

# 插层型橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料微观结构在交联过程中的变化

王洪涛

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

**摘要:**采用熔体插层法制备溴化丁基橡胶(BIIR)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料和三元乙丙橡胶(EPDM)/OMMT纳米复合材料,利用X射线衍射和透射电子显微镜研究其微观结构及OMMT分散状态在硫化过程中的变化。结果表明:橡胶/OMMT纳米复合材料的插层结构在整个硫化过程中不断变化,且正硫化以后插层结构仍会随着硫化反应时间延长而发生明显改变;未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距大于未硫化EPDM/OMMT纳米复合材料,硫化EPDM/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距大于硫化BIIR/OMMT纳米复合材料;随着硫化程度提高,BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT的分散性能逐渐降低。

**关键词:**插层型;纳米复合材料;有机蒙脱土;溴化丁基橡胶;三元乙丙橡胶;硫化;分散性能

**中图分类号:**TQ333.4/6;TQ330.38<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-13-05

橡胶/粘土纳米复合材料具有强度高、气体阻隔性能和阻燃性能好等特点,已成为近年来橡胶材料领域的研究热点。

粘土在橡胶基体中的分散性能是影响橡胶/粘土复合材料性能的重要因素。对于采用熔融插层法制备的橡胶/粘土纳米复合材料来说,影响其微观结构和性能的因素很多。插层剂类型<sup>[1-2]</sup>、混炼条件(如剪切力和温度)<sup>[3-4]</sup>及橡胶极性<sup>[5-6]</sup>对粘土在橡胶基体中的分散性能有很大影响。橡胶/粘土纳米复合材料的微观结构在高温、高压硫化过程中会发生明显变化。现有研究表明,插层剂类型、硫化体系、硫化压力和硫化温度都会影响橡胶/粘土纳米复合材料微观结构的变化过程。但迄今为止,人们对硫化过程中粘土在橡胶基体中的分散状态的变化机理尚有很多未明之处,特别是粘土在橡胶基体中的分散状态随着硫化反应进行而演变的过程未见报道。

本工作采用熔融插层法制备溴化丁基橡胶(BIIR)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料和三元乙丙橡胶(EPDM)/OMMT纳米复合材料,研究

其微观结构及OMMT分散状态在硫化过程中的演变规律,为制备分散性能良好的橡胶/粘土纳米复合材料提供新思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

BIIR,牌号2030,德国拜耳公司产品;EPDM,牌号4050,中国石油吉林石化公司产品;OMMT,牌号I30P,层间距为2.36 nm,美国Nanocor公司产品。

### 1.2 配方

BIIR或EPDM 100,OMMT 10,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.8,促进剂TMTD 1,促进剂M 0.5。

### 1.3 主要设备和仪器

Φ160×320 mm双辊开炼机,广东省湛江机械厂产品;25 t平板硫化机,上海第一橡胶机械有限公司产品;P3555B2型硫化仪,北京环峰机械制造厂产品;D/Max2500VB2HPC型X射线衍射仪,日本理学公司产品;H-800型透射电子显微镜(TEM),英国剑桥公司产品。

### 1.4 试样制备

将生胶与OMMT在开炼机上混炼均匀,加入

**作者简介:**王洪涛(1983—),男,辽宁葫芦岛人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事轮胎和橡胶制品项目技术管理工作。

其他配合剂,通过机械剪切作用使橡胶大分子链插入OMMT片层之间,得到BIIR/OMMT纳米复合材料或EPDM/OMMT纳米复合材料。

采用硫化仪测试混炼胶的硫化曲线(150 °C),根据硫化曲线可以得到不同硫化程度 $[M_i = M_L + (M_H - M_L) \times i\%, i = 10, 20, 30, \dots, 100]$ 对应的硫化时间 $t_i$ 。

混炼胶分别在平板硫化机上进行不同硫化程度硫化,硫化条件为150 °C/15 MPa $\times t_i$ ,胶片尺寸为132 mm $\times$ 112 mm $\times$ 1 mm。硫化时间达到设定的 $t_i$ 时,将硫化胶片及时从模具中取出并迅速放入冷水中冷却,以中止硫化反应。

另外,用冷压法制备未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料和未硫化EPDM/OMMT纳米复合材料胶片。胶片在60 °C/15 MPa的条件下充模30 min后再冷压30 min。

### 1.5 性能测试和分析

采用X衍射仪测试复合材料在0.5~10°衍射角范围内的广角X射线衍射(WAXD)谱,以表征OMMT插层结构,试验条件为:工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描角度 0.5~10°,扫描速度 1 (°)·min<sup>-1</sup>。

采用TEM观察OMMT在橡胶基体中的分散状态,胶片在-100 °C下冷冻,切超薄切试样,测试电压为200 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 橡胶/OMMT纳米复合材料插层结构在硫化过程中的变化

WAXD谱是研究聚合物基粘土纳米复合材料微观结构的一种有效手段。从WAXD谱可以直接分析聚合物分子在粘土片层中间插层的情况。

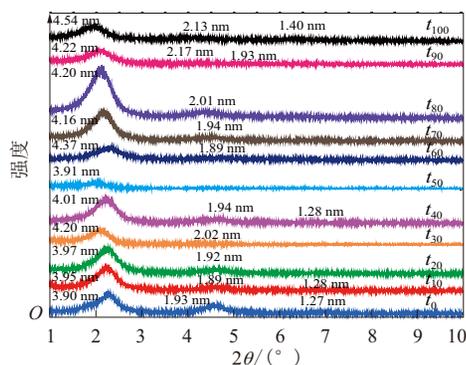
在WAXD谱分析中,粘土层间距通过布拉格公式计算:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

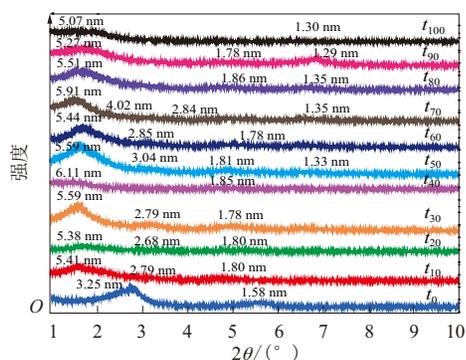
式中, $d$ 为晶层间距; $\theta$ 为入射X射线与相应晶面的夹角; $\lambda$ 为X射线的波长; $n$ 为衍射级数。

不同硫化程度BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的WAXD谱如图1所示。

从图1可以看出:未硫化BIIR/OMMT纳米复



(a) BIIR/OMMT纳米复合材料



(b) EPDM/OMMT纳米复合材料

图1 不同硫化程度BIIR/OMMT纳米复合材料和

EPDM/OMMT纳米复合材料的WAXD谱

合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料WAXD谱中主衍射峰对应的OMMT晶层间距( $d_{001}$ )分别为3.90和3.25 nm,而OMMT的初始层间距为2.36 nm,这表明通过熔体共混工艺制得了插层结构的BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料;不同硫化程度BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的 $d_{001}$ 均明显大于未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的 $d_{001}$ ,这表明在硫化过程中发生了橡胶分子的进一步插层。

从图1还可以看出,随着硫化程度提高,两种纳米复合材料主衍射峰的位置均发生明显变化。过去研究人员一直推测,纳米复合材料的微观结构变化只可能发生在硫化反应初期(体系的门尼粘度较小时)。而本工作试验结果表明,复合材料硫化达到正硫化阶段(硫化时间为 $t_{90}$ )以后,其插层结构依然会随着硫化时间延长而发生明显改变。这是因为在正硫化阶段,虽然绝大多数的橡胶分子链已经化学交联形成三维网络结构,但

胶料的交联密度并不高(一般为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),在两个交联点间有几十甚至数百个重复单元,因而交联点间的橡胶分子链段还保持着较强的活动能力,且硫化高温进一步提高了橡胶分子的活动能力,这使得橡胶/OMMT纳米复合材料的微观结构在硫化反应后期继续发生明显变化成为可能。

从图1(a)可以看出,未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料的WAXD谱中除了 $d_{001}$ 为3.90 nm的主衍射峰外,还有两个强度依次递减的衍射峰,其对应的 $d$ 分别为1.93和1.27 nm,与 $d_{001}$ 近似成倍数关系。根据布拉格定律等相关理论,这两个衍射峰归属为主衍射峰的高级衍射峰。根据式(1),当 $n$ 分别取1,2,3,……时,对应的 $d$ 均应呈整数倍数关系。但是实际上有机粘土的离散性比较高,故其主衍射峰的峰宽比较大,这就导致主衍射峰对应的次级衍射峰会发生一定的偏移,因此两者的 $d$ 值只是近似成倍数关系。

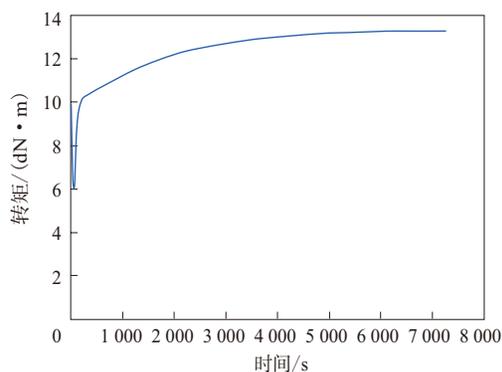
在不同硫化程度的BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的WAXD谱中除了主衍射峰外,也可以观察到其高级衍射峰,这表明虽然插层结构的层间距在硫化历程中发生了较大变化,但插层结构始终保持了较高的有序性。

从图1(b)可以看出:在硫化时间为 $t_{10} \sim t_{100}$ 的EPDM/OMMT纳米复合材料的WAXD谱中,除了在小衍射角的主衍射峰外,在大衍射角还有一些衍射峰,这些衍射峰对应的 $d$ 约为1.3,1.8,2.8,3.0,4.0 nm,与 $d_{001}$ 的倍数偏差较大,因此这些衍射峰不是主衍射峰的高级衍射峰,而应归属为其他的插层结构;1.8 nm明显小于OMMT的初始层间距(2.36 nm),1.3 nm和纯钠基蒙脱土的层间距相近,这说明在EPDM/OMMT纳米复合材料硫化过程中发生了插层结构的塌陷,甚至生成了无机粘土。

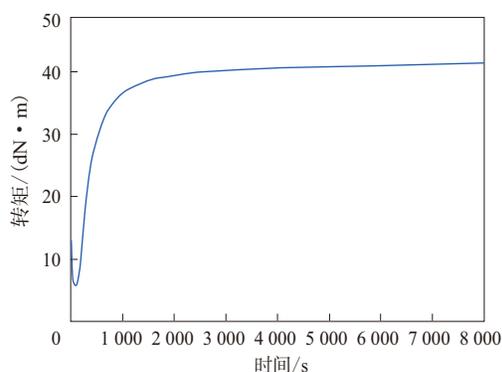
## 2.2 橡胶极性对橡胶/OMMT纳米复合材料插层结构的影响

BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的硫化曲线如图2所示。

从图2可以看出,BIIR/OMMT纳米复合材料和EPDM/OMMT纳米复合材料的 $M_L$ 相近,均为6 dN·m左右,因此门尼粘度对于未硫化复合材料



(a) BIIR/OMMT纳米复合材料



(b) EPDM/OMMT纳米复合材料

图2 BIIR/OMMT和EPDM/OMMT纳米复合材料的硫化曲线(150 °C)

中插层结构的影响可以忽略,造成二者插层结构不同的主要因素应归结于橡胶极性。

从图2还可以看出,与BIIR/OMMT纳米复合材料相比,EPDM/OMMT纳米复合材料的硫化速度较快,在正硫化阶段( $t_{90}$ )硫化胶的转矩明显较高,交联密度较大。如果从反应活性角度考虑,硫化EPDM/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距和变化幅度应该小于硫化BIIR/OMMT纳米复合材料,但是试验结果却恰恰相反,这表明相对于交联密度和硫化速度而言,橡胶极性对硫化橡胶/OMMT纳米复合材料插层结构的影响更显著。

从插层动力学和热力学角度可以对造成上述现象和规律的原因作出初步解释。根据聚合物在有机改性粘土中的插层理论<sup>[19-20]</sup>,极性较高的聚合物分子与粘土间的相互作用较强,可抵消的因插层造成的熵减较多,从热力学角度可以形成层间距较大的粘土插层结构。进一步说明聚合物大分子插入粘土层间是聚合物分子与粘土间相互作用的不断破坏与重建的过程,极性橡胶大分子与

有机改性粘土间的相互作用较强并难以被破坏,从动力学角度看该插层的能垒较高,在橡胶与有机粘土的熔体共混插层过程中较强的机械剪切力可以破坏上述能垒,帮助插层过程进行,因而通过熔体共混工艺所形成的BIIR/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距应比EPDM/OMMT纳米复合材料大,这主要是由热力学因素决定的。但是在硫化过程中,橡胶熔体基本处于静态,缺乏克服能垒的强剪切力,在进一步插层过程中动力学因素起更大的作用。非极性的EPDM分子与OMMT间的作用力较弱,因此破坏原始插层结构形成新插层结构需要克服的能垒较小;极性的BIIR分子与OMMT间的作用力很强,破坏原始插层结构形成新插层结构需要克服的能垒较大,这导致硫化EPDM/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距比硫化BIIR/OMMT纳米复合材料大。此外,BIIR分子中甲基的体积及含量大,也可能造成橡胶分子链难以插入OMMT片层之间,而基团(如甲基)对插层过程的影响有待进一步考察。

### 2.3 BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT分散状态在硫化过程中的变化

TEM的分辨率可以满足纳米材料的测试要

求,因此TEM分析可作为表征聚合物基体中纳米粘土的形貌和分散情况以及测量其分散粒径的有效手段。

本工作选取硫化时间为0,  $t_{10}$ ,  $t_{50}$ ,  $t_{100}$ 的4个代表性硫化阶段的BIIR/OMMT纳米复合材料的TEM照片(如图3所示),研究整个硫化过程中OMMT在橡胶基体中的空间分散状态的变化趋势。TEM照片中白亮区为橡胶基体,黑色细线为OMMT晶层。

从图3可以看出:未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT在橡胶基体中的分散比较均匀,OMMT团聚体含量较小,尺寸小,厚度在200 nm左右,长度小于500 nm;硫化时间为 $t_{10}$ 的BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT团聚体显著增加;随着硫化时间延长和硫化程度提高,BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT团聚体含量及体积持续增大,OMMT在橡胶基体中的分散性能下降,硫化时间为 $t_{50}$ 和 $t_{100}$ 的BIIR/OMMT纳米复合材料中局部出现了微米级的OMMT团聚体。

结合分析TEM照片和WAXD谱可以看出,尽管硫化BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT层间距大于未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料,但是硫化复

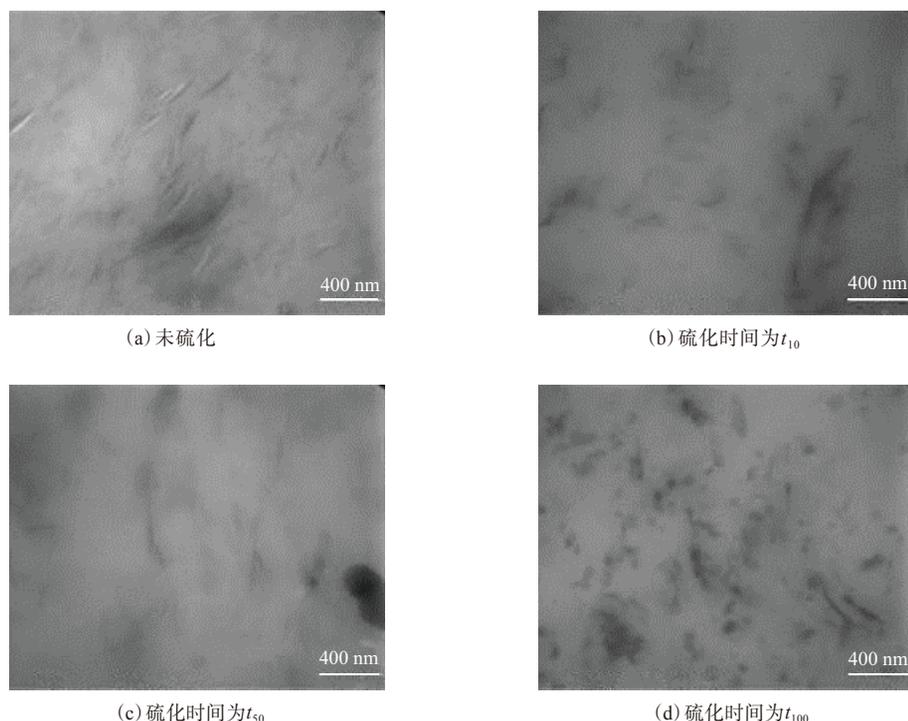


图3 不同硫化程度BIIR/OMMT纳米复合材料的TEM照片(放大50 000倍)

合材料中OMMT在BIIR基体中的分散状态明显不如未硫化复合材料。这表明OMMT层间距大并不一定代表OMMT在橡胶基体中的分散性能好。

### 3 结论

(1) 橡胶/OMMT纳米复合材料的插层结构在整个硫化过程中不断变化,且达到正硫化阶段以后,插层结构仍会随着硫化反应时间延长而发生明显改变。

(2) 未硫化BIIR/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距大于未硫化EPDM/OMMT纳米复合材料,但是硫化EPDM/OMMT纳米复合材料的插层结构层间距大于硫化BIIR/OMMT纳米复合材料,变化幅度相对较大。

(3) 随着硫化程度提高,BIIR/OMMT纳米复合材料中OMMT的分散性能逐渐降低。

本工作研究结果表明,采用目前常规硫化工艺制备的橡胶/粘土纳米复合材料中粘土的分散状态并不是最佳的,而是在硫化过程中的某个阶段粘土在橡胶基体中的分散状态好,这为未来制备具有良好分散性能的纳米复合材料提供了新的

思路。

### 参考文献:

- [1] Varghese S, Karger-Kocsis J. Melt-compounded Natural Rubber Nanocomposites with Pristine and Organophilic Layered Silicates of Natural and Synthetic Origin[J]. Journal of Applied Polymer Science: 2004, 91 (2): 813-819.
- [2] Zhang H, Zhang Y, Peng Z, et al. Influence of Clay Modification on the Structure and Mechanical Properties of EPDM/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2004, 23 (2): 217-223.
- [3] Gatos K G, Sawanis N S, Apostolov A A, et al. Nanocomposite Formation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) /Organomontmorillonite as a Function of the Intercalant Type[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289 (12): 1079-1086.
- [4] Schön F, Thomann R, Grönski W. Shear Controlled Morphology of Rubber/Organoclay Nanocomposites and Dynamic Mechanical Analysis[J]. Macromolecular Symposia, 2002, 189 (1): 105-110.
- [5] Gatos K G, Thomann R, Karger-Kocsis J. Characteristics of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber/Organoclay Nanocomposites Resulting from Different Processing Conditions and Formulations[J]. Polymer International, 2004, 53 (8): 1191-1197.
- [6] 王胜杰, 李强, 漆宗能. 硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能[J]. 高分子学报, 1998, 1 (2): 149-153.

收稿日期: 2017-06-01

## Microstructure Change of Intercalated Rubber/Organic Montmorillonite Nanocomposites in Cross linking Process

WANG Hongtao

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** Brominated butyl rubber (BIIR) /organic montmorillonite (OMMT) nanocomposite and ethylene propylene diene monomer (EPDM) /OMMT nanocomposite were prepared by melt intercalation method, and the microstructure change of the nanocomposites and the change of OMMT dispersion state during the vulcanization process were investigated by using X-ray diffraction and transmission electron microscope. The results showed that the intercalation structure of rubber/OMMT nanocomposite changed constantly in the vulcanization process, even after the optimum cure stage. The interlayer spacing of the intercalated structure of unvulcanized BIIR/OMMT nanocomposite was larger than that of unvulcanized EPDM/OMMT nanocomposite. The interlayer spacing of the intercalated structure of vulcanized EPDM/OMMT nanocomposite was larger than that of vulcanized BIIR/OMMT nanocomposite. With the increase of vulcanization degree, the dispersion of OMMT in BIIR/OMMT nanocomposite deteriorated gradually.

**Key words:** intercalation; nanocomposites; montmorillonite; brominated butyl rubber; ethylene propylene diene monomer; vulcanization; dispersion property