

溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的 制备和性能研究

李培耀¹, 宋国君¹, 杨晓宇¹, 王立¹, 谷正², 杨淑静¹

(1. 青岛大学高分子材料研究所, 山东 青岛 266071;

2. 兰州大学化学与化工学院功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 用机械共混法制备了剥离型溴化丁基橡胶/有机蒙脱土(BIIR/OMMT)纳米复合材料。OMMT可使溴化丁基橡胶的正硫化时间缩短, 却不影响焦烧安全性, 达到了节能降耗的目的。OMMT的加入还可使耐溶剂性能和耐热性能显著提高, 其含量仅为3.0 phr时, 拉伸强度和撕裂强度分别提高了90.8%和81.4%。

关键词: 溴化丁基橡胶(BIIR); 有机蒙脱土(OMMT); 纳米复合材料; 剥离型; 机械共混法

中图分类号: TQ336.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0059-03

Preparation and properties of bromobutyl rubber/organophilic montmorillonite nanocomposites

LI Pei-yao¹, SONG Guo-jun¹, YANG Xiao-yu¹, WANG Li¹, GU Zheng², YANG Shu-jing¹

(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The exfoliated bromobutyl rubber/organophilic montmorillonite (BIIR/OMMT) nanocomposites are successfully prepared by mechanical blending. The results show that the addition of OMMT makes the optimum time (T_{90}) reduce but does not affect the scorch time, which indicates the efficiency of vulcanization is improved and energy consumption is reduced in the actual production process. The addition of OMMT also improves the solvent resistance and thermal stability of the composites significantly. The tensile strength and tear strength of nanocomposite with only 3 phr of OMMT are improved by 90.8% and 81.4% compared with the pure BIIR, respectively.

Key words: bromobutyl rubber (BIIR); organophilic montmorillonite (OMMT); nanocomposite; exfoliation; mechanical blending

溴化丁基橡胶(BIIR)以优异的气密性、黏合性和抗老化性及硫化速度快等优点,在轿车无内胎轮胎气密层中得以广泛应用^[1]。在传统橡胶工业中,普通填料炭黑引起的加工污染性比较大,难以保持清洁,损害人体健康;吃入时间长,混炼耗能大等,因此,研究与开发绿色工业产品必将成为未来的发展趋势。由于蒙脱土有其特殊的层状结构,在与聚合物复合时,聚合物分子链可以插入到层状硅酸盐的无机片层间,使片层间距增大,甚至发生解离。解离后的层状有机蒙脱土以纳米尺度分散在聚合物基体中,具有各种优异的性能,如力学性能、热性能、阻隔性能和光性能等,因此聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料成为材料学科的研究热点之一^[2-4]。笔者选用自制的有机蒙脱土(OMMT),利用机械共混法制备了溴化丁基橡胶/有机蒙脱土(BIIR/OMMT)纳米复合材料,讨论了BIIR/OMMT纳米复合材料的硫化特性、力学性能、耐溶剂性能和耐热性能等随OMMT

含量的变化趋势,为今后OMMT的工业化应用、降低成本、节能减排奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

BIIR, BBK232/239, 俄罗斯; OMMT, 青岛大学高分子材料研究所; 其他配合剂均为市售。日本理学D/max-RB型X射线衍射仪(XRD), 采用CuK α 靶; 日立公司H-800型透射电子显微镜(TEM); 上海德杰仪器设备有限公司MDR2000型无转子型硫化仪; 瑞士METTLER-TOLEDO公司TGA/STDA851°型热重分析仪; 上海轻工机械股份有限公司SK-160B型开放式塑炼机; 上海德杰机械设备有限公司DXLL-50000型万能电子拉力试验机。

1.2 样品的制备

将溴化丁基橡胶用小辊距、冷辊塑炼一段时间, 薄通数次, 然后加入OMMT, 依次加入各种小料并混

收稿日期: 2010-05-21

基金项目: 青岛市科技计划基础研究项目(09-1-3-29-jch)

作者简介: 李培耀(1977-), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究领域为纳米复合材料、聚合物多相优化微复合材料、聚合物改性等方面, 通讯联系人, 0532-85950691, polymerpy@163.com; 宋国君(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料及其复合材料、多相聚合物材料的研究。

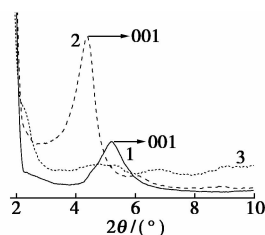
炼均匀。下片,停放数小时后,测试硫化特性,在平板硫化机上进行硫化。硫化配方:氧化锌 3.0 g、硬脂酸 1.0 g、OMMT 变量、硫磺 1.0 g、促进剂 DM 1.0 g 和 TT 0.5 g,硫化条件为 $165^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa} \times T_{90}$ 。

1.3 分析与测试

按 ISO 6502—1999 测试硫化特性;参照 GB 7763—1987 测试耐溶剂性能;参照 GB/T 528—1998 测试力学性能;用 XRD 测定蒙脱土的层间距;用 TEM 观察亚微观形态;用热重分析仪测试热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 BIIR/OMMT 纳米复合材料的亚微观结构分析



1—MMT;2—OMMT;3—BIIR/OMMT

图 1 天然蒙脱土、有机蒙脱土及 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 对比图(3.0 phr)

图 1 为天然蒙脱土(MMT)、OMMT、BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图谱分析。由图 1 可知,MMT 在 $2\theta = 5.66^{\circ}$ 处出现 001 衍射峰,对应的层间距 $d_{001} = 1.57\text{ nm}$,而 OMMT 的晶体结构中显示衍射角向小角方向移动,在 001 晶面的特征峰对应的层间距增加到 2.03 nm,层间距明显增大的原因是由于有机改性剂插层进入 MMT 层间,撑开了层间距,与橡胶复合时有利于橡胶分子插层进入蒙脱土层间。而 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图谱

显示其 001 特征峰基本消失,蒙脱土片层几乎完全剥离。这是由于蒙脱土的改性剂分子链与溴化丁基橡胶的分子链极性相近,相容性较好,在经过机械共混后,使蒙脱土的片层剥离。

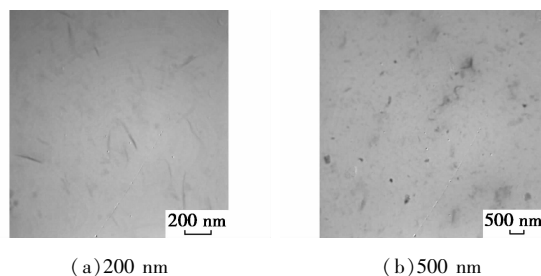


图 2 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 TEM 照片

图 2 为有机蒙脱土与溴化丁基橡胶机械共混后所制得的纳米复合材料的 TEM 照片,其中灰色区域是溴化丁基橡胶基体,黑色线状细丝代表有机蒙脱土片层,由图 2 可以看出,有机蒙脱土片层和橡胶基体之间,界面模糊,没有明显的相分离现象,说明有机改性后的蒙脱土与橡胶有良好的相容性,蒙脱土片层以细丝状均匀地分散在橡胶基体中,综合 XRD 测试结果,可以确认制备出了分散均匀的剥离型溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料。

2.2 BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化特性

表 1 是不同 OMMT 含量的 BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化曲线和硫化特性。由表 1 数据可知,含有 OMMT 的纳米复合材料与纯 BIIR 胶料相比,随着 OMMT 含量的增加,焦烧时间和正硫化时间(T_{90})都呈降低趋势,最大扭矩却随 OMMT 含量的增加而增加,说明加入 OMMT 后,BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化速度和硫化程度都有所提高。分析认为,OMMT 对 BIIR 的硫化促进作用主要来自改性剂所含的有机物,它可以提高硫磺的反应活性^[5]。硫化胶的交联密度与硫化仪测到的最大扭矩成正比

(上接第 58 页)

[6] 张大鹏,张卫新,杨则恒. 硫化铜纳米盒子的制备及其催化应用[J]. 现代化工,2007,27(2):306-309.
 [7] Cao H L, Qian X F, Wang C, et al. High symmetric 18-facet polyhedron nanocrystals of Cu_7S_4 with a hollow nanocage[J]. J Am Chem Soc,2005,127(46):16024-16025.
 [8] Capece F M, Dicastro V, Furlani C, et al. "Copper chromite" catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1982, 27(2): 119-128.
 [9] Haber J, Machej T, Ungier L, et al. ESCA studies of copper oxides and copper molybdates[J]. J Solid State Chem, 1978, 25(3): 207-218.

[10] McIntyre N S, Sunder S, Shoesmith D W, et al. Chemical information from XPS: Applications to the analysis of electrode surfaces[J]. J Vac Sci Technol, 1981, 18(3): 714-721.
 [11] Wagner C D. Chemical shifts of auger lines, and the auger parameter[J]. Faraday Discuss Chem Soc, 1975, 60: 291-300.
 [12] Nefedov V I, Salyn Y V, Solozhenkin P M, et al. X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals[J]. Surface and Interface Analysis, 1980, 2(5): 170-172.
 [13] Dubinko V I, Klepikov V F. The influence of non-equilibrium fluctuations on radiation damage and recovery of metals under irradiation[J]. J Nucl Mater, 2007, 362(2/3): 146-151.
 [14] Cao H L, Qian X F, Zai J T, et al. Conversion of Cu_2O nanocrystals into hollow Cu_{2-x}Se nanocages with the preservation of morphologies[J]. Chem Commun, 2006(43): 4548-4550. ■

表1 不同 OMMT 含量的纳米复合材料的硫化特性和力学性能

项目	BIIR/OMMT 纳米复合材料				
	0	1.0 phr	3.0 phr	5 phr	7 phr
焦烧时间/min	2.39	2.14	2.17	2.05	2.16
硫化速度/ min^{-1}	5.04	6.89	6.44	7.54	6.98
T_{90} /min	21.32	17.55	16.35	14.48	16.15
最大扭矩/NM	0.316	0.346	0.375	0.381	0.408
邵 A 硬度	28	29	31	33	35
400% 定伸强度/MPa	0.79	0.98	1.20	1.28	1.30
拉伸强度/MPa	7.92	13.36	15.11	15.56	14.70
断裂伸长率/%	831.48	856.82	853.65	886.51	855.20
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	13.46	18.95	24.41	23.97	22.63
永久形变/%	7.5	8.0	8.5	9.0	10.0

注:phr 表示对每 100 份(以质量计)橡胶(或树脂)添加的份数。

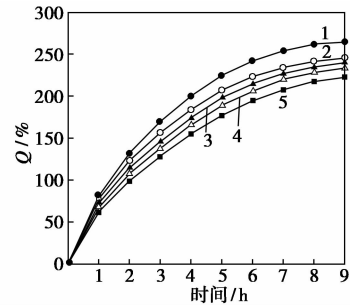
相关,因此随着 OMMT 含量的增加,纳米复合材料的交联密度有所增加^[6]。对于产品成型可以减少硫化时间,提高生产效率,达到节能的目的。与此同时焦烧时间却变化不大,具有很好的焦烧安全性。

2.3 BIIR/OMMT 纳米复合材料的力学性能

从表 1 可以看出,加入 OMMT 后,复合材料的硬度比纯胶体系有所提高,随着 OMMT 含量的增加,材料的拉伸强度和撕裂强度明显提高,当 OMMT 含量为 3.0 phr 时,拉伸强度和撕裂强度为 15.11 MPa 和 24.41 kN/m,分别比纯胶体系提高了 90.8% 和 81.4%,充分显示出了纳米复合材料的低含量高补强的优点。当 OMMT 含量高于 3.0 phr 时,拉伸强度和撕裂强度提高幅度很小,甚至开始下降,这可能是由于 OMMT 含量较高时,蒙脱土分散均匀度开始下降,聚集体数目增多所致。

2.4 BIIR/OMMT 纳米复合材料的耐溶剂性能

图 3 表示不同 OMMT 含量的 BIIR/OMMT 纳米复合材料的溶胀指数变化情况。从图 3 可以看出,在溶剂渗透过程中纯 BIIR 溶胀指数的变化非常明显,各材料的整体变化趋势基本相同,起初的几小时,随着渗透时间的延长,吸收溶剂的质量变化率迅速增加,在随后的几小时,质量增加率逐渐趋向缓慢,最终基本达到平衡。添加了 OMMT 之后,随 OMMT 含量的增加,复合材料的溶胀指数随时间的增加幅度都明显降低,说明 BIIR/OMMT 纳米复合材料的常温耐溶剂性能明显提高。分析认为,由于蒙脱土特有的片层结构具有优异的阻隔性能,在 BIIR/OMMT 纳米复合材料中,OMMT 分子会与橡胶大

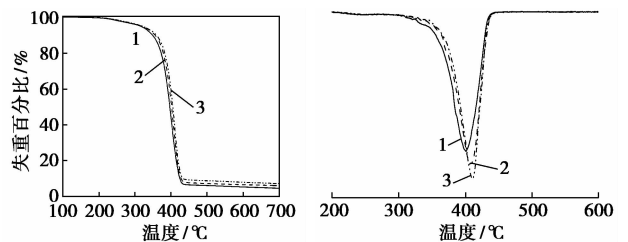


1—纯 BIIR;2—BIIR/OMMT(1 phr);3—BIIR/OMMT(3 phr);
4—BIIR/OMMT(5 phr);5—BIIR/OMMT(7 phr)

图 3 不同 OMMT 含量的 BIIR/OMMT 纳米复合材料吸收溶剂的质量变化率图

分子相结合,橡胶分子也可以插层进入蒙脱土的片层结构,这样在复合材料内部形成了空间网状交联结构,可以很好地阻隔溶剂分子向橡胶内部扩散,延缓了溶剂分子向橡胶基体的迁移速度,使得纳米复合材料的耐溶剂性能增加^[7]。

2.5 BIIR/OMMT 纳米复合材料的热失重(TGA)对比分析



(a) TGA 曲线

(b) 微分图

1—BIIR;2—BIIR/OMMT(3 phr);3—BIIR/OMMT(5 phr)

图 4 不同 OMMT 含量的 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 TGA 曲线及其微分图

图 4 为纯 BIIR 和含有 3 份、5 份 OMMT 的 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 TGA 曲线及其微分图。从图 4 可以看出,在 300°C 以下 OMMT 的加入对纳米复合材料的热分解反应影响较小。当高于 300°C 时,加入 OMMT 的体系其热失重温度明显高于未加 OMMT 的纯胶体系。从溴化丁基橡胶及其复合材料的热失重微分曲线可以看出,BIIR/OMMT 纳米复合材料的最大分解速率温度明显高于纯胶体系,当 OMMT 含量为 3 份时,最快失重温度由 401.3°C 提高到 409.5°C,提高了 8°C 左右。分析认为,在高温条件下,材料发生分解反应,位于燃烧表面的 OMMT 片层结构可以阻隔内部因为聚合物分子链分解而产生的可燃性小分子向表面迁移;同时由于 OMMT 的

(下转第 63 页)

90 ~ 100℃ 馏分,此馏分用甲醇在 10℃ 以下重结晶即得纯品。

1.4 ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮的合成^[9]

在装有磁力搅拌子、回流冷凝管、滴定漏斗的 100 mL 三口圆底烧瓶中,加入 1.54 g (10 mmol) 对氯苯乙酮和 10 mL 乙醇,在室温下充分搅拌。在搅拌下逐滴滴加溶于 10 mL 乙醇的 3.2 g (10 mmol) 溴素溶液,大约 1 h 完成。滴加完毕,继续搅拌会有 ω,ω -二溴对氯苯乙酮的晶体析出。然后冰浴骤冷,抽滤,固体用体积分数为 50% 的乙醇水溶液洗涤,真空干燥,再用无水乙醇重结晶,得白色针状晶体 2.81 g,收率 90.1%。熔点 106 ~ 108℃。

1.5 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的合成

在装有磁力搅拌子的 50 mL 圆底烧杯中加入 10 mL CH_2Cl_2 、1.56 g (5 mmol) ω,ω -二溴对氯苯乙酮和 2.62 g (10 mmol) 三苯基膦,充分搅拌使三苯基膦溶解。然后放入冰水浴中,使体系温度在 0℃ 左右。在搅拌下缓慢分批加入 1.66 g (5 mmol) 四溴化碳,继续搅拌 20 min,此过程中有白色固体沉淀产生。在室温下进行过滤,固体沉淀用冷石油醚洗涤,收集滤液,减压浓缩,柱层析分离(乙酸乙酯:石油

醚的体积比 = 1:20),室温下得无色 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯液体 2.24 g,收率 94.2%。熔点 14 ~ 16℃。IR (KBr), ν_{max} : 3 025、2 920、1 602、1 503、1 151、825、747、713、610、583、543 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.79 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 7.26 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 6.16 (s, 1H, CHBr_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 144.3, 139.1, 136.8, 129.2, 128.2, 95.2, 42.5。

2 结果与讨论

2.1 四溴化碳加入速度的影响

反应体系中开始加入四溴化碳,反应立刻发生,并放出大量热,伴随有白色沉淀产生。如果加入四溴化碳的速度过快,反应体系温度迅速升高,从而导致副产物生成,溶液变橘黄色。因此,该反应必须严格控制四溴化碳的加入速度。

2.2 反应介质的影响

在加入四溴化碳的速度尽可能慢的条件下,以苯、甲苯和二氯甲烷分别作为反应介质,在四溴化碳加完后 10 min 考察不同溶剂对产品收率的影响,结果见表 1。从表 1 可以看出,以苯和二氯甲烷为溶剂,

(上接第 61 页)

特殊片层结构,且在加工过程中发生取向,它可以延缓外界的气体向内部迁移的速度,同时还可以降低材料分解时生成的可燃性小分子向外部迁移的能力,延缓了复合材料的热分解同时还阻隔了热量向复合材料的传递。此外,在橡胶基体中以纳米尺寸分散的蒙脱土片层对橡胶分子链活动性具有显著的限制作用,使橡胶分子链在受热分解时具有更高的分解温度,表现出良好的耐热性能。

3 结论

通过 XRD 和 TEM 分析复合材料的亚微观形态,确认制备出了分散均匀的剥离型 BIIR/OMMT 纳米复合材料。研究了 BIIR/OMMT 纳米复合材料的力学性能、硫化特性、耐溶剂性能、TGA 等随 OMMT 含量的变化情况,结果表明:OMMT 的加入使正硫化时间明显缩短,焦烧时间变化很小,有很好的安全操作性,蒙脱土起到的硫化促进作用,对提高生产效率和减少能量消耗具有现实意义。当 OMMT 含量为 3.0 phr 时综合性能最佳,拉伸强度和撕裂强度分别提高了 90.8% 和 81.4%,耐溶剂性能和耐热性能提高显著。

参考文献

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的配合加工及应用[J]. 橡胶科技市场, 2009, 6: 10-14.
- [2] Pluta M, Galeski A, Alexandre M, et al. Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86(6): 1497-1506.
- [3] Usuki A, Tugigase A, Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2185-2189.
- [4] Morgan A B, Jeffrey W G. Characterization of polymer layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study[J]. J Appl Polym, 2002, 87(8): 1329-1338.
- [5] Kim M S, Kim D W, Chowdhury S R. Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance[J]. J of Appl Polym Sci, 2006, 102(7): 2062-2066.
- [6] Dsa A, Costa F R, Wagenknecht U, et al. Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic medication of nanoclay on the vulcanizate properties[J]. Eur Polym J, 2008, 44(11): 3456-3465.
- [7] 李培耀, 宋国君, 孙良栋, 等. 机械共混法制备 NR/SBR/OMMT 纳米复合材料及其性能[J]. 化工进展, 2009, 28(7): 1222-1225. ■