

# 熔体法 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料的结构与性能研究

薛 杨<sup>1</sup>, 王益庆<sup>1,2</sup>, 何少剑<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**采用机械共混法制备有机粘土(OC)/IIR/EPDM 纳米复合材料, 并对其结构和性能进行研究。试验结果表明: 采用机械共混法制备的 OC/IIR/EPDM 复合材料为插层型纳米复合材料; IIR 与 EPDM 具有良好的相容性; 当 OC 用量为 30 份、IIR/EPDM 并用比为 50/50 时, OC/IIR/EPDM 纳米复合材料的气密性能和物理性能较好。

**关键词:** IIR; EPDM; 有机粘土; 纳米复合材料; 气密性能

**中图分类号:** TQ333.4; TQ333.6; TQ330.38<sup>†</sup>3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)01-0005-06

熔体法制备粘土/聚合物纳米复合材料自 20 世纪末首次由 Vaia 等提出以来, 因其不需要任何其它介质、不污染环境、适用面广的优点而受到广泛重视。该方法将粘土与橡胶混合, 实现橡胶大分子插层进入粘土层间, 从而形成纳米复合材料。目前国内外众多学者采用熔体法制备了 NR, NBR, SBR, EPDM 和 IIR 等多种粘土/橡胶纳米复合材料<sup>[1-8]</sup>, 但有关并用胶体系中有有机粘土(OC)的分散和分配问题研究较少。

IIR 因分子链中侧甲基排列密集, 限制了聚合物分子的热运动, 因此透气率低, 具有良好的气密性能, 并且因具有优良的热稳定性, 减震吸能, 耐臭氧、耐候性好, 化学稳定性高等特点被广泛应用于制造内胎和密封制品等<sup>[9]</sup>。但 IIR 加工性能较差, 存在胶料收缩大、滞后生热大和充油后易粘辊等问题, 并且老化时分子链倾向于断裂导致使用后期胶料发粘。而 EPDM 则具有卓越的耐臭氧性能、优异的耐热和耐候、耐过热水和耐蒸气等性能, 国外从 20 世纪 70 年代起开始研究在 IIR 胶料中添加 EPDM 来改善其加工和老化性能。在 IIR 中添加 EPDM 可改善 IIR 胶料的加工性能, 并使并用胶在老化过程中发生交联反应, 克服

全 IIR 老化发粘的缺点, 同时可降低成本, 但理论上加入 EPDM 的最大弊端是降低了并用胶的气密性能<sup>[10-11]</sup>。

近年来随着对纳米复合材料研究开发的不断深入, 发现具有片层结构的 OC 有优异的气体阻隔性能, 通过加入 OC 进行改性, 可改善并用胶的气密性能<sup>[12-15]</sup>。因此本工作选用 IIR 与 EPDM 并用, 同时采用机械共混法加入 OC 制备 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料, 并对其结构和性能进行研究, 以期得到一种气密性能好且成本较低的新型纳米复合材料。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

IIR, 牌号 Polysar 301, 门尼粘度[ML(1+8) 125 °C]为 45~56, 不饱和度为 1.8, 德国朗盛公司产品; EPDM, 牌号 J-4045, 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]为 38~52, 乙烯质量分数为 53%~59%, 碘值为 22, 中国石油吉林石化公司产品; OC, 双十八烷基二甲基氯化铵改性, 牌号 I.44P, 美国 Nanocor 公司产品。

### 1.2 试验配方

IIR/EPDM 100, OC 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.25, 促进剂 M 0.5, 促进剂 TMTD 1.5。

**作者简介:**薛杨(1985-), 女, 山东临沂人, 硕士, 现在中国科学院过程工程研究所工作。

\* 通信联系人

### 1.3 试样制备

分别采用以下3种方法进行混炼。

(1)利用两辊开炼机将OC加入EPDM中,混炼均匀后再与塑炼好的IIR混炼,然后依次加入其余配合剂混炼均匀。

(2)利用两辊开炼机将分别塑炼好的IIR与EPDM混炼均匀后再加入OC混炼,然后依次加入其余配合剂混炼均匀。

(3)利用两辊开炼机将OC加入IIR中,混炼均匀后再与塑炼好的EPDM混炼,然后依次加入其余配合剂混炼均匀。

混炼胶停放2 h后,采用LH-2型硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测定试样的硫化特性,然后采用XQLB-350×350型平板硫化机(上海橡胶机械厂产品)进行硫化,硫化条件为160℃/15 MPa× $t_{90}$ 。

### 1.4 测试分析

#### 1.4.1 透射电子显微镜(TEM)分析

样品冷冻切片,用四氧化钨染色或不染,采用H-800-1型TEM(日本日立公司产品)进行TEM分析。测试条件为:加速电压 200 kV。

#### 1.4.2 X射线衍射(XRD)分析

裁切平片状样品嵌入铝框,采用D/Max-III C型XRD仪(日本理学公司产品)进行XRD分析。测试条件为:铜靶射线源,工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描速率 1 (°)·min<sup>-1</sup>,扫描角度范围 0.5°~10°。

#### 1.4.3 动态力学分析仪(DMA)分析

制备试样尺寸为15 mm×6 mm×2 mm,采用DMTA-V型DMA(美国Rheometrics Scientific公司产品)进行动态力学性能分析。测试条件为:频率 10 Hz,应变 0.1%,升温速率 2℃·min<sup>-1</sup>,温度范围 -150~+100℃。

#### 1.4.4 气密性能

裁切8 mm直径圆片,采用自制恒压气相色谱检测法气密性测试仪,测试样片为圆形薄片。测试条件为:气体 氮气,压力 0.57 MPa,温度 40℃。

#### 1.4.5 物理性能

依照ASTM D 412标准,采用CMT4104型万能材料试验机(深圳市新三思材料检测有限公

司产品)进行物理性能测试。拉伸试验采用6.02 mm宽裁刀制取哑铃形样条,拉伸速率为500 mm·min<sup>-1</sup>。

其它物理性能均按相应的ASTM标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

#### 2.1.1 TEM分析

几种纳米复合材料的TEM照片如图1所示。图中白亮部分为橡胶基体,黑色线条状物为OC的片层结构。从图1可以看出,OC片层以200~300 nm的长度均匀地分散在几种橡胶基体中,片层聚集体的厚度均小于100 nm,说明通过机械共混制备的是纳米级复合材料。

经过比较发现,方法1混炼的OC/IIR/EPDM纳米复合材料的分散最好,方法3混炼的OC/IIR/EPDM纳米复合材料次之,方法2混炼的OC/IIR/EPDM纳米复合材料和OC/EPDM纳米复合材料居中,而OC/IIR纳米复合材料最差。

为了观察OC在IIR/EPDM并用胶相中的分散和分配情况,采用四氧化钨对分散最好的方法1混炼的OC/IIR/EPDM纳米复合材料进行染色,根据所选用的EPDM 4045的不饱和度及易被氧化能力高于IIR PB301,判断暗相为EPDM,明相为IIR,如图1(f)所示。对比图1(a)和(f)可以看出,大部分OC片层分布在暗相中,暗相比比例远大于明相。据此判断EPDM已经形成了很好的分散,相畴大小在几百纳米。根据初混两相比比例与TEM视野中观察到的两相比比例差异,认为EPDM可能形成了片状的分散结构,染色后对IIR相产生了一定的遮盖,使表观上产生在TEM视野中EPDM占较大比例的假象。

#### 2.1.2 XRD分析

OC及其纳米复合材料的XRD谱如图2所示。从图2可以看出,与OC原土相比,纳米复合材料的 $d_{001}$ 衍射峰向小衍射角方向移动,纳米复合材料中OC层间距从2.61 nm增至3.58 nm,这是由于橡胶大分子链进入OC片层间,从而使OC片层层间距显著增大,表明形成的是插

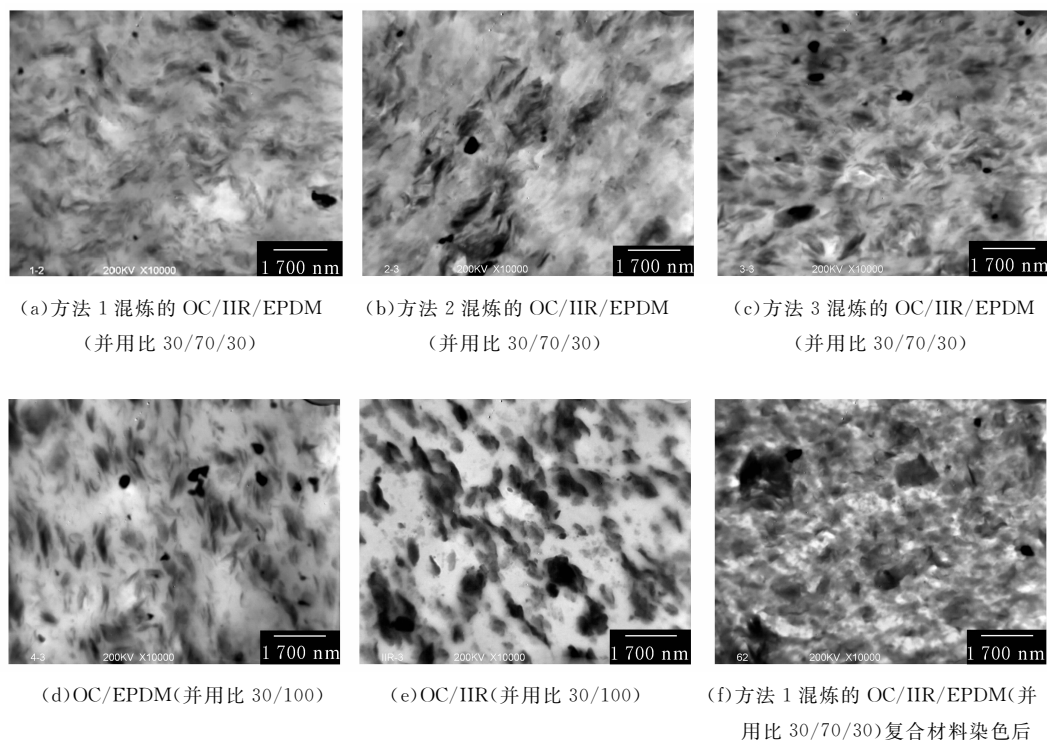
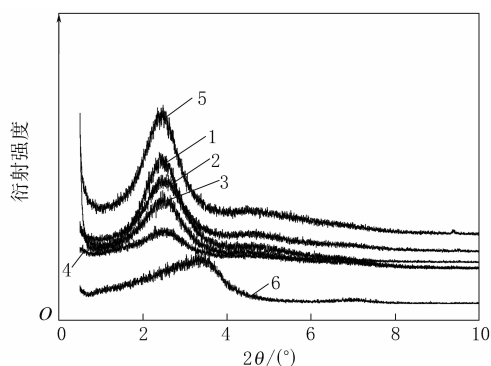


图 1 几种纳米复合材料的 TEM 照片(放大 1 万倍)



1—方法 1 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);2—方法 2 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);3—方法 3 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);4—OC/EPDM(并用比 30/100);5—OC/IIR(并用比 30/100);6—OC 原土。

图 2 OC 及其纳米复合材料的 XRD 谱

层型纳米复合材料。从图 1 可以看到 OC 在橡胶基体中的分散并不是规整插层结构,而是通过机械剪切形成了较小的聚集体,而聚集体是由具有插层结构的 OC 组成,因此人们可以通过形成衍射峰的高度判断材料中该插层结构的多少,这种插层结构残余越少,说明 OC 在纳米复合材料中的分散基本单元厚度越小。据此可以判断,OC/IIR 纳米复合材料和方法 1 混炼的 OC/IIR/EP-

DM 纳米复合材料的分散基本单元厚度最大,方法 2 和 3 混炼的 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料次之,OC/EPDM 纳米复合材料最小。

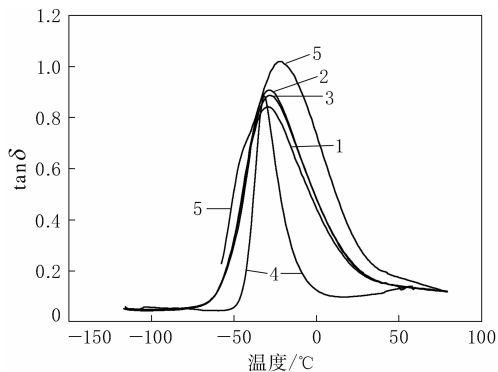
与 TEM 观察结果相结合,可以推断,在方法 1 混炼的 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料中,OC 先在少量的 EPDM 中分散,相当于 100 份 EPDM 与 100 份 OC 混合,由于 OC 的份数较大,插层结构分散效果较差,随着后期 IIR 对预混 OC/EPDM 整体分散,聚集体被打散形成了尺寸较小的紧密聚集体,类似于分散基本单元,这种聚集体由于包覆了 EPDM,硫化过程中的聚集现象会大幅度减少,因此在 TEM 观察中表现为分散最好。而在方法 2 混炼的 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料中,IIR/EPDM 并用胶的粘度比纯 IIR 大,也形成较大的基本分散单元,但解离的 OC 结构分散在各自相中,在硫化过程中聚集受限,形成一定的聚集体结构,在 TEM 观察中表现为分散良好。在方法 3 混炼的 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料中,OC 先在 IIR 中分散,相当于 100 份 IIR 与 43 份 OC 混合,由于 OC 的份数适中,相对于 OC(30 份)/IIR 体系,提高了基体粘度,改善了体系的插层结构分散效果,形成了较大的分散基本单元,并

且随着后期 EPDM 的加入,聚集体被部分打散,后期形成聚集,在 TEM 观察中综合表现为比 OC/IIR 纳米复合材料分散好。在 OC/EPDM 纳米复合材料中,EPDM 混炼时粘度较高,OC 获得了很好的解离,分散基本单元最小,而 IIR/EPDM 并用胶次之,但解离的 OC 结构又会在硫化过程中聚集,形成较大的聚集体,在 TEM 观察中表现为比 OC/EPDM 纳米复合材料分散差。在 OC/IIR 纳米复合材料中,混炼过程中 IIR 粘度较小,剪切力小,形成的分散基本单元也最大,又由于其为均相体系,后期硫化过程中 OC 会明显聚集,因此分散也最差。

## 2.2 DMA 分析

并用胶的相容性对复合材料的结构产生很大影响,因此其加工性能和物理性能与这两种橡胶的相容性相关<sup>[16]</sup>。两种橡胶相容性越好,二者的混合程度越高,致使两种橡胶的大分子产生良好的相互扩散作用,形成分散均匀的微观多相结构,从而影响复合材料的性能<sup>[17]</sup>。

几种纳米复合材料的 DMA 曲线见图 3。从图 3 可以看出,纳米复合材料的内耗峰曲线为一个峰,并且并用胶纳米复合材料的玻璃化转变温度介于两种单胶复合材料之间,这表明两种橡胶并用具有良好的相容性<sup>[18]</sup>。这也诠释了图 1(f)中 EPDM 良好地分散于 IIR 基体中的原因。



1—方法 1 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);2—方法 2 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);3—方法 3 混炼的 OC/IIR/EPDM(并用比 30/70/30);4—OC/EPDM(并用比 30/100);5—OC/IIR(并用比 30/100)。

图 3 几种纳米复合材料的 DMA 曲线

## 2.3 气密性能

IIR/EPDM 并用比对 IIR/EPDM 并用胶透

气率的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,由于 IIR 的透气率远小于 EPDM,随着 IIR 用量的增大,IIR/EPDM 并用胶的透气率迅速下降直到 IIR 占较大比例,足够形成连续相,透气率下降趋势减缓。而采用方法 1 混炼后,随着 IIR 用量的增大,OC/IIR/EPDM 纳米复合材料的透气率迅速下降,当 IIR/EPDM 并用比超过 50/50 时,透气率下降趋势已经平缓。这种现象表明 OC 加入 EPDM 中,EPDM 的粘度增大,使其更有利于形成分散相,同时由于 OC 的吸附和限制作用,大部分 EPDM 分散在 OC 周围,与 OC 一起形成了片状的分散相畴,在图 1(f)中表现为暗相为分散相,明相为连续相,但暗相在视野中的比例远大于明相。这也意味着在保证 IIR 形成连续相、保留较好气密性能的前提下,可以并用更多的 EPDM,以降低成本,改善加工性能。从图 4 还可以看出,IIR/EPDM 并用比为 50/50 时,纳米复合材料的透气率与不加 OC 的并用比为 70/30 的 IIR/EPDM 并用胶(气密橡胶制品经常使用的配比)基本相同,这表明在应用 OC 时 IIR/EPDM 并用比为 50/50 时气密性能已基本符合一般气密橡胶制品生产的要求。

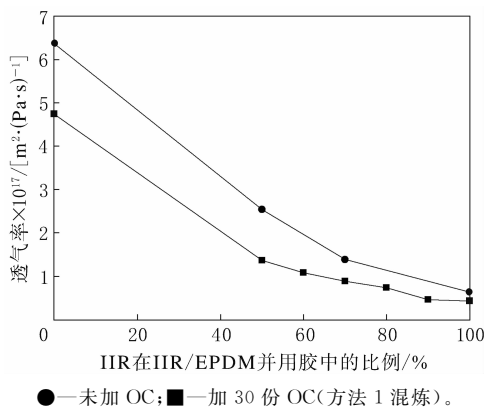


图 4 IIR/EPDM 并用比对 IIR/EPDM 并用胶透气率的影响

## 2.4 物理性能

IIR/EPDM 并用比对 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,当 OC 用量一定时,随着 EPDM 用量的增大,纳米复合材料的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度总体呈增大趋势,拉伸强度突然增大再减小,与纯 EPDM 性

表 1 IIR/EPDM 并用比对 OC/IIR/EPDM 纳米复合材料物理性能的影响

| 项 目                        | IIR/EPDM 并用比 |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 100/0        | 90/10 | 80/20 | 70/30 | 60/40 | 50/50 | 0/100 |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 57           | 62    | 61    | 62    | 66    | 67    | 69    |
| 100%定伸应力/MPa               | 1.0          | 1.2   | 1.3   | 1.4   | 1.5   | 1.6   | 1.5   |
| 300%定伸应力/MPa               | 1.8          | 2.0   | 2.0   | 2.1   | 2.2   | 2.3   | 2.1   |
| 拉伸强度/MPa                   | 13.2         | 17.0  | 14.7  | 15.1  | 14.8  | 15.2  | 6.3   |
| 拉断伸长率/%                    | 813          | 850   | 884   | 850   | 848   | 884   | 749   |
| 拉断永久变形/%                   | 56           | 68    | 68    | 68    | 72    | 76    | 80    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 24           | 25    | 25    | 26    | 26    | 28    | 27    |

注:采用方法 1 混炼。

能不对应,这与传统共混的情形有所不同。这再一次肯定了 EPDM 与 OC 一起形成片状分散结构的猜想。由于 EPDM 与 OC 形成了片状分散结构,EPDM 的用量增大,不仅使 EPDM 相的比例增大,而且也使 OC 吸附 EPDM 补强结构的比例增大,因此 OC 补强的特性提高,纳米复合材料的硬度和定伸应力增大,可能直至 EPDM 形成连续相,最终大大超过纯 EPDM 的硬度和定伸应力。而在 EPDM 形成连续相后,由于 OC 的分散后期聚集明显,聚集体较大,虽然拉断伸长率小于并用胶,但由于聚集体结构破坏的不可逆性,导致橡胶基体与 OC 聚集体之间的大量滑移,保留了较大的永久变形,这也符合 TEM 和 XRD 对分散状态的分析结果。

### 3 结论

(1)采用机械共混法制备的 OC/IIR/EPDM 复合材料是插层型纳米复合材料。

(2)IIR 与 EPDM 具有良好的相容性。

(3)采用 OC 加入 EPDM 中再与 IIR 并用,可使 EPDM 与 OC 一起形成片状分散结构,从而提高 EPDM 在 IIR 中的分散性,并有效地阻止 OC 的后期聚集,提高 OC 的补强特性和气体阻隔性能,有利于提高 EPDM 的并用比例,保证 IIR 形成连续相,保持较高的气密性能,获得较好的加工性能和物理性能。

### 参考文献:

[1] 马勇,吴友平,张立群. 熔体法制备有机粘土/橡胶纳米复合材料的结构及性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(4): 256-259.

[2] 张惠峰,王益庆,吴友平,等. 两种橡胶/有机累托石纳米复合材料的结构与性能[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(4): 1-5.

[3] 郑华,张勇,彭宗林,等. 三元乙丙橡胶/黏土纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 226-229.

[4] Felipe Avalos, José Carlos Ortiz, Roberto Zitzumbo, et al. Effect of Montmorillonite Intercalant Structure on the Cure Parameters of Natural Rubber[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(10): 3108-3115.

[5] Varghese S, Karger-Kocsis J, Gatos K G. Melt Compounded Epoxidized Natural Rubber/Layered Silicate Nanocomposites; Structure-Properties Relationships[J]. Polymer, 2003, 44(14): 3977-3983.

[6] Lu Y L, Li Z, Yu Z Z, et al. Microstructure and Properties of Highly Filled Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(14): 2903-2913.

[7] Ma Y, Wu Y P, Zhang L Q, et al. The Role of Rubber Characteristics in Preparing Rubber/Clay Nanocomposites by Melt Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1925-1934.

[8] 梁玉蓉,张惠峰,吴友平,等. 丁基橡胶/有机黏土纳米复合材料的结构和性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(3): 211-215.

[9] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 3.

[10] 何顺雄,罗权焜. IIR/EPDM 共混硫化胶拉伸断裂行为的研究[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(3): 1-5.

[11] 任玉柱,吴友平,田明,等. 并用比对 IIR/EPDM 内胎胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(2): 74-77.

[12] Makoto Kato, Azusa Tsukigase, Hiromitsu Tanaka, et al. Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber-Clay Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(3): 1182-1188.

[13] Lu Y L, Liang Y R, Wu Y P, et al. Effects of Heat and Pressure on Microstructures of Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(1): 27-36.

[14] Liang Y R, Ma J, Lu Y L, et al. Effects of Heat and Pressure on Intercalation Structures of Isobutylene-Isoprene Rubber/Clay Nanocomposites. I. Prepared by Melt Blending[J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2005, 43(19): 2653-2664.

- [15] Bharadwaj R K. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(26):9189-9192.
- [16] Dutta N K, Tripathy D K. Miscibility Studies in Blends of Bromobutyl Rubber and Natural Rubber[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1993, 25(2):158-179.
- [17] 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术——性能、工艺与配方

[M]. 北京:化学工业出版社,1998:2.

- [18] Vladimirov A V, Betchev A C, Vassiliou B A. Dynamic Mechanical and Morphological Studies of Isotactic Polypropylene/fumed Silica Nanocomposites with Enhanced Gas Barrier Properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(15):2935-2944.

收稿日期:2010-07-03

## Structure and Properties of OC/IIR/EPDM Nanocomposites Prepared by Melt Blending

XUE Yang, WANG Yi-qing, HE Shao-jian, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The organic clay(OC)/IIR/EPDM nanocomposites were prepared by mechanical blending methods, and the structure and properties of the nanocomposite were investigated. The results showed that the molecular chains of IIR were intercalated into the OC layers in the nanocomposites. IIR and EPDM were thermodynamically compatible, and the air tightness and physical properties of the nanocomposites were excellent when the addition level of OC was 30 phr and the blending ratio of IIR/EPDM was 50/50.

**Key words:** IIR; EPDM; organic clay; nanocomposite; air tightness

### 横滨公司 ADVAN 系列轮胎增加新规格

中图分类号:TQ336.1;U463.341+.4 文献标志码:D

美国《轮胎商报》(www.tirebusiness.com)

2010年9月20日报道:

横滨轮胎公司 ADVAN 系列超高性能轮胎已新增 6 个规格。

横滨公司声称, Neova AD08 超高性能轮胎(见图 1)新增规格为 245/40R19 94W, 265/35R19 94W 和 275/35R19 96W, 使这款轮胎当前规格达到 35 个, 轮辋直径范围为 381.0~482.6 mm(15~19 英寸)。

Neova AD08 轮胎是为豪华运动型轿车、家用轿车, 包括保时捷、梅赛德斯-奔驰、宝马、雷克萨斯等品牌设计的, 其中 245/40R19 94W 规格将为日产 370Z(前轮)配套; 265/35R19 94W 规格将为保时捷 Boxster/Cayman(后轮)和宝马 M3(后轮)配套; 275/35R19 96W 规格将为日产 370(后轮)配套。

Neova S. 4 轮胎新增规格为 255/50R19



图 1 Neova AD08 超高性能轮胎

107W, 275/45R19 108W 和 275/40R20 106W, 其中 255/50R19 107W 规格将为梅赛德斯-奔驰 ML/RL、讴歌 MDX/ZDX 和路虎揽胜配套; 275/45R19 108W 规格将为讴歌 MDX、大众途锐和保时捷卡宴配套; 275/40R20 106W 将为大众途锐、保时捷卡宴和路虎揽胜配套。

(赵敏摘译 吴秀兰校)