

三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备中硫化体系的比较*

郑 华¹ 张 勇^{1**} 彭宗林¹ 张隐西¹ 林鸿福²

(¹上海交通大学 高分子材料研究所 上海 200240) (²浙江丰虹粘土化工有限公司 浙江 安吉 313300)

摘 要 采用了熔融插层和两种硫化体系硫磺-促进剂和过氧化物体系制备了三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料,并将这两种体系形成的纳米复合材料进行了形态、力学性能和光学性能的比较,同时采用 Flory-Rehner 方程对它们的硫化行为进行了评价.X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、力学性能和光学性能的测试结果表明,由硫磺硫化体系制备的纳米复合材料为不透明和剥离型.其原有的 d_{001} 衍射峰消失,有序层被剥离成 100~200 nm 的片层均匀分散在 EPDM 基体中,其力学性能有了极大的提高;而过氧化物体系制备的纳米复合材料为半透明和插层型.对两种体系的硫化行为的评价结果表明,随着有机蒙脱土加入量的增加,硫磺-促进剂硫化体系的 t_{90} 延长,交联密度减小,最大-最小转矩也变小;而过氧化物硫化体系的相应值却变化不大.

关键词 三元乙丙橡胶,蒙脱土,硫化体系,纳米复合材料

利用层状硅酸盐制备有机/无机纳米复合材料是近年来人们的研究热点^[1,2].与常规的聚合物/无机填料复合材料相比,聚合物/粘土纳米复合材料具有其无可比拟的优点.例如,它们具有明显改善的物理机械性能、热稳定性、气体阻隔性、导电性和光学性能等.除此以外,聚合物/粘土纳米复合材料极易挤出或模压成型,从而简化了生产工艺.同时,由于用很少量的填料即可实现了材料的高强度,这对于保护地球生态资源和环境是极其具有意义的.

聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和三元乙丙橡胶(EPDM)是使用比较广泛的聚烯烃材料.由于在它们的主链结构中,不包含有任何极性基团,因此,早期认为高极性的蒙脱土,虽然经有机化处理,仍难以在聚烯烃基体中实现纳米级分散.Chang^[3]等采用了将有机蒙脱土(OMMT)再处理的方法也只得到了插层型 EPDM/OMMT 纳米复合材料.只有当 Usuki^[4]等在 200℃ 的挤出机中将 EPDM 与 OMMT 熔融挤出,并采用二甲基二硫代氨基甲酸锌作为硫化促进剂时,才成功制备了剥离型 EPDM/OMMT 纳米复合材料.但材料的力学性能由于加工温度的过高并没有达到期望值.本文报道了一种新型的制备方法,所得到的纳米复合材料的物理机械和光学性能有了极大的提高.

1 实验部分

1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶,ND4770R,乙烯含量 70%,第三单体为 ENB(乙叉降冰片烯,5%), $ML_{1+4}^{100^\circ\text{C}}=70$,美国杜邦公司产品;钠基蒙脱土(Na-MMT,阳离子交换容量 110 meq/100 g),浙江丰虹粘土有限公司产品;有机插层剂,双(2-羟乙基)甲基十二烷基氯化铵,荷兰阿克苏诺贝尔公司产品;其余硫化活性剂、硫磺和硫化促进剂均为上海加成化工有限公司产品.其中硫化促进剂一硫代四甲基秋兰姆(TS)和过氧化物硫化剂 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(DBPH)的结构式见图 1.

1.2 有机粘土和 EPDM/OMMT 纳米复合材料的制备

将一定量的钠基蒙脱土分散在蒸馏水中形成稳定的悬浮液,将计量的有机插层剂与一定量的饱和盐酸混合(加入少量纯度为 95% 的酒精作为活化剂),形成均一溶液后,倒入蒙脱土悬浮液中.在高速搅拌机作用下,3~5 h 后出现白色沉淀,将其用去离子水冲洗、过滤、干燥、粉碎即得有机蒙脱土粉末(MMT-C12).

将三元乙丙橡胶与有机蒙脱土(15 phr)在 Haake Rheometer 中共混(混合温度 85℃,转子转速 136 rpm),混炼 5~8 min 后,加入氧化锌 5 phr,硬脂酸 1 phr,硫磺 1.8 phr 和促进剂 TS 1.8 phr 或缓

* 2003-02-10 收稿,2003-04-02 修稿;**通讯联系人

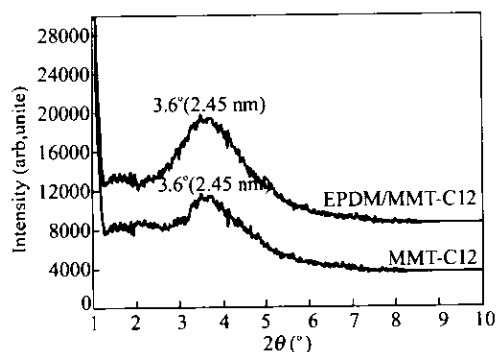


Fig. 3 XRD patterns of MMT-C12 and EPDM/MMT-C12 composite

取料).由图4可以看出,在过氧化物硫化体系中,随着硫化剂 DBPH 的加入,EPDM/OMMT 的层间距有了较大的变化,由 2.45 nm 变为 3.20 nm,表明 DBPH 分子链插层进入了有机蒙脱土层间,形成了插层型纳米复合材料.而对于硫磺-促进剂硫化体系,随着促进剂 TS 的加入,有机土的(001)面的衍射峰完全消失,表明粘土片层完全被剥离,并均匀分散在 EPDM 基体中,这可以从复合材料的力学性能的大幅度提高和 TEM 图片上得到进一步证明.

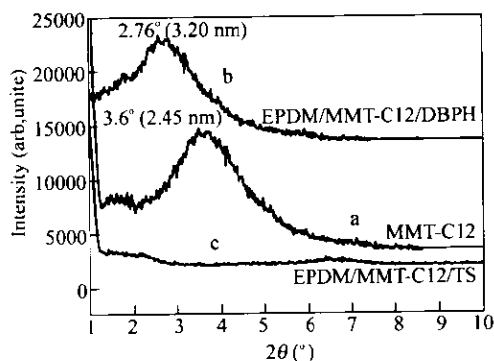


Fig. 4 XRD patterns of EPDM/MMT-C12 nanocomposites cured by the two systems: sulfur and peroxide
a) MMT-C12; b) Peroxide; c) Sulfur-accelerator

2.2 EPDM/MMT-C12 纳米复合材料的力学性能

固定两种硫化体系中各配料的含量,添加不同含量的有机粘土(5~30 phr),其力学性能见图5.由图5可见,随着有机蒙脱土加入量的增加,硫磺硫化体系硫化的 EPDM/OMM 纳米复合材料的物理机械性能大幅度提高.其拉伸强度在 5~15 phr 添加量范围内骤然增加后变缓.其断裂伸长率在 15 phr 时达到最大值 663%,后随着有机土量的进一步增加而逐渐下降.

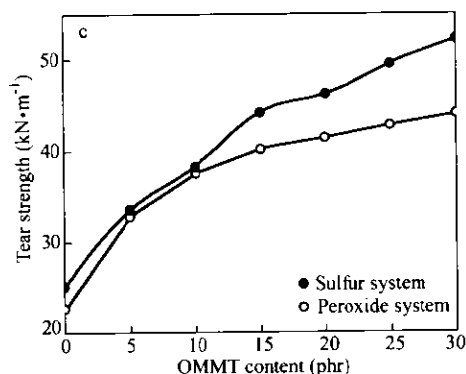
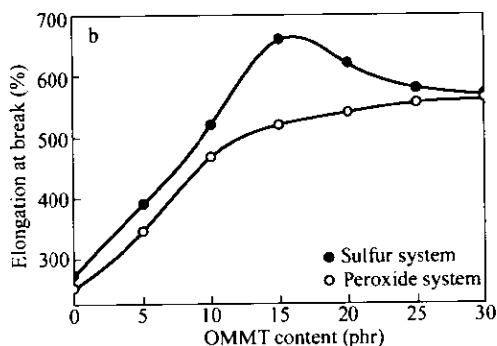
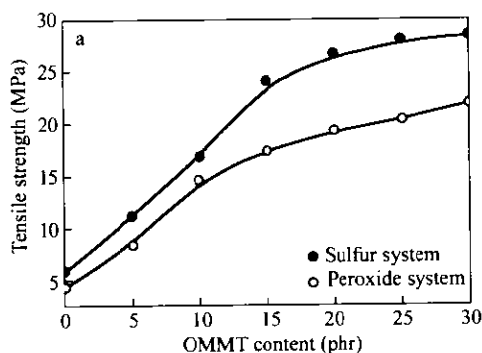


Fig. 5 Effect of MMT-C12 on the mechanical properties of EPDM/MMT-C12

Nanocomposites: (a) Tensile strength; (b) Elongation at break; (c) Tear strength

由图5还可以看出,由过氧化物硫化剂 DBPH 得到的插层型纳米复合材料的物理机械性能也随着有机土量的增加而逐渐增加,但低于相同有机土含量的硫磺硫化体系得到的剥离型纳米复合材料的物理机械性能.当有机土含量超过 15phr 时,这种差距尤为明显.

2.3 EPDM/MMT-C12 纳米复合材料的光学性能

有机蒙脱土含量对两种硫化体系形成的纳米复合材料光学性能的影响列于表1.由表1可见,由过氧化物硫化剂 DBPH 制备的材料是半透明的,特别是在有机土含量较低的情况下.它们的透光率随着有机土量的增加变化很小,但雾度增加.

由硫黄-促进剂硫化体系得到的材料,即使在有机土含量较小的情况下也是不透明的.这主要是由于粉状的硫化剂被吸附在层状硅酸盐的表面所致^[3].

Table 1 Effect of MMT-C12 content on the optical properties of two kinds EPDM/MMT-C12 nanocomposites

Kinds of vulcanization systems	MMT-C12 content	Transmission (%)	Haze (%)
Neat EPDM	5	75.4	42.8
	5	4.8	-
Sulfur and accelerator	10	3.2	-
	15	0.6	-
	20	0.3	-
	5	70.2	45.8
	10	68.8	47.6
Peroxide agent (DBPH)	15	67.5	49.3
	20	66.8	51.6

2.4 两种硫化体系对纳米复合材料硫化性能的影响

两种硫化体系中有有机蒙脱土含量对最佳硫化时间(t_{90})、最大-最小转矩和交联密度以及平均分子量的影响见图 6 和 7.由图 6 可见,随着有机蒙脱土含量的增加,硫黄硫化体系的 t_{90} 延长,最大-最小转矩差值变小,其交联密度下降,同时两交联点之间的平均分子量 M_c 增大,表明有机蒙脱土极大地影响硫磺硫化体系的交联,这是由于有机蒙脱土将粉状的硫化剂和促进剂吸附在表面而导致了交联效率的降低^[3].而有机蒙脱土增加量对过氧化物 DBPH 硫化体系的交联效率影响不大,这主要是由于有机蒙脱土对液体的 DBPH 吸附较小或不存在吸附作用.

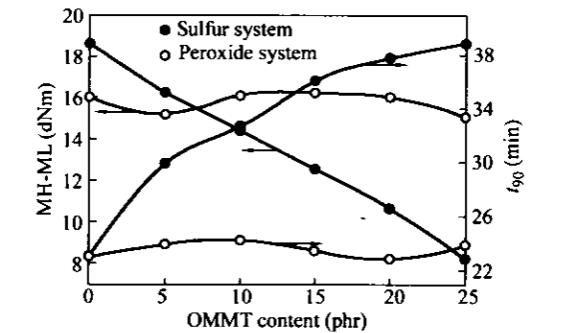


Fig. 6 Influence of MMT-C12 content on t_{90} and difference between the maximum-minimum torque (MH-ML) for EPDM/MMT-C12 nanocomposites at 175°C derived from UN2030 tests

2.5 EPDM/MMT-C12 纳米复合材料的微观形态

图 8 为硫黄硫化体系制备的 EPDM/MMT-C12 纳米复合材料的 TEM (含 15 phr 有机蒙脱土).从

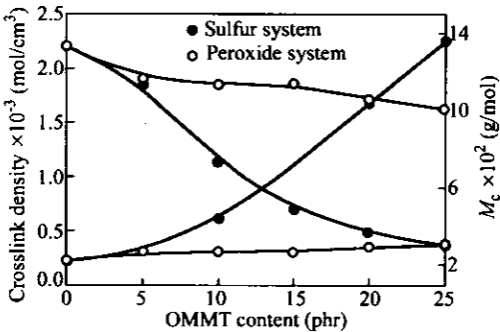


Fig. 7 Dependence of crosslink density and mean molecular weight between crosslinks (M_c) as a function of MMT-C12 content for EPDM/DK₂ nanocomposites

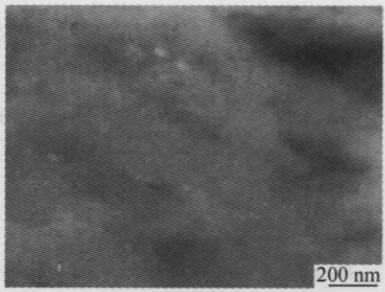


Fig. 8 TEM photograph of EPDM/MMT-C12 nanocomposite cured by sulfur-accelerator curing system

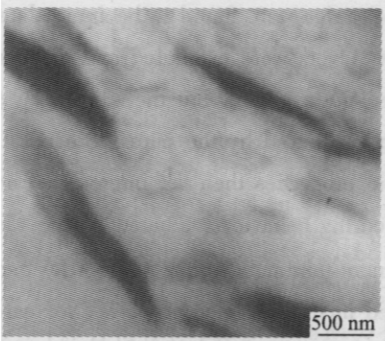


Fig. 9 TEM photograph of EPDM/MMT-C12 nanocomposite cured by peroxide curing agent DBPH

图中可清晰地看到完全剥离的有机蒙脱土片层.

图 9 为过氧化物硫化剂 DBPH 制备的 EPDM/MMT-C12 纳米复合材料的 TEM (含 15 phr 有机蒙脱土).从图中可以看到有机蒙脱土在 EPDM 基体中发生了不同程度的层离,层间距有了较大地增加.

硫黄-促进剂硫化体系中的促进剂 TS 和过氧化物硫化剂 DBPH 使 EPDM/OMMT 复合材料形成了不同的两种形态.由硫黄-促进剂硫化体系制备的纳米复合材料为不透明和剥离态结构并且具有较高的物理机械性能;而过氧化物硫化剂 DBPH 制备的纳米复合材料为半透明和插层型.硫黄-促进剂硫化体系与过氧化物硫化剂 DBPH 在交联

EPDM/OMMT 复合材料时具有不同的硫化行为。化效率降低,表现为 t_{90} 延长和交联密度降低,而
随着有机蒙脱土含量的增加,硫黄硫化体系的硫 过氧化物硫化剂 DBPH 的相应值却变化不大。

REFERENCES

- 1 Tamura K, Nakamura J. *Plastics Age*, 1999, 45 (11): 106 ~ 113
- 2 Kornmam X, Lindberg H, Berglund L. *Polymer*, 2000, 42 (4): 1303 ~ 1308
- 3 Young W, Chang Y Y, Seunghoon R, Changwoon N. *Polym Int*, 2002, 51: 319 ~ 324
- 4 Usuki A, Tugigase A, Kato M. *Polymer*, 2002, 43: 2185 ~ 2189
- 5 Mousa A, Karger-Kocsis J. *Macromol Mater Eng*, 2001, 286: 260 ~ 266
- 6 Flory P J, Rehner J. *Chem Phy*, 1943, 2: 521 ~ 528

A COMPARISON BETWEEN VULCANIZATION AGENTS FOR PREPARATION OF EPDM/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

ZHENG Hua¹, ZHANG Yong¹, PENG Zonglin¹, ZHANG Yinxin¹, LIN Hongfu²

(¹ Research Institute of Polymer Materials, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(² Fenghong Clay Chemicals Ltd., Zhejiang Anji 313300)

Abstract Nanocomposites based on ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and montmorillonite have been prepared *via* a melt process by using two vulcanization systems: a sulfur-accelerator system and a peroxide curing agent DBPH. The results of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) showed that, the rubber molecules were found to be intercalated into the galleries of the organophilic montmorillonite (OMMT), and the silicate layers were exfoliated and dispersed uniformly in the rubber matrix of the nanocomposite cured by the sulfur-accelerator system, but the silicate layers were stacked and existed in the form of intercalated structure in the nanocomposite cured by the peroxide agent DBPH. The exfoliated nanocomposites were opaque and had better mechanical properties than the intercalated ones which were semi-transparent. The two kinds of curing systems had different curing behavior evaluated by the Flory-Rehner equation. The vulcanization time (t_{90}) was prolonged, and the maximum-minimum torque (MH-ML) decreased with increasing of OMMT content, and the EPDM become less crosslinked in the presence of OMMT for nanocomposites cured by sulfur curing system. However, the corresponding values of the nanocomposite cured by peroxide agent DBPH did not change obviously with the OMMT content.

Key words EPDM, Montmorillonite, Curing system, Nanocomposite