

原材料·配方

有机粘土/丁基橡胶纳米复合材料的结构与性能

王江乐, 梁玉蓉*, 任绒艇, 刘兵兵, 孙 琪

(太原工业学院 材料工程系, 山西 太原 030008)

摘要:采用熔体共混法制备有机粘土(OC)/丁基橡胶(IIR)纳米复合材料(IIRCNs),研究OC的结构变化以及IIRCNs的物理性能、微观相态和气体阻隔性能。结果表明:OC用量为10份时,IIRCNs中的OC片层间距增至4.09 nm(OC的起始片层间距为2.96 nm),形成插层结构良好的复合材料,IIRCNs的拉伸强度为16.20 MPa,较IIR胶料的8.00 MPa提高102%,且OC在橡胶基质中的分散形态较为细致、均匀;经过预应力循环拉伸处理后,IIRCNs的拉伸强度达到17.30 MPa,较未预应力循环处理的16.20 MPa提高6.8%;具有较大长径比的OC均匀分布在橡胶基质中,大幅提高复合材料的气体阻隔性能,气体渗透率较IIR胶料下降25%。

关键词:丁基橡胶;有机粘土;纳米复合材料;拉伸性能;滞后圈;微观相态;气体阻隔性能

中图分类号:TQ333.6;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)12-0912-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.12.0912



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁基橡胶(IIR)是一种饱和的非极性弹性体,是异丁烯和少量异戊二烯构成的线形高分子共聚物。共聚物中异丁烯结构单元占有非常高的比例,造成大分子链上取代基(甲基)的数量比较多。空间位阻也因此变得很大,分子链运动困难,因此IIR的分子链柔顺性很差。由于较差的分子链柔顺性可以有效阻止气体分子透过,所以IIR具有极佳的气密性。

层状硅酸盐类矿物因为其独特的片层结构、低廉的价格以及丰富的资源,常被视为制备粘土/聚合物纳米复合材料^[1-5]的最佳选择,这类复合材料不仅力学性能和耐热性能出众,同时还拥有良好的阻燃性能及气体阻隔性能^[6-9]。粘土/IIR纳米复合材料之所以获得优异的气密性和力学性能是因为橡胶基质中分散了大量纳米尺寸的粘土片层。本工作以填充不同用量的有机粘土(OC)I.44P的IIR为研究对象,采用熔体共混法制备OC/IIR纳米复合材料(IIRCNs),考察复合材料的物理性能、分散相态及气体阻隔性能等与OC用量之间的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,中国石化北京燕山分公司产品;OC,牌号I.44P,美国Nanocor公司产品

1.2 基本配方

IIR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂D 1,硫黄 2份,促进剂MBT 0.5,促进剂TMTD 0.2,OC 变量。

1.3 试样制备

先将IIR和OC在开炼机上混炼,再按照氧化锌、硬脂酸、促进剂MBT、促进剂TMTD、硫黄和防老剂D的顺序依次加入其他配合剂,打包打卷处理,混炼均匀后出片。

将混炼胶置于平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃/10 MPa× t_{90} 。

1.4 测试分析

(1)X射线衍射(XRD)分析。采用丹东通达仪器有限公司生产的TD-300型XRD分析仪,在衍射角(2 θ)为1°~10°范围内对OC及IIRCNs以1

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573124)

作者简介:王江乐(1998—),男,安徽安庆人,太原工业学院在读本科生,主要进行橡胶基复合材料制备、结构和表征的学习和研究。

***通信联系人**(liangyr7103@aliyun.com)

引用本文:王江乐,梁玉蓉,任绒艇,等.有机粘土/丁基橡胶纳米复合材料的结构与性能[J].橡胶工业,2021,68(12):912-916.

Citation:WANG Jiangle,LIANG Yurong,REN Rongting,et al. Structure and properties of organic clay/IIR nanocomposites[J]. China Rubber Industry,2021,68(12):912-916.

(°) · min⁻¹的速率进行扫描,工作电流为100 mA、工作电压为40 kV,测定复合材料中OC晶层间距。

(2) 拉伸性能。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进行复合材料的拉伸性能测试,测试温度 20~23 °C,拉伸速率 500 mm · min⁻¹。

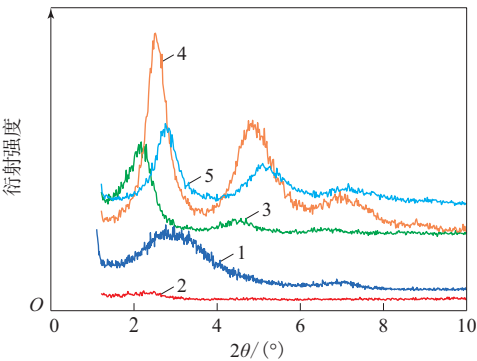
(3) 扫描电子显微镜(SEM)分析。采用德国蔡司公司生产的sigima 300型SEM观察复合材料的微观相态结构。

(4) 气体阻隔性能。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进行复合材料的气体阻隔性能测试,测试温度 40 °C,试样直径 8 mm,试样厚度 0.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

OC和IIRCNs的XRD谱如图1所示。



1—OC;IIRCNs中OC用量/份:2—5,3—10,4—15,5—20。

图1 OC和IIRCNs的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of OC and IIRCNs

由图1可以看出:OC的起始衍射峰在2θ为2.98°(层间距 2.96 nm)处;填充5,10,15和20份OC的IIRCNs的d₀₀₁衍射峰分别在2.22°(3.97 nm), 2.16°(4.09 nm), 2.52°(3.50 nm) 和2.76°(3.18 nm)处,IIRCNs的出峰角度与OC相比明显有向小角度方向大幅度偏移的趋势,表明复合材料的OC片层间距增大,OC片层间有IIR橡胶大分子链的插入,形成了插层结构的复合材料;在2θ为4.8°附近IIRCNs出现d₀₀₂衍射峰,说明形成的OC片层结构整齐有序^[10]。另外,OC用量为10份的IIRCNs层间距为4.09 nm,与OC用量为5,15和20份OC的IIRCNs相比层间距较大,表明OC用量为10份的

IIRCNs中粘土片层间有更多的橡胶大分子链插层进入,形成良好的插层型复合材料。

2.2 物理性能

IIRCNs的物理性能如表1所示。

表1 IIRCNs的物理性能
Tab.1 Physical properties of IIRCNs

项 目	OC用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	32	36	38	45	46
100%定伸应力/MPa	0.56	0.61	0.68	0.86	0.60
300%定伸应力/MPa	1.15	1.21	1.30	1.53	0.89
拉伸强度/MPa	8.00	12.20	16.20	13.40	6.60
拉断永久变形/%	636	663	719	725	958

从表1可以看出:OC用量不超过15份时IIRCNs与IIR胶料相比各项物理性能均有不同程度的提高,当OC用量为10份时,IIRCNs的拉伸强度达到16.20 MPa,较IIR胶料的8.00 MPa提高了102%;IIRCNs的硬度、100%和300%定伸应力变化也呈现这一趋势,这充分表明作为橡胶补强剂OC具有较大的优势。

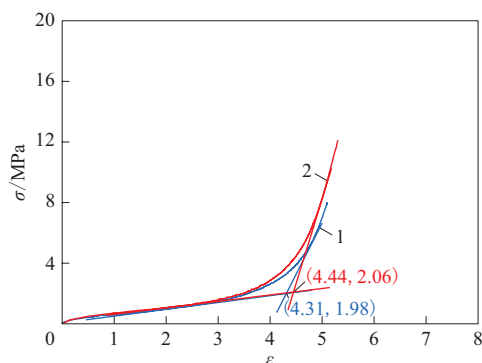
从表1还可以看到,随着OC用量的增大,IIRCNs的物理性能呈现先提高后降低的趋势。IIRCNs物理性能下降出现在OC用量较大(超过10份)时。分析认为导致IIRCNs物理性能下降的原因是橡胶基质中分散不均匀的OC发生团聚现象,这是由于填料用量过大导致的。

IIRCNs的应力诱导结晶点如图2所示(σ为应力,ε为应变)。可以看出,应力诱导结晶点随着OC用量的增大向后推迟。

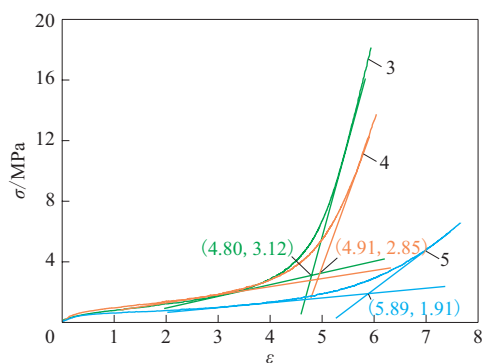
IIRCNs预应力循环拉伸处理(处理过程中的拉伸标准与拉伸性能测试标准一致,处理次数为5次,未超过应力诱导结晶点)可以提高IIRCNs的各项物理性能,结果如表2所示。

对比表1和2可以看出,IIRCNs经过预应力循环拉伸处理后拉伸性能较未经预应力循环拉伸处理有不同程度地提高,当OC用量为10份时,经过预应力循环拉伸处理后IIRCNs的拉伸强度达到17.30 MPa,较未处理时的16.20 MPa提高了6.8%,这是因为预应力循环拉伸使部分未插层OC片层在橡胶基质中重新分布,而不是以大量聚集体的形式降低IIRCNs的拉伸性能。

IIRCNs每次预应力循环拉伸处理都会出现能



(a) OC用量为0和5份



(b) OC用量为10, 15和20份

IIRC/Ns中OC用量/份: 1—0; 2—5; 3—10; 4—15; 5—20。

图2 IIRC/Ns的应力诱导结晶点

Fig.2 Stress induced crystallization points of IIRC/Ns

表2 预应力循环拉伸处理后IIRC/Ns的物理性能

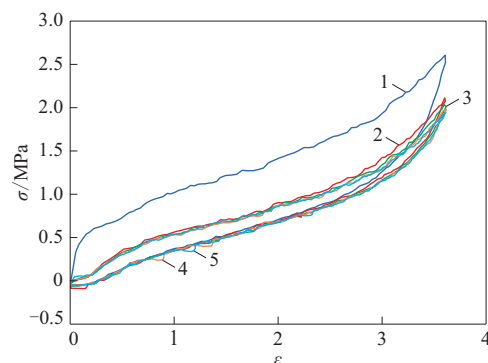
Tab.2 Physical properties of IIRC/Ns after prestressed cyclic tensile treatment

项 目	OC用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	30	35	36	38	40
100%定伸应力/MPa	0.52	0.68	0.82	0.89	0.64
300%定伸应力/MPa	1.18	1.29	1.48	1.55	0.96
拉伸强度/MPa	8.40	14.20	17.30	14.70	6.80
拉断永久变形/%	653	692	730	763	846

量损耗,如图3所示(IIRC/Ns的OC用量为10份),且第1次循环拉伸处理形成滞后圈消耗的能量远大于后几次循环拉伸处理形成滞后圈消耗的能量,这是因为预应力循环拉伸处理过程中不仅需要克服橡胶分子链间的摩擦,更主要的是要克服橡胶-粘土-粘土-粘土之间的相互作用^[11],从而使粘土在橡胶基质中分散得更加均匀。此过程不可逆,因此第1次消耗能量也远超后几次。

2.3 SEM分析

IIRC/Ns的SEM照片如图4所示。



预处理次数: 1—1; 2—2; 3—3; 4—4; 5—5。

图3 不同预处理次数的IIRC/Ns的滞后曲线

Fig.3 Hysteretic loops of IIRC/Ns with different pretreatment times

由图4(a)可见,未填充OC时,橡胶基质中只有少量的配合剂;由图4(b)可见,OC用量为10份时,无明显的OC聚集颗粒,在橡胶基质中OC分散较为均匀;由图4(c)可见,OC用量为15份时,橡胶基质中出现了较大的OC聚集颗粒,即橡胶基质中OC分散不够均匀。橡胶基质中的OC出现团聚这一现象仅发生在OC填充量较大(超过10份)时,这与IIRC/Ns的拉伸性能测试结果一致。

2.4 气体阻隔性能

IIRC/Ns的气体阻隔性能如表3所示。

从表3可以看出,IIRC/Ns的透气系数均小于IIR胶料,OC用量为10份时IIRC/Ns的气体渗透率较IIR胶料下降了约25%。另外,随着OC用量的增大,透气系数逐渐减小,但在OC用量较大(超过10份)时透气系数减小不明显,这可能是因为OC的堆积使得气体渗透率出现小幅下降,此时OC在橡胶基质中还会出现团聚现象。这一结论与拉伸性能和SEM测试结果相一致。

IIRC/Ns之所以具有良好的气体阻隔性能,主要是因为具有较大长径比的OC在橡胶基质中均匀分布,使得气体分子必须绕过这些片层结构才能进入和逸出复合材料,从而增加了这些分子气体行进的有效途径^[12-13]。另外,由于气体分子在橡胶基质中的扩散和热运动受到片层结构OC的抑制,其进入和逸出复合材料的过程也受阻碍^[14-15],因此复合材料的气体阻隔性能很大程度得到增强。

3 结论

(1) 当OC用量为10份时,IIRC/Ns中OC片层间

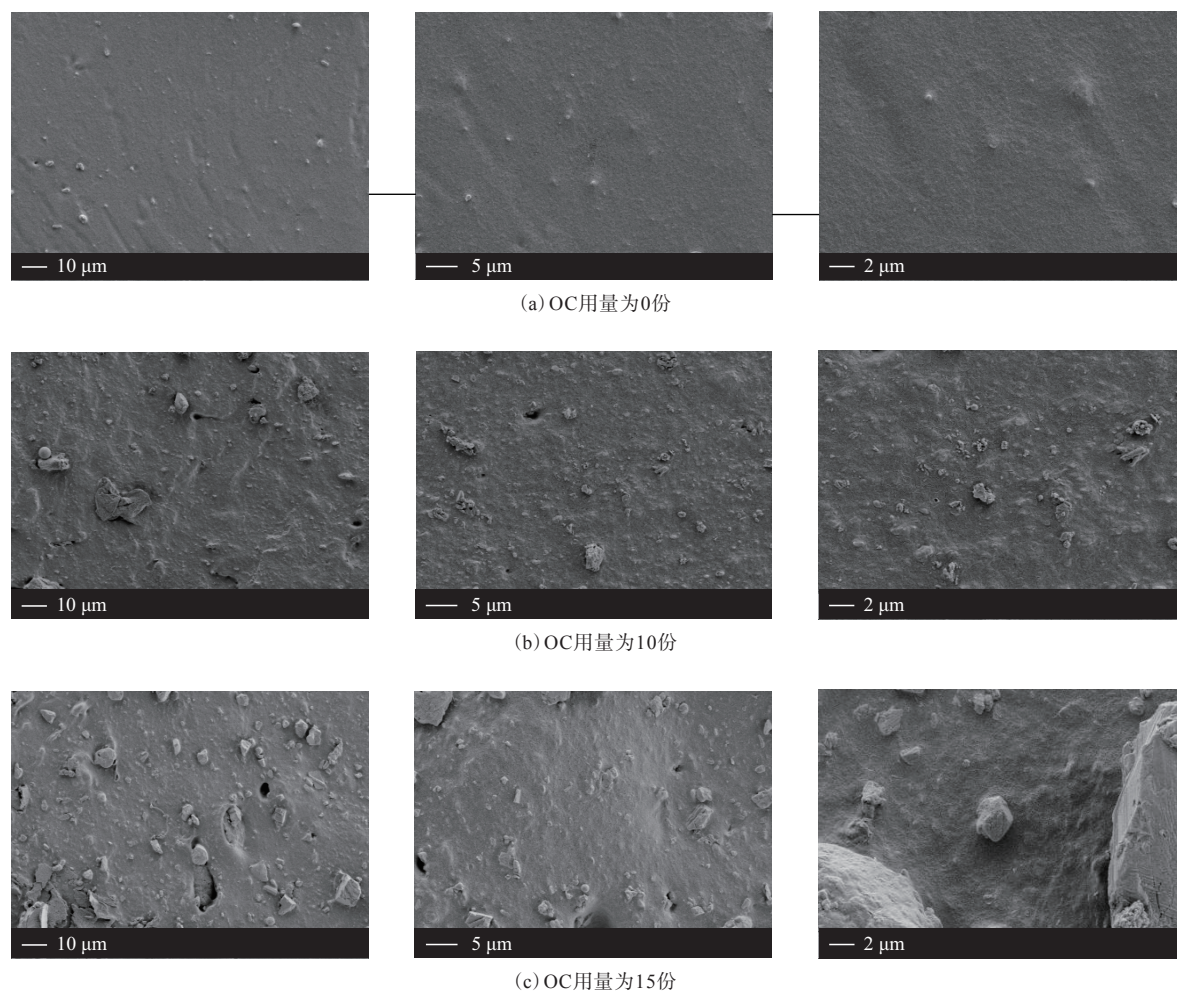


图4 IIRCNS的SEM照片
Fig. 4 SEM photographs of IIRCNS

表3 IIRCNS的气体阻隔性能 Tab. 3 Gas barrier performances of IIRCNS					
项 目	OC用量/份				
	0	5	10	15	20
透气系数×10 ⁻¹⁷ / (m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	2.55	2.14	1.91	1.88	1.82
气体渗透率/%	100	83.9	74.9	73.7	71.4

距从2.96 nm增大到4.09 nm,形成了良好插层结构的复合材料;IIRCNS的拉伸强度达到了16.20 MPa,较IIR胶料提高了102%;OC在橡胶基质中分散较为细致、均匀。

(2) 经过预应力循环拉伸处理后IIRCNS的拉伸强度达到17.30 MPa,较未预应力循环拉伸处理的16.20 MPa提高了6.8%,且第1次循环拉伸处理形成滞后圈消耗的能量远大于后几次循环拉伸处理形成滞后圈消耗的能量。

(3) 由于橡胶基质中均匀分布具有较大长径

比的OC,IIRCNS的气体阻隔性能增强。OC用量为10份的IIRCNS的气体阻隔性能与IIR胶料相比提高了约25%。

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.
LAI D W, LI D X, YANG J, et al. Preparation and characterization of organic montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2016,33(8):1663-1670.

[2] 赵永生,王克检,朱复华,等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC复合材料[J]. 复合材料学报,2007,24(3):63-71.
ZHAO Y S, WANG K J, ZHU F H, et al. Properties of montmorillonite/silane-modified wood flour/PVC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2007,24(3):63-71.

[3] 刘平生,李利,周宁琳,等. 蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成[J]. 复合材料学报,2006,23(3):44-48.
LIU P S, LI L, ZHOU N L, et al. Synthesis of montmorillonite/poly

- (acrylic acid) super absorbent resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(3): 44–48.
- [4] 曹俊, 王洋, 张博明. 有机黏土对碳纤维/聚醚砜-环氧复合材料层间断裂韧性的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(10): 2141–2150.
- CAO J, WANG Y, ZHANG B M. Effects of organoclay on interlaminar fracture toughness of carbon fiber/polyethersulfone-epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(10): 2141–2150.
- [5] 李致远, 陈峰. 纳米粘土/环氧树脂复合材料的制备及力学性能研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(7): 210–214.
- LI Z Y, CHEN F. Preparation and mechanical properties of nano clay/epoxy resin composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(7): 210–214.
- [6] LI P Y, WANG L, SONG G J, et al. Characterization of high-performance exfoliated natural rubber/organoclay nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(6): 3831–3838.
- [7] HE S J, WANG L, WU Y P, 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.
- [8] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11): 1539–1641.
- [9] LIANG Y R, WANG Y Q, WU Y P, et al. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(1): 12–17.
- [10] 龙伦, 梁玉蓉, 王林艳. 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[J]. *橡胶工业*, 2020, 67(8): 575–579.
- LONG L, LIANG Y R, WANG L Y. Structure and properties of organic clay/IIR and organic clay/CIIR nanocomposites[J]. *China Rubber Industry*, 2020, 67(8): 575–579.
- [11] 智杰颖, 王慎平, 王海庆, 等. 橡胶在动态载荷下的能量损耗分析[J]. *高分子学报*, 2017(4): 708–715.
- ZHI J Y, WANG S P, WANG H Q, et al. Analysis on energy loss of rubber under dynamic load[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(4): 708–715.
- [12] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. *Journal of Polymer Science (Part A): Polymer Chemistry*, 1993, 31(10): 2289–2294.
- [13] LIANG Y R, CAO W L, LI Z, 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.
- [14] 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.
- [15] 王林艳, 张保卫, 张涛. 有机粘土/溴化丁基橡胶纳米复合材料的动态加工性能与气体阻隔性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(6): 130–133.
- WANG L Y, ZHANG B W, ZHANG T. Study on dynamic machining performance and gas barrier property of BIIRCNs[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(6): 130–133.

收稿日期: 2021-06-13

Structure and Properties of Organic Clay/IIR Nanocomposites

WANG Jiangle, LIANG Yurong, REN Rongting, LIU Bingbing, SUN Qi

(Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Organic clay (OC)/butyl rubber (IIR) nanocomposites (IIRCNs) were prepared by melt blending method, and the structural changes of OC and the physical properties, microscopic phase state and gas barrier performances of IIRCNs were studied. The results showed that when the additional level of OC was 10 phr, the clay lamellar spacing of OC in IIRCNs increased to 4.09 nm (the initial lamellar spacing of OC was 2.96 nm), indicating the formation of intercalated structure. The tensile strength of IIRCNs was 16.20 MPa, which was 102% higher than IIR compound's 8.0 MPa, and the dispersion of OC in the rubber matrix was finer and more uniform. After prestressed cyclic tensile treatment, the tensile strength of IIRCNs reached 17.30 MPa, which was 6.8% higher than that of the IIRCNs without prestressed cyclic tensile treatment. The OC with large aspect ratio was uniformly distributed in the rubber matrix, which greatly improved the gas barrier performances of the composites, and the gas permeability of IIRCNs was 25% lower than that of IIR compound.

Key words: IIR; organic clay; nanocomposite; tensile property; hysteretic ring; microscopic morphology; gas barrier performance