM分析OMMT在胶料中的分散性。

(3) 物理性能。采用拉力试验机按照GB/T

**作者简介:**张剑平(1991—), 女, 山西大同人, 中北大学硕士研究生, 主要从事橡胶/蒙脱土纳米复合材料的研究。

**E-mail:** 874513755@qq.com

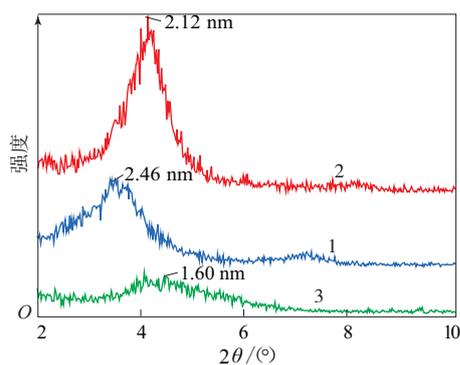
17200—2008测试胶料的拉伸性能,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度为 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4)热稳定性。采用微机差热天平测试胶料的热稳定性,测试温度为 $25 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,空气气氛。

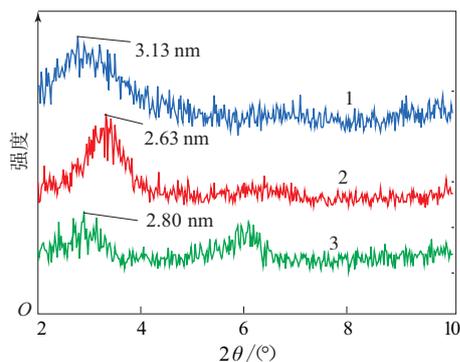
## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

OMMT和MVQ/OMMT纳米复合材料(OMMT用量为30份)的XRD谱见图1。



(a) OMMT



(b) MVQ/OMMT复合材料

OMMT: 1—I.44P; 2—I.30P; 3—Bengel434。

图1 OMMT和MVQ/OMMT纳米复合材料的XRD谱

从图1可以看出,与OMMT相比,MVQ/OMMT复合材料谱峰向小衍射角方向移动。这是由于MVQ大分子链插入OMMT片层间,OMMT片层间距增大,形成具有插层结构的MVQ/OMMT纳米复合材料。

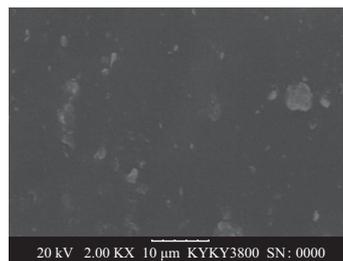
从图1还可以看出:与OMMT相比,MVQ/OMMT复合材料的OMMT片层间距增大,I.44P,I.30P和Bengel434片层间距分别增大0.67,0.51和1.20

nm;尽管MVQ/Bengel434纳米复合材料的OMMT片层间距增加较大,但谱峰强度较低,说明插层量较少;MVQ/Bengel434纳米复合材料的二级衍射峰明显,谱峰强度与一级衍射峰几乎相近。分析认为,Bengel434的改性剂为四烷基铵盐,在硫化过程中受剪切、挤压和高压作用,改性剂从片层间脱离,Bengel434的片层间距发生回退现象。因此,与其他两种OMMT相比,Bengel434在MVQ中的分散性较差。

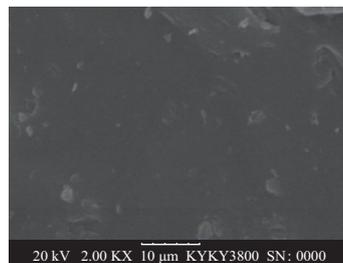
### 2.2 分散性

MVQ/OMMT纳米复合材料(OMMT用量为30份)的SEM照片见图2。

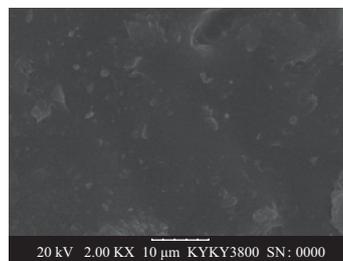
图2中暗色区域为MVQ基体,亮色颗粒为OMMT。从图2可以看出,在相同放大倍率下,I.44P在MVQ中的分散性最好,Bengel434在MVQ中的团聚现象严重。分析认为,与其他两种OMMT相



(a) MVQ/I.44P纳米复合材料



(b) MVQ/I.30P纳米复合材料



(c) MVQ/Bengel434纳米复合材料

图2 MVQ/OMMT纳米复合材料的SEM照片

比,I.44P具有更好的疏水性,从而与MVQ的相容性更好。

### 2.3 物理性能

MVQ/OMMT纳米复合材料的物理性能如图3所示。

从图3可以看出,当OMMT用量为10份时,MVQ/Bengel434复合材料的100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均较低。这是由于Bengel434的改性剂为四烷基铵盐,疏水性较差,且MVQ本身粘度非常低,Bengel434用量较小时不利于分散。

从图3可以看出:当OMMT用量大于20份时,随着OMMT用量增大,MVQ/OMMT纳米复合材料的物理性能逐渐提高;添加I.44P的复合材料的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大。

从图3还可以看出,添加I.30P的复合材料拉断伸长率较大。分析认为,I.30P的改性剂十八烷基铵盐为柔性长链烷基铵盐,在复合材料受拉伸作用时,改性剂可以由弯曲链伸长到直链,使OMMT片层随橡胶大分子链发生取向。

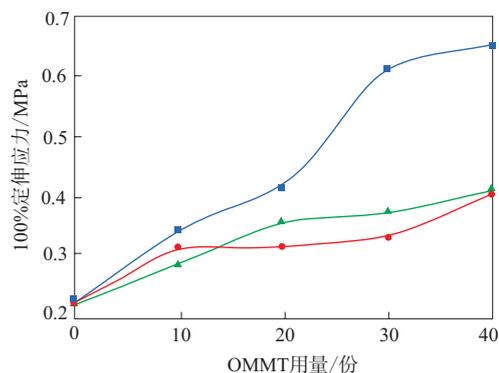
从图3还可以看出,I.44P用量为40份的复合材料100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比空白胶料有较大程度提高。分析认为,I.44P的改性剂为双十八烷基二甲基铵盐,在片层中呈V形排列,具有较大的位阻效应,在高剪切作用下有利于分散。当复合材料受外力时,粘土片层限制了橡胶大分子链的移动,从而使复合材料的强度提高。

总的来看,添加Bengel434的复合材料物理性能比添加其他两种OMMT的复合材料差,这是由于3种OMMT改性剂的疏水性从优到劣的顺序为I.44P,I.30P,Bengel434。分析认为,疏水性越好的改性剂制备的OMMT在MVQ中的分散性越好,复合材料的物理性能也越好。

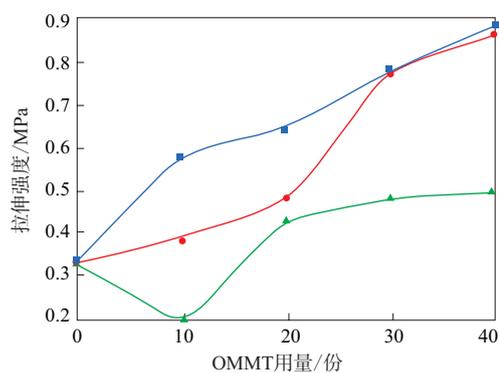
### 2.4 热稳定性

MVQ/OMMT纳米复合材料(OMMT用量为10份)的热失重(TG)曲线如图4所示。

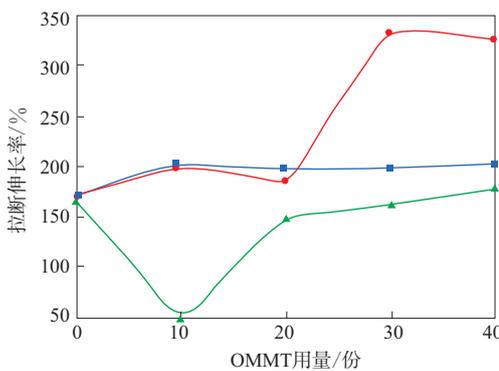
从图4可以看出,3种MVQ/OMMT纳米复合材料的降解过程基本相同。根据霍夫曼降解机理,OMMT从约200 °C开始发生降解,首先烯烃质量开始损失,其次铵发生降解,在OMMT表面铵离子的位置留下一个质子酸。在200 °C以下,OMMT



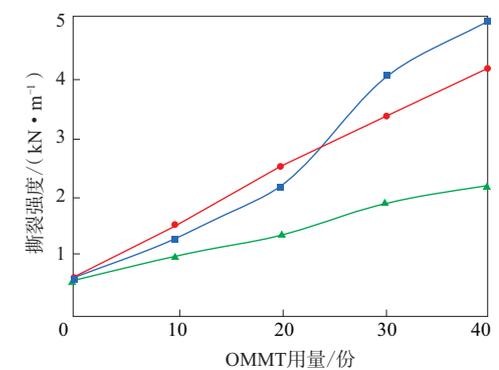
(a) 100%定伸应力



(b) 拉伸强度



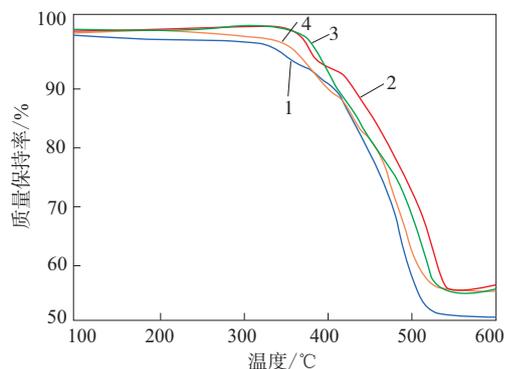
(c) 拉断伸长率



(d) 撕裂强度

OMMT: ■—I.44P; ●—I.30P; ▲—Bengel434。

图3 MVQ/OMMT纳米复合材料的物理性能



OMMT: 1—无; 2—I.44P; 3—I.30P; 4—Bengel434。

图4 MVQ/OMMT纳米复合材料的TG曲线

中的吸附水和片层间的水先损失。在约240 °C时, OMMT片层间的改性剂发生降解或气化。

从图4还可以看出,加入3种OMMT后,MVQ的初始分解得到抑制,初始分解温度均提高。MVQ的初始分解温度约为351 °C,主要是由于MVQ的侧链基团断裂和主链硅氧键断裂引起的。具有良好气体阻隔性能的OMMT纳米片层能够抑制MVQ侧链基团的断裂,缓解主链硅氧键的断裂,从而显著提高MVQ的热稳定性。

从图4还可以看出,与添加Bengel434的复合材料相比,添加I.44P和I.30P的复合材料热分解更慢,起始分解温度更高。分析认为,OMMT在MVQ中的分散性与热稳定性有一定的关系,分散性较好的OMMT对MVQ的热分解限制作用更明显。

### 3 结论

(1) 3种OMMT改性剂的疏水性从优到劣的顺序为I.44P, I.30P, Bengel434。亲水性差的I.44P和I.30P在MVQ中的分散性优于Bengel434, Bengel434在MVQ基体中发生团聚。

(2) 具有良好气体阻隔性能的OMMT纳米片层能够抑制MVQ侧链基团的断裂,缓解主链硅氧键的断裂,从而显著提高MVQ的热稳定性。

(3) OMMT与MVQ的相容性,以及MVQ/OMMT纳米复合材料的物理性能和热稳定性从优到劣的顺序为MVQ/I.44P, MVQ/I.30P, MVQ/Bengel434纳米复合材料。

(4) 添加40份I.44P的MVQ/I.44P纳米复合材料的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比空白胶料有较大程度提高。

### 参考文献:

- [1] Rezende C A, Bragança F C, Doi T R, et al. Natural Rubber-Clay Nanocomposites: Mechanical and Structural Properties[J]. *Polymer*, 2010, 51 (16): 3644-3866.
- [2] Das A, Wang D Y, Stöckelhuber K W, et al. Rubber-Clay Nanocomposites: Some Recent Results[J]. *Advances in Polymer Science*, 2011, 239: 85-166.
- [3] Kong Q, Hu Y, Song L, et al. Influence of Fe-MMT on Crosslinking and Thermal Degradation in Silicone Rubber/Clay Nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 17 (6): 463-467.
- [4] Jia Chao, Zhang Liqun, Zhang Hao, et al. Preparation, Microstructure, and Property of Silicon Rubber/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites and Silicon Rubber/OMMT/Fumed Silica Ternary Nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32 (8): 1245-1253.
- [5] Kim Eung-Soo, Kim Eun Jeong, Lee Tae Hwa, et al. Clay Modification and Its Effect on the Physical Properties of Silicone Rubber/Clay Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125 (S1): 298-304.
- [6] Sepehri A, Razzaghi-Kashani M, Ghoreishy M H R. Vulcanization Kinetics of Butyl Rubber-Clay Nanocomposites and Its Dependence on Clay Microstructure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125 (S1): 204-213.
- [7] Sengupta R, Chakraborty S, Bandyopadhyay S, et al. A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites with Emphasis on Mechanical Properties[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47 (11): 1956-1974.
- [8] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R, et al. A General Approach to Rubber-Montmorillonite Nanocomposites: Intercalation of Stearic Acid[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51 (1-2): 117-125.
- [9] 丁国芳, 张长生, 石耀刚, 等. 熔体插层制备硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料的性能研究[J]. *弹性体*, 2006, 16 (1): 47-50.
- [10] Pradhan B, Roy S, Srivastava S K. Synergistic Effect of Carbon Nanotubes and Clay Platelets in Reinforcing Properties of Silicone Rubber Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (15): 871-82.
- [11] 谭昊哲, 白鸿泽, 赵哲, 等. 阴-阳离子表面活性剂复配改性粘土-橡胶纳米复合材料的结构与性能[J]. *橡胶工业*, 2017, 64 (7): 394-398.

收稿日期: 2018-09-16

## Study on Property of MVQ/OMMT Nanocomposite

ZHANG Jianping<sup>1,2</sup>, LIANG Yurong<sup>1,2</sup>, JIA Runli<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>2</sup>, WANG Linyan<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Methyl vinyl silicone rubber (MVQ) /organic modified montmorillonite (OMMT) nanocomposites were prepared by melt blending method and their microstructure and properties were studied. The results showed that the order from superior to inferior of hydrophobicity of OMMT modifier was I. 44P, I. 30P, Bengel434. I. 44P and I. 30P had better dispersion than Bengel434 in MVQ. The order of physical properties and thermal stability of MVQ/OMMT nanocomposites from superior to inferior was MVQ/I. 44P, MVQ/I. 30P, MVQ/Bengel434 nanocomposites. When 40 phr OMMT was added, the modulus at 100% elongation, tensile strength and tear strength of MVQ/I. 44P nanocomposites were significantly increased compared to the pure rubber.

**Key words:** methyl vinyl silicone rubber; organic modified montmorillonite; nanocomposite; hydrophobicity; dispersion; physical property; thermal stability