复合材料学报 第31卷 第3期 6月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 3 June 2014

文章编号：1000-3851(2014)03-0604-06

超临界 CO_2 方法制备纳米蒙脱土/氢化丁腈橡胶复合材料

孟晓宇*，刘 旭，丛川波，周 琼
（中国石油大学(北京）理学院，材料科学与工程系，北京 102200）

摘 要： 比较了超临界 CO_2 方法与机械共混法制备的纳米蒙脱土/氢化丁腈橡胶复合材料的结构与性能，以验证超临界 CO_2 方法在氢化丁腈橡胶复合材料制备中的有效性。并研究了超临界 CO_2 处理条件对蒙脱土分散情况的影响。XRD 及 TEM 研究表明，与机械共混法相比，超临界 CO_2 处理有效提高了氢化丁腈分子向蒙脱土层间扩散的能力，使层间距进一步增大，最大达 3.93 nm。同时，蒙脱土片层能够均匀无规地分散于氢化丁腈橡胶基体中，且具有较高的剥离程度。而超临界处理时，温度和压力的变化对蒙脱土的分散情况影响不大。蒙脱土加入后，蒙脱土/氢化丁腈橡胶复合材料的拉伸强度显著提高，从 14.4 MPa 分别增加到 16.3 MPa(机械共混法)和 19.6 MPa(超临界 CO_2 方法)，断裂伸长率也略有增加。超临界 CO_2 方法比机械共混法所制备复合材料的力学性能要高，且在介质浸泡前后，仍能够保持较好的力学性能。

关键词： 超临界 CO_2；纳米蒙脱土；氢化丁腈橡胶；复合材料；纳米结构
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Fabrication of nano-montmorillonite/HNBR composites assisted with supercritical carbon dioxide method

MENG Xiaoyu*, LIU Xu, CONG Chuanbo, ZHOU Qiong
(Department of Materials Science and Engineering, College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102200, China)

Abstract: The morphologies and properties of nano-montmorillonite (MMT)/hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) composites fabricated via supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) technology and single-handed melt mixing respectively were compared, and the effects of $scCO_2$ processing was examined. The effect of $scCO_2$ processing condition on the dispersion of MMT particles was also investigated. The results of XRD and TEM reveal the effectiveness of $scCO_2$ method in the HNBR composites. $ScCO_2$ processing facilitates the intercalation of rubber molecules into MMT galleries and the interlayer distance reaches 3.93 nm. Meanwhile, the MMT platelets are homogeneously dispersed in the matrices, and the degree of stripping is high. The temperature and pressure of $scCO_2$ processing almost have no effect on MMT dispersion. Compared with original HNBR, the tensile strength of composite obviously improves from 14.4 MPa to 16.3 MPa (melt mixing method) and 19.6 MPa ($scCO_2$ method) respectively, and elongation at break increases slightly. The composite obtained via $scCO_2$ method possesses higher mechanical performances, and it can also maintain good mechanical performances before or after immersed in corrosive medium.

Keywords: supercritical carbon dioxide; nano-montmorillonite; HNBR; nanocomposites; nano-structure

氢化丁腈橡胶(HNBR)是一种分子主链高度饱和的橡胶材料，是在丁腈橡胶(NBR)链段的丁二

收稿日期： 2013-06-13；**录用日期：** 2013-12-17；**网络出版时间：** 2013-12-20 11:49
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131220.1149.013.html
通讯作者： 孟晓宇，助理研究员，研究方向为高分子材料。 E-mail：xymeng800418@sohu.com

引用格式： *孟晓宇，刘 旭，丛川波，等. 超临界 CO_2 方法制备纳米蒙脱土/氢化丁腈橡胶复合材料 [J]. 复合材料学报，2014，31(3)：604-609. Meng Xiaoyu, Liu Xu, Cong Chuanbo, et al. Fabrication of nano-montmorillonite/HNBR composites assisted with supercritical carbon dioxide method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 604-609.*

烯单元上进行选择性氢化制得的。HNBR 保持了原有 NBR 的耐油、耐介质和耐磨性，并兼具优良的耐热、耐候、耐氧和耐化学介质腐蚀性等特性[1-2]，因而在石油、化工、汽车和航天等领域得到了广泛应用。但随着使用环境越来越苛刻，对 HNBR 的力学和耐腐蚀等性能的要求也越来越高。

纳米蒙脱土(MMT)/HNBR 复合材料在提高橡胶力学[3-7]、动态力学性能[8-10]、阻燃[11]、阻隔[12-13]、热性能[14-15]以及耐介质性能[16]等方面有着显著效果。纳米粒子在高分子基体中的分散是决定材料性能的关键因素。传统的分散方法包括熔融、溶液和原位聚合等。近年来，超临界 CO_2 技术在众多复合材料的制备中得到了应用，并获得了良好的效果[17-21]。但纳米 MMT/HNBR 复合材料的制备方法主要还是机械熔融共混的方法[5,15,17]，超临界 CO_2 方法在纳米 MMT/HNBR 复合材料制备中的应用还未见报道。因此，本文中利用超临界 CO_2 方法制备了纳米 MMT/HNBR 复合材料，并与机械共混方法制备的纳米 MMT/HNBR 复合材料进行了结构和性能上的对比，探索了超临界 CO_2 方法在纳米 MMT/HNBR 复合材料制备中的有效性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验采用的原材料为：HNBR2010，日本瑞翁公司；钠基蒙脱土(Na-MMT)，浙江丰虹新材料股份有限公司；十八烷基三甲基氯化铵，上海瀛正科技有限公司。

1.2 MMT 的有机化处理

将 50 g Na-MMT 分散到 1 000 mL、80℃的去离子水中，搅拌 1 h；分别按阳离子交换量(CEC)的 40%、80%、120%的比例称取季铵盐改性剂溶于500 mL、80℃的去离子水中，搅拌 0.5 h；将改性剂溶液倒入 MMT 分散液中，搅拌 1 h；过滤，使用 1000 mL、80℃的去离子水清洗 3 次，干燥后球磨。有机化处理后的 MMT 标记方式及 MMT 中改性剂比例如表 1 所示。

1.3 MMT/HNBR 复合材料的制备

复合材料配方如下：HNBR 100 g，有机蒙脱土(OMMT)5 g，2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(防老剂 RD)1 g，2-巯基苯并咪唑(防老剂 MB)1 g，过氧化二异丙苯(DCP)3 g，三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)6 g。

表 1 不同有机蒙脱土(OMMT)中改性剂比例

Table 1 Mass fractions of surfactant in different organic montmorillonites (OMMT)

Material	Mass fraction of surfactant/%
OMMT-40	40
OMMT-80	80
OMMT-120	120

机械共混法实施如下：在双辊开炼机上先将 HNBR 塑炼完全，加入 OMMT，混炼均匀，并薄通。依次加入防老体系和硫化体系，混炼 10 min 左右，辊距调到最小薄通多次，并打包 4～5 次，然后调整辊距下片，所制备的复合材料标记为 MM-1。

超临界 CO_2 方法实施如下：将各组分在开炼机上简单混炼，然后放入容积为 1 L 的不锈钢高压釜内，安装后通入 N_2，升温至 60 ℃，并且缓慢通入 N_2 至压力为 0.5 MPa。静置一段时间后，将釜内气体排干净。向高压釜中注入 CO_2，将压力、温度升至某一值后保持恒定，搅拌 4 h 后快速卸压。在 3 个不同条件下进行超临界处理，处理条件如表 2 所示。

表 2 3 种超临界 CO_2 处理条件

Table 2 Three conditions for supercritical CO_2 processing

Material	Pressure/MPa	Temperature/℃
$scCO_2$-1	15	80
$scCO_2$-2	15	100
$scCO_2$-3	10	80

1.4 MMT/HNBR 复合材料的表征

使用 Bruker 公司的 D8 Focus X 射线衍射仪对 OMMT 以及复合材料进行 XRD 测试，扫描范围为 1.5°～10°，扫描速度为 1 (°)/min。使用徕卡 EMUC6 低温冷冻超薄切片机在－80 ℃下制备透射电镜样品，使用 JEM 2100 透射电子显微镜表征 MMT 的分散状况。按照标准 ASTM D412[22]，在 WDTⅡ-20 变温万能拉伸机上进行拉伸强度和断裂伸长率测定，拉伸速率为 500 mm/min，每个样品测试 5 个样条。耐溶剂老化试验实施如下：150 ℃下，在柴油中浸泡 15 d 后，测试其力学性能。

2 结果与讨论

图 1 为不同比例改性剂有机化处理的 Na-MMT 的 XRD 谱图。可以看出，随着改性剂用量

增加，MMT 的(001)衍射峰向低角度移动，但改性剂比例增加到一定程度时，衍射峰位置基本不发生变化。由 Bragg 方程可知，随着改性剂含量的增加，MMT 间距不断增大，从 Na－MMT 的 1.24 nm增加到 OMMT－80 的 3.02 nm，但 OMMT－120 与 OMMT－80 相比，层间距没有发生变化。一方面，MMT 具有较大的层间距时，有利于 HNBR 分子的插层；另一方面，层间改性剂过多会阻碍 HNBR 分子的插层。因此，本文选择 OMMT－80 与 HNBR 复合。

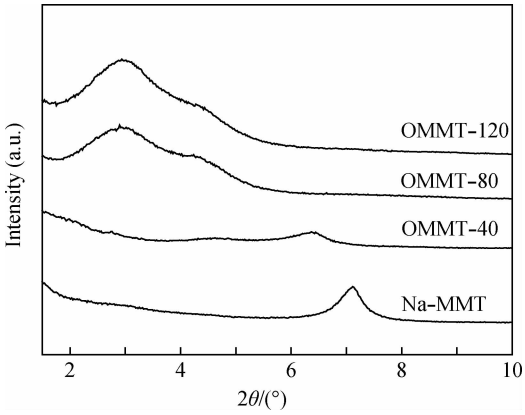

图 1　钠基蒙脱土(Na－MMT)、OMMT－40、OMMT－80、OMMT－120 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of Na matrix montmorillonite (Na－MMT), OMMT－40, OMMT－80, OMMT－120

图 2 为 OMMT－80 改性 MMT 以及在不同条件下制备的 MMT/HNBR 复合材料的 XRD 谱图。可以看出，2 种复合方法制得的 MMT/HNBR 复合材料中 MMT 衍射峰均向低角度偏移，机械共混法制得的复合材料 MM－1 中 MMT 层间距为 3.55 nm，超临界处理制得的 MMT/HNBR 复合材料 $scCO_2$－1 和 $scCO_2$－2 中 MMT 层间距为 3.93 nm。说明 $scCO_2$ 的使用有利于提高 HNBR 分子的流动性，能够更好地扩散进入 MMT 层间，从而获得更大的层间距。但 $scCO_2$－3 中 MMT 层间距略低，与机械法的相同。

图 3 为 2 种方法制备的 MMT/HNBR 复合材料中 MMT 的分散情况。机械共混法制备的复合材料中，MMT 颗粒分散不均匀，虽然也存在少量被剥离的 MMT 片层，但绝大多数片层以聚集的状态存在，片层厚度最大可以达到 50 nm。使用 $scCO_2$ 方法制备的复合材料中，改变超临界的温度和压力对 MMT 的层间距有一定影响，但从透射电镜照片来看，其对 MMT 片层的分散基本没有影响。

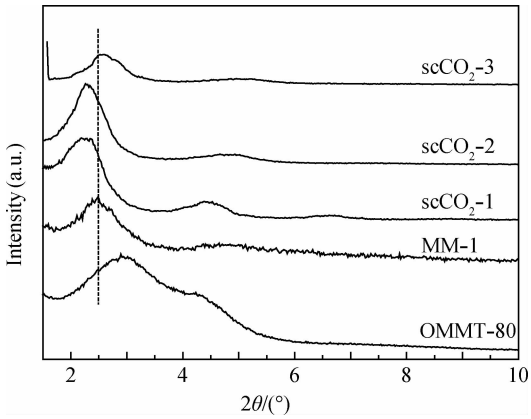

图 2　OMMT－80 及在不同条件下制备的 OMMT－80/氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of OMMT－80 and OMMT－80/hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) composites prepared under different conditions

MMT 均能够均匀无规地分散于 HNBR 基体中，分散粒子的厚度较小，均小于 25 nm，且存在许多被剥离的 MMT 片层。说明 $scCO_2$ 的使用有效提高了 MMT 片层在 HNBR 中的分散。其原因为：(1)由于 $scCO_2$ 进入到 HNBR 基体中，使体系自由体积增大，导致高分子玻璃化转变温度降低，高分子链运动能力增加[19]，因此，HNBR 分子能够更好地扩散到 MMT 的层间，使两相能够更好地融合；(2)在泄压的过程中，进入到 MMT 层间的 CO_2 由超临界状态变为气态，有利于破坏 MMT 片层间的堆砌结构[19-21, 23-24]，最终获得了分散均匀的复合材料。但总体来说，保持 CO_2 为超临界状态时，改变超临界的温度和压力对 MMT 在 HNBR 中的分散影响不大。

比较 2 种方法制备的复合材料在腐蚀介质浸泡前后力学性能的变化，结果如图 4 所示。无论是 $scCO_2$ 方法还是机械共混法，MMT 的加入均使得复合材料的拉伸强度显著提高，从 14.4 MPa 分别增加到 16.3 MPa 和 19.6 MPa，断裂伸长率也均略有提高。由于 $scCO_2$ 方法实现了 MMT 片层在 HNBR 基体中高效的纳米分散，MMT 片层与 HNBR 分子接触面积更大，保证了两相之间应力更好地传递，使得复合材料在腐蚀前后均表现出较好的增强作用。介质浸泡后，材料的力学性能均出现不同程度的下降，但 $scCO_2$ 方法制备的复合材料仍有较好的力学性能。说明 MMT 片层的高效无规分散，增加了介质在基体中扩散的路径，减缓了扩散速度，起到了良好的阻隔作用，这与前人的理论以

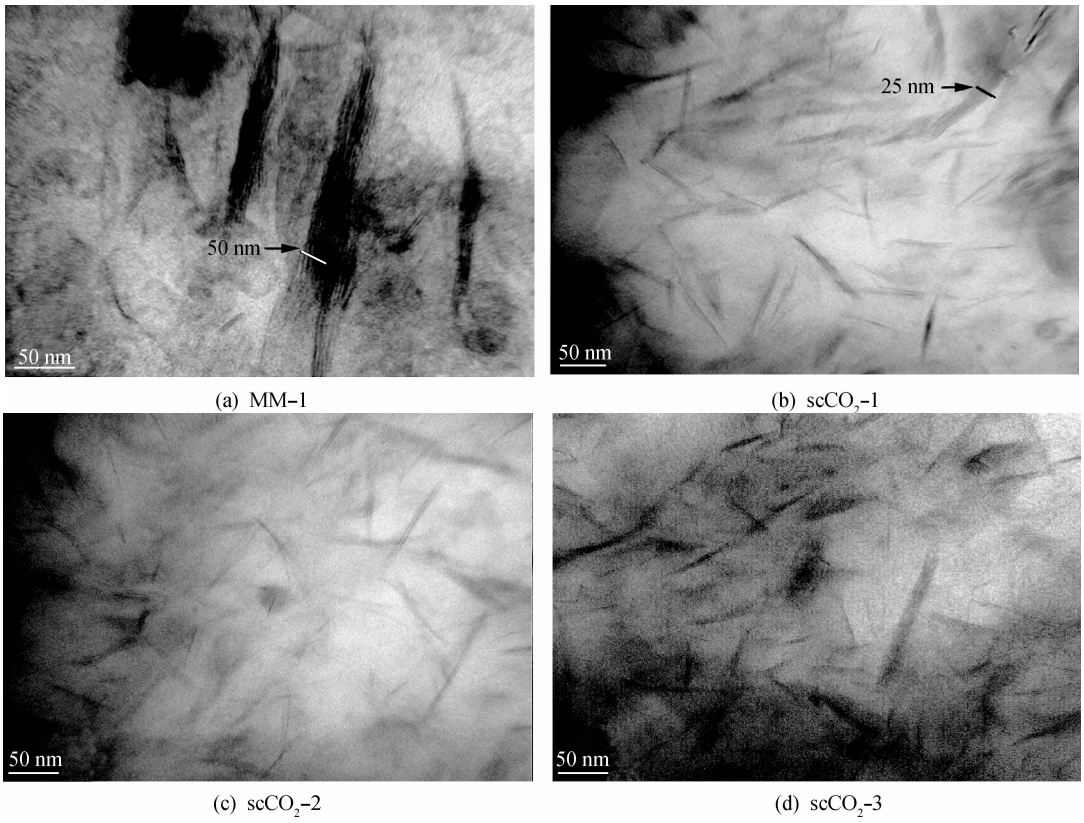

图 3　OMMT－80/HNBR 复合材料的 TEM 照片

Fig. 3　TEM images of OMMT－80/HNBR composites

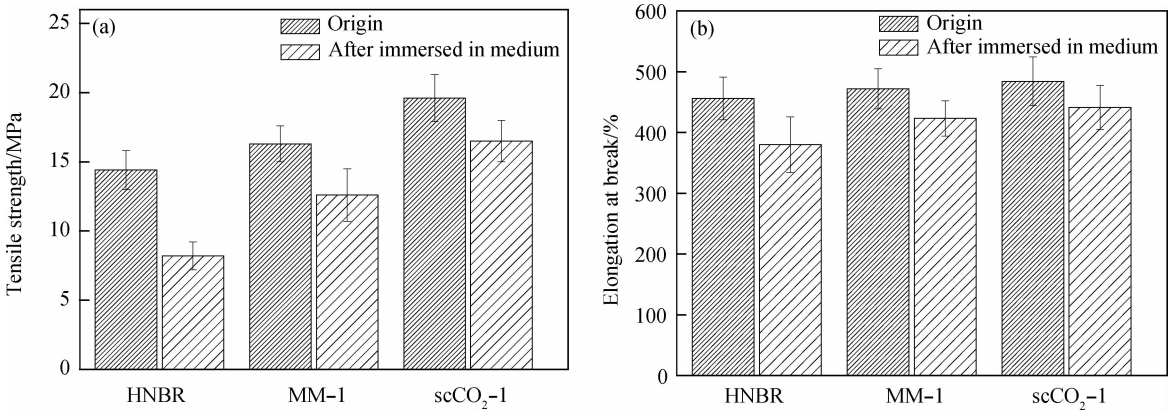

图 4　HNBR 及 OMMT－80/HNBR 复合材料的力学性能

Fig. 4　Mechanical properties of HNBR and OMMT－80/HNBR composites

及实验研究相吻合[25-27]。

3　结　论

（1）与机械共混法相比，使用超临界二氧化碳（$scCO_2$）方法能够更有效地将蒙脱土（MMT）均匀无规地分散于氢化丁腈橡胶（HNBR）基体中，MMT 片层具有较高的剥离程度，从而形成纳米 MMT/HNBR 复合材料。

（2）保持 CO_2 为超临界状态时，改变超临界处理的温度和压力对 MMT 在 HNBR 中的分散影响不大。

（3）与机械共混法相比，$scCO_2$ 处理使 HNBR 获得了更高的力学性能以及耐介质老化性能。

参考文献：

[1]　禹　权，黄承亚，叶素娟. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 特

种橡胶制品，2006，27(2)：56-62.
Yu Quan，Huang Chengya，Ye Sujuan. The Study of hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber [J]. Special Purpose Rubber Products，2006，27(2)：56-62.

[2] 黄安民，王小萍，贾德民. 氢化丁腈橡胶/聚甲基丙烯酸镁/有机蒙脱土纳米复合材料制备及其耐介质老化性能 [J]. 高分子学报，2012(6)：660-665.
Huang Anmin，Wang Xiaoping，Jia Demin. Preparation of HNBR/PMgMA/OMT nanocomposites and their aging resistance in different media [J]. Acta Polymerica Sinica，2012(6)：660-665.

[3] 秦舒浩，胡世军，罗　筑，等. 制备工艺对纳米有机蒙脱土/聚酰胺 6-聚丙烯复合材料分散相形态及力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2011，28(6)：14-22.
Qin Shuhao，Hu Shijun，Luo Zhu，et al. Effect of preparation processes on morphology and mechanical properties of nano-organ-montmorillonite/polyamide-6Vpolypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(6)：14-22.

[4] 蔡维婷，苏丽丽，殷　石，等. 纳米硅酸盐与芳纶微米短纤维共补强 HNBR 复合材料的结构与性能 [J]. 橡胶工业，2010，57(3)：133-138.
Cai Weiting，Su Lili，Yin Shi，et al. Structure and properties of HNBR composites reinforced by silicate nano-short fiber and short aramid fiber [J]. Rubber Industry，2010，57(3)：133-138.

[5] Gatos K G，Százdi L，Pukánszky B，et al. Controlling the deintercalation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite nanocomposites by curing with peroxide [J]. Macromolecular Rapid Communications，2005，26(11)：915-919.

[6] Ali Z，Le H H，Ilisch S，et al. Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends [J]. Polymer，2010，51(20)：4580-4588.

[7] Zhang R L，Liu L，Huang Y D，et al. Prepared hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite nanocomposites by the melt intercalation method [J]. Journal of Applied Polymer Science，2010，117(5)：2870-2876.

[8] 谷　正，宋国君，王宝金，等. 氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的性能 [J]. 化工进展，2007，26(12)：1767-1770.
Gu Zheng，Song Guojun，Wang Baojin，et al. Properties of HNBR/OMMT nanocomposites [J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2007，26(12)：1767-1770.

[9] 朱永康. 蒙脱土/氢化丁腈橡胶纳米复合材料之分析 [J]. 世界橡胶工业，2008，35(4)：1-6.
Zhu Yongkang. Analysis of MMT/HNBR nanocomposites [J]. World Rubber Industry，2008，35(4)：1-6.

[10] 潘　岩，赵素合，李　颀. 增强氢化丁腈橡胶的结构与性能 [J]. 合成橡胶工业，2009，32(3)：232-237.
Pan Yan，Zhao Suhe，Li Qi. Structure and properties of reinforced hydrogenated nitrile rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry，2009，32(3)：232-237.

[11] 刘　玲，郭海福，曾幸荣，等. PVAc-nano-OMMT/PP-EVA 复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报，2011，28(2)：64-69.
Liu Ling，Guo Haifu，Zeng Xingrong，et al. Preparation and properties of PVAc-nano-OMMT/PP-EVA composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(2)：64-69.

[12] 杨子芹，刘卫卫，杨小兵，等. 纳米填料改性丁基橡胶复合材料的力学性能、芥子气防护性能和燃烧性能 [J]. 复合材料学报，2009，26(6)：25-30.
Yang Ziqin，Liu Weiwei，Yang Xiaobing，et al. Mechanical properties，mustard protection and flammability of nanofillers reinforced isobutylene-isoprene rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(6)：25-30.

[13] Gatos K G，Karger-Kocsis J. Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites [J]. European Polymer Journal，2007，43(4)：1097-1104.

[14] 冯桂双，李长生，唐　华，等. 悬浮聚合法制备纳米蒙脱土/聚合物(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)复合材料及性能 [J]. 复合材料学报，2010，27(3)：36-42.
Feng Guishuang，Li Changsheng，Tang Hua，et al. Preparation and properties of nano-montmorillonite/polymer (styrene-co-divinylbenzene) composite by suspension polymerization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2010，27(3)：36-42.

[15] Wang X P，Huang A M，Jia D M，et al. From exfoliation to intercalation-changes in morphology of HNBR/organoclay nanocomposites [J]. European Polymer Journal，2008，44(9)：2784-2789.

[16] 周国江，刘金涛. 硫化剂对 HNBR/OMMT 纳米复合材料性能的影响 [J]. 黑龙江科技学院学报，2011，21(3)：215-218.
Zhou Guojiang，Liu Jintao. Influences of sulfurization agent on properties of HNBR/OMMT nanocomposite [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology，2011，21(3)：215-218.

[17] Zhao Q，Samulski E T. Supercritical CO_2-mediated intercalation of PEO in clay [J]. Macromolecules，2003，36(19)：6967-6969.

[18] Zhao Q，Samulski E T. In situ polymerization of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites in supercritical carbon dioxide [J]. Macromolecules，2005，38(19)：7967-7971.

[19] Nguyen Q T，Baird D G. An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide [J]. Polymer，2007，48(23)：6923-6933.

[20] Urbanczyk L，Calberg C，Benali S，et al. Poly(caprolac-

tone)/clay masterbatches prepared in supercritical CO_2 as efficient clay delamination promoters in poly(styrene-co-acrylonitrile) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(39): 4623-4630.

[21] Liu J, Thompson M R, Balogh M P, et al. Influence of supercritical CO_2 on the interactions between maleated polypropylene and alkyl-ammonium organoclay [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(4): 2223-2234.

[22] American Society for Testing and Materials. D412 Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension [S]. West Conshohoken, PA, United States: ASTM International, 2002.

[23] Condo P D, Paul D R, Johnston K P. Glass transitions of polymers with compressed fluid diluents: type Ⅱ and Ⅲ behavior [J]. Macromolecules, 1994, 27(2): 365-371.

[24] Chen C, Bortner M, Quigley J P, et al. Using supercritical carbon dioxide in preparing carbon nanotube nanocomposite: improved dispersion and mechanical properties [J]. Polymer Composites, 2012, 33(6):1033-1043.

[25] Dalir H, Farahani R D, Nhim V, et al. Preparation of highly exfoliated polyester-clay nanocomposites: process-property correlations [J]. Langmuir, 2012, 28(1): 791-803.

[26] Maiti M, Bhowmick A K. Effect of polymer-clay interaction on solvent transport behavior of fluoroelastomer-clay nanocomposites and prediction of aspect ratio of nanoclay [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(2), 435-445.

[27] Xiao J, Huang Y L, Manke C W. Computational design of polymer nanocomposite coatings: a multiscale hierarchical approach for barrier property prediction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(17): 7718-7727.