

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812022.1

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268673C

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02812022.1

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 13 [33] US [31] 60/297,915

[86] 国际申请 PCT/US2002/016797 2002.5.29

[87] 国际公布 WO2002/100936 英 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.15

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 A·J·狄亚斯 A·H·周

D·Y·常 翁卫青

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

低渗透性纳米复合材料

[57] 摘要

本发明包括卤化弹性体如丁基橡胶或在一个实施方案中是 C₄ - C₇ 异单烯烃, 对 - 甲基苯乙烯和对 - (卤代甲基苯乙烯) 的互聚物与剥落化合物和粘土的共混物, 该互聚物已经与剥落化合物和粘土预先混合。 粘土可或可以不在与卤化弹性体共混之前进行另外的剥落处理。 互聚物/粘土混合物在本发明的纳米复合材料共混物中形成不同的相。 本发明的共混物具有改进的空气阻挡性能和适用作气体阻挡层。

1.一种纳米复合材料,包含粘土,互聚物,一种或多种剥落添加剂;其中所述一种或多种剥落添加剂包括有结构式 $R^2R^3R^4N$ 的胺,其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同或不同的 C_1 - C_{20} 烷基或烯烃,其中所述互聚物为 C_4 - C_7 异单烯烃衍生单元,对-甲基苯乙烯衍生单元和对-(卤代甲基苯乙烯)衍生单元的共聚物。

2.权利要求1的纳米复合材料,其中所述对-(卤代甲基苯乙烯)衍生单元在所述互聚物中的含量为0.4-1.5mol%。

3.权利要求1的纳米复合材料,其中至少 R^2 为 C_{14} - C_{20} 烷基或烯烃。

4.权利要求3的纳米复合材料,其中该剥落添加剂选自N,N-二甲基-十八烷基胺,N,N-二(十八烷基)-甲基胺,二氢化牛油烷基-甲基胺,胺-封端的聚四氢呋喃,及其混合物。

5.权利要求1的纳米复合材料,还包含炭黑。

6.权利要求1的纳米复合材料,还包含一种或多种多官能固化剂。

7.权利要求1的纳米复合材料,其中该剥落添加剂在纳米复合材料中的存在量是0.1-20 phr。

8.权利要求1的纳米复合材料,其中所述粘土是二甲基牛油烷基辛基甲基硫酸铵剥落的粘土。

9.权利要求1的纳米复合材料,其中剥落添加剂在纳米复合材料中的存在量是0.2 -15 phr。

10.权利要求1的纳米复合材料,其中所述粘土是二甲基二氢化牛油烷基氯化铵剥落的粘土。

11.权利要求1的纳米复合材料,进一步包含固化剂。

12.权利要求11的纳米复合材料,其中该固化剂选自锌,硬脂酸锌,硬脂酸,硫,和其混合物。

13.权利要求1的纳米复合材料,其中该粘土是预处理的。

14.权利要求1的纳米复合材料,还包含选自天然橡胶,聚丁二烯橡胶,丁腈橡胶,硅橡胶,聚异戊二烯橡胶,聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)橡胶,聚

(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶,苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶,乙烯-丙烯橡胶,溴化丁基橡胶,氯化丁基橡胶,卤化异戊二烯,卤化异丁烯共聚物,聚氯丁二烯,星形支化聚异丁烯橡胶,星形支化溴化丁基橡胶,聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)橡胶;卤化聚(异丁烯-共聚-p-甲基苯乙烯)和其混合物的第二橡胶。

15. 一种内衬, 包含权利要求1的纳米复合材料。

16. 一种内管, 包含权利要求1的纳米复合材料。

17. 权利要求1的纳米复合材料, 其中所述互聚物包含所述互聚物重量的3 wt% -15 wt% 对-甲基苯乙烯衍生单元和0.2 mol% -1.5 mol% 对-(溴代甲基苯乙烯)衍生单元的至少一种异丁烯互聚物。

18. 权利要求17的纳米复合材料, 其中所述对-(溴代甲基苯乙烯)衍生单元在所述互聚物中的含量为0.4-1.5mol%。

19. 权利要求17的纳米复合材料, 其中至少 R^2 为 C_{14} - C_{20} 烷基或烯烃。

20. 权利要求17的纳米复合材料, 其中该剥落添加剂选自N,N-二甲基-十八烷基胺, N,N-二(十八烷基)-甲基胺, 二氢化牛油烷基-甲基胺, 胺-封端的聚四氢呋喃, 及其混合物。

21. 权利要求17的纳米复合材料, 其中该剥落添加剂为具有结构式 $R^2R^3R^4N$ 的胺, 其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同或不同的 C_1 - C_{20} 烷基或烯烃。

22. 权利要求17的纳米复合材料, 其中该剥落添加剂进一步包括具有描述为式 $Z--R^7--Z'$ 的结构组成, 其中 R^7 是取代的或未取代的 C_1 - C_{15} 烷基, C_2 - C_{15} 烯基, 和 C_6 - C_{12} 环状芳族结构部分之一; 和Z和Z'是相同或不同的和是硫代硫酸盐基团, 巯基基团, 醛基团, 羧酸基团, 过氧化物基团, 烯基基团, 或能够分子间或分子内地交联一或多条具有反应性基团的聚合物链的其它类似基团之一。

23. 权利要求17的纳米复合材料, 其中该剥落添加剂进一步包括硫代硫酸盐化合物。

24. 权利要求17的纳米复合材料, 还包含炭黑。

25. 权利要求17的纳米复合材料, 还包含一种或多种多官能固化

剂。

26.权利要求17的纳米复合材料,其中该剥落添加剂在纳米复合材料中的存在量是0.1-20 phr。

27.权利要求17的纳米复合材料,其中所述粘土是二甲基牛油烷基辛基甲基硫酸铵剥落的粘土。

28.权利要求17的纳米复合材料,其中剥落添加剂在纳米复合材料的存在量是0.2 -15 phr。

29.权利要求17的纳米复合材料,其中所述粘土是二甲基二氢化牛油烷基氯化铵剥落的粘土。

30.权利要求17的纳米复合材料,进一步包含固化剂。

31.权利要求17的纳米复合材料,其中该固化剂选自锌,硬脂酸锌,硬脂酸,硫,或其混合物。

32.权利要求17的纳米复合材料,还包含选自天然橡胶,聚丁二烯橡胶,丁腈橡胶,硅橡胶,聚异戊二烯橡胶,聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)橡胶,聚(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶,苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶,乙烯-丙烯橡胶,溴化丁基橡胶,氯化丁基橡胶,卤化异戊二烯,卤化异丁烯共聚物,聚氯丁二烯,星形支化聚异丁烯橡胶,星形支化溴化丁基橡胶,聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)橡胶;卤化聚(异丁烯-共聚-p-甲基苯乙烯)和其混合物的第二橡胶。

33. 一种内衬,包含权利要求17的纳米复合材料。

34. 一种气囊,包含权利要求17的纳米复合材料。

35. 一种内管,包含权利要求17的纳米复合材料。

低渗透性纳米复合材料

本发明的领域

本发明提供了一种可用于空气阻挡层的低渗透性纳米复合材料,它是硫化或未硫化的弹性体,纳米填料如粘土,和包括长链叔胺的剥落添加剂的共混物。

背景

纳米复合材料是包含具有在纳米范围内的至少一个尺度的无机颗粒的聚合物体系。这些的一些例子公开于US 6,060,549; 6,103,817; 6,034,164; 5,973,053; 5,936,023; 5,883,173; 5,807,629; 5,665,183; 5,576,373; 和5,576,372。用于纳米复合材料的普通种类的无机颗粒是页硅酸盐,一种来自所谓"纳米粘土"或"粘土"种类的无机物质。理想地,插层应该发生在纳米复合材料中,其中聚合物插入粘土表面之间的空间或通道。最终,希望具有剥落作用,其中聚合物与各个纳米尺寸粘土片完全分散。由于在存在粘土时各种聚合物共混物的空气阻挡质量的总体提高,需要有一种具有低空气渗透性的纳米复合材料;尤其如用于制造轮胎的动态硫化热塑性纳米复合材料。

弹性体-粘土纳米复合材料的制备使用许多方法以产生剥落的粘土。一种最普通的方法利用了有机改性的蒙脱石粘土。有机粘土通过溶液基离子-交换反应而制成,其中存在于钠蒙脱石的表面上的钠离子被烷基或芳基铵化合物替代。该方法的缺陷之一是胺的有限热稳定性。第二是缺少与基质的化学粘结,通常导致不好的机械性能和增加的滞后倾向。第三是释放的胺和降解产物对传输性能的负面影响。

提高有机粘土性能的一种方法是使用官能化聚合物处理粘土。该方案局限于可溶于水的材料或已被引入聚合反应的材料。该方案已经用于制备尼龙纳米复合材料,其中使用例如,低聚物和单体己内酰胺作为改性剂。聚烯烃纳米复合材料已采用马来酸酐接枝聚丙烯在形成纳

米复合材料方面获得一些成功。

例如,已知采用剥落的粘土填充的尼龙作为高冲击塑料基质,这些例如公开于US 6,060,549(Li等)。尤其是,Li等公开了热塑性树脂如尼龙和C₄-C₇异单烯烃和对-甲基苯乙烯和对-(卤代甲基苯乙烯)的共聚物的共混物,所述共混物还包括用作高冲击材料的包含剥落粘土的尼龙。另外,日本未审申请P2000-160024(Yuichi等)公开了一种可用作空气阻挡层的热塑性弹性体组合物。Yuichi等中的纳米复合材料包括一种类似于公开于Li等文献中的共混物。

纳米复合材料也已经使用异丁烯和对-甲基苯乙烯的溴化共聚物而形成。参见,例如,Elspace 等人,US 5,807,629; US5, 883, 173 和US 6,034,164。已经发现通过增加溴化水平增加了粘土剥落的效率。不幸的是,这些共聚物反应性很强,在无过度的添加硫化的条件下难以获得高水平的官能化。在许多应用中的最佳性能要求最低水平的硫化以产生合格的物理性能,这样老化和耐久性被最大化。

因此,仍然在获得适用于空气阻挡层,尤其是引入C₄-C₇异单烯烃和对-甲基苯乙烯和对-(卤代甲基苯乙烯)的共聚物(或"互聚物")的空气阻挡层,纳米复合材料时存在问题。虽然增强了塑料如聚酰胺的抗冲性和耐磨性,该共聚物趋于形成差的空气阻挡层,这是与单独的聚酰胺和其它的低渗透性塑料基质相比。需要的是C₄-C₇异单烯烃、对-甲基苯乙烯和对-(卤代甲基苯乙烯)的卤化共聚物的剥落的纳米复合材料。

本发明的综述

本发明的一个实施方案包括一种纳米复合材料,它包括例如C₄-C₇异单烯烃、对-甲基苯乙烯和对-(卤代甲基苯乙烯)的互聚物的卤化弹性体,该弹性体具有低水平反应性溴化物但通过加入官能化添加剂而活化形成剥落纳米复合材料。另外,可以选择具有较高溴化水平的共聚物,然后这些位置中的一些部分与该添加剂复合以降低它们在硫化中的反应性。在另一实施方案中,纳米复合材料包括包含C₄-C₇异烯烃衍生单元,多烯烃衍生单元,和卤化多烯烃衍生单元的卤化弹性体,或“卤

化丁基”橡胶。该添加剂应是能够与聚合物上的卤素位反应以形成有助于剥落粘土的复合物。在一个实施方案中粘土可在与互聚物混合之前被剥落,和在另一实施方案中与抗衡离子进行离子交换。

本发明的一个实施方案包括用于气体阻挡层的纳米复合材料,它包含粘土,互聚物或卤化丁基橡胶,剥落添加剂,和任选的多功能固化剂;其中剥落剂为具有结构式 $R^2R^3R^4N$ 的胺,其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同或不同的 C_1 - C_{20} 烷基或烯烃。互聚物是 C_4 - C_7 异单烯烃衍生单元,对-甲基苯乙烯衍生单元,和对-(卤化甲基苯乙烯)衍生单元的共聚物,其中对-(卤化甲基苯乙烯)衍生单元在互聚物中的含量为0.4-1摩尔%。在一个实施方案中,胺是叔胺,并且至少 R_1 是 C_{14} - C_{20} 烷基或烯烃。该剥落剂选自N,N-二甲基-十八烷基胺, N,N-二(十八烷基)-甲基胺,二氢化牛油烷基-甲基胺,胺-封端的聚四氢呋喃,及其混合物。另外,该剥落剂可以是硫代硫酸盐化合物如六亚甲基硫代硫酸钠。该纳米复合材料还可以包括填料,如炭黑。该粘土可以是钠蒙脱石或传统的有机改性的粘土。

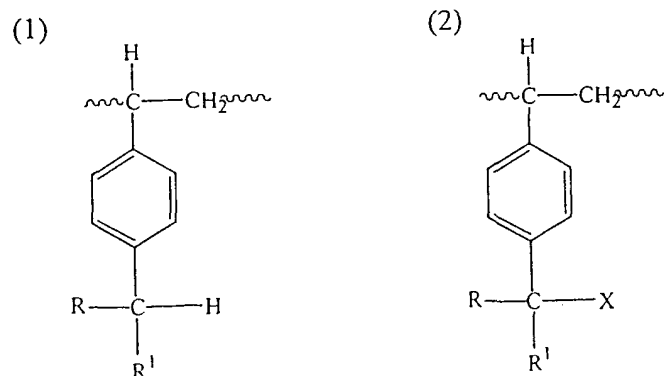
本发明的详细描述

本发明包括卤化弹性体和用一种或多种剥落添加剂处理的粘土的纳米复合材料组合物。本发明不受限制于组分添加的顺序。卤化弹性体在一个实施方案中可以是包含 C_4 - C_7 异烯烃衍生单元,对-甲基苯乙烯衍生单元,和对-(卤化甲基苯乙烯)衍生单元的互聚物,在另一个实施方案中可以是包含 C_4 - C_7 异烯烃衍生单元,多烯烃衍生单元,和卤化多烯烃衍生单元的互聚物。该纳米复合材料还可以包含其它交联剂,热塑材料,和这里所述的第二橡胶,或"通用橡胶"组分。

卤化弹性体

该互聚物在本发明的一个实施方案中是 C_4 - C_7 异单烯烃,如异丁烯和对-烷基苯乙烯共聚单体,优选包含至少80%,更优选至少90%重量对位异构体的对-甲基苯乙烯,的无规弹性体共聚物,而且还包括官能化互聚物,其中存在于苯乙烯单体单元中的至少一些烷基取代基基团包含苄基卤或一些其它官能团。在本发明的另一个实施方案中,互聚物是乙

烯或 C_3 - $C_6\alpha$ -烯烃和对-烷基苯乙烯共聚单体,优选包含至少80%,更优选至少90%重量对位异构体的对-甲基苯乙烯的无规弹性体共聚物,而且还包括官能化互聚物,其中存在于苯乙烯单体单元中的至少一些烷基取代基基团包含苄基卤或一些其它官能团。优选的材料可特征在于互聚物包含沿着聚合物链无规间隔的以下单体单元:



其中R和 R^1 独立地是氢,低级烷基,优选 C_1 - C_7 烷基和伯或仲烷基卤和X是官能团如卤素。优选R和 R^1 分别为氢。存在于互聚物结构中的最高60 mol% 对位取代的苯乙烯可在一个实施方案中是以上的官能化结构(2),和在另一实施方案中为0.1-5 mol%。在另一实施方案中,官能化结构(2)的量是0.4-1mol%。

官能团X可以是卤素或可通过其它基团如羧酸;羧基盐;羧基酯,酰胺和酰亚胺;羟基;醇盐;酚盐;硫醇盐;硫醚;黄原酸盐(酯);氰化物;氰酸盐(酯);氨基和其混合物对苄基卤素的亲核取代而被引入的一些其它官能团。这些官能化异单烯烃共聚物,其制备方法,官能化方法,和固化更具体地公开于US 5,162,445。

这类官能化材料中最有用的是含0.5-20mol% 对甲基苯乙烯的异丁烯和对甲基苯乙烯的弹性体无规互聚物,其中最高60mol%的存在于苄基环上的甲基取代基包含溴或氯原子,优选溴原子(对(溴甲基苯乙烯)),以其酸或酯的官能化形式。

在优选的实施方案,官能度选择使得它可与存在于基质聚合物中的官能团,例如,酸,氨基或羟基官能团反应或形成极性键,如果聚合物组

分在高温下混合。

这些官能化互聚物具有基本上均匀的组成分布使得至少95%重量聚合物的对-烷基苯乙烯含量在聚合物平均对-烷基苯乙烯含量的10%以内。理想的互聚物还特征在于低于5,更优选低于2.5的窄分子量分布(M_w/M_n),优选的粘均分子量从200,000至最高2,000,000和优选的数均分子量为25,000-750,000,这是通过凝胶渗透色谱测定。

该互聚物可通过单体混合物的淤浆聚合反应使用Lewis酸催化剂,随后在溶液中存在卤素和游离基引发剂如热和/或光和/或化学引发剂的情况下卤化,优选溴化,和,视需要,随后用不同的官能结构部分亲电取代溴而制成。

优选的BIMS聚合物是相对聚合物中的单体衍生单元的总量一般包含0.1-5%摩尔溴甲基苯乙烯基团的溴化聚合物。在另一实施方案中,溴甲基基团的量是0.2-3.0 mol%,和在另一实施方案中0.3-2.8 mol%,和在另一实施方案中0.4-2.5 mol%,和在另一实施方案中0.3-2.0,其中理想的范围可以是任何上限与任何下限的任何组合。按照另一表示方法,优选的共聚物包含基于聚合物重量0.2-10 wt%溴,在另一实施方案中0.4-6 wt%溴,和在另一实施方案中0.6-5.6 wt%,是基本上没有环卤素或在聚合物主链链中的卤素。在本发明的一个实施方案中,互聚物是 C_4 - C_6 异烯烃衍生单元(或异单烯烃),对-甲基苯乙烯衍生单元和对-(卤代甲基苯乙烯)衍生单元的共聚物,其中对-(卤代甲基苯乙烯)单元存在于互聚物中的量是基于对-甲基苯乙烯总数的0.4-3.0 mol%,和其中对-甲基苯乙烯衍生单元的存在量是基于聚合物总重的3 wt%-15 wt%(在一个实施方案中),和4 wt%-10 wt%(在另一实施方案中)。在另一实施方案中,对-(卤代甲基苯乙烯)是对-(溴甲基苯乙烯)。

本发明的纳米复合材料也可包括卤化丁基橡胶组分,它或者与所述互聚物或者作为唯一的弹性体与所述剥落粘土结合。在本发明的一个实施方案中,卤化橡胶组分是 C_4 - C_6 异烯烃和多烯烃的卤化共聚物。在另一实施方案中,卤化橡胶组分是聚二烯或嵌段共聚物,和 C_4 - C_6 异烯烃的共聚物和共轭或"星形支化"丁基聚合物的共混物。可用于本发明

的卤化丁基聚合物可因此描述为一种包含C₄-C₇异烯烃衍生单元,多烯烃衍生单元,和卤化多烯烃衍生单元的卤化弹性体,和包括"卤化丁基橡胶"和所谓的"卤化星形支化"丁基橡胶两者。

在一个实施方案中,卤化丁基橡胶是溴化丁基橡胶,和在另一实施方案中是氯化丁基橡胶。卤化丁基橡胶的一般性能和处理描述于VANDERBILT 橡胶手册 105-122(Robert F.Ohm.,R.T.Vanderbilt Co.,Inc.1990),和橡胶技术311-321(Maurice Morton编辑,Chapman & Hall 1995)。丁基橡胶,卤化丁基橡胶,和星形支化丁基橡胶由Edward Kresge和H.C.Wang描述于8 KIRK-OTHMER化学技术百科全书 934-955(John Wiley & Sons,Inc.第四版1993)。

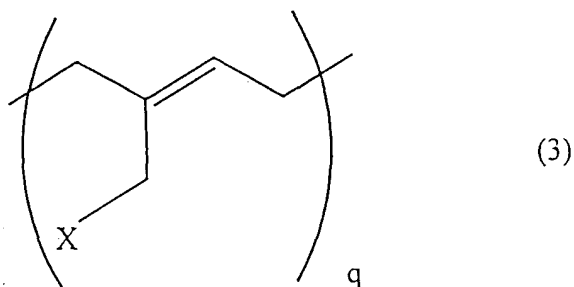
本发明的卤化橡胶组分包括,但不限于此,溴化丁基橡胶,氯化丁基橡胶,星形支化聚异丁烯橡胶,星形支化溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶;异丁烯-溴甲基苯乙烯共聚物如异丁烯/间-溴甲基苯乙烯,异丁烯/对-溴甲基苯乙烯,异丁烯/氯甲基苯乙烯,卤化异丁烯环戊二烯,和异丁烯/对-氯甲基苯乙烯,和如US 4,074,035和US 4,395,506中的卤代甲基化芳族互聚物;异戊二烯和卤化异丁烯共聚物,聚氯丁二烯,和类似物,和任何以上的混合物。卤化橡胶组分的一些实施方案还描述于US 4,703,091和4,632,963。

更尤其,在本发明溴化橡胶组分的一个实施方案中,使用卤化丁基橡胶。本文所用的"卤化丁基橡胶"是即指丁基橡胶又指所谓的"星形支化"丁基橡胶,如下所述。卤化丁基橡胶由丁基橡胶卤化制成。优选,用于生产本发明卤化丁基橡胶的烯烃聚合反应加料是常用于制备丁基-型橡胶聚合物的那些烯烃化合物。丁基聚合物通过共聚单体混合物的反应而制成,所述混合物具有至少(1)C₄-C₇异烯烃单体组分如异丁烯与(2)多烯烃,或共轭二烯,单体组分。异烯烃是总共聚单体混合物的70-99.5 wt%重量(在一个实施方案中),和85-99.5 wt%(在另一实施方案中)。在一个实施方案中的共轭二烯组分在共聚单体混合物中的存在量是30-0.5 wt%(在一个实施方案中),和15-0.5 wt%(在另一实施方案中)。在另一实施方案中,8-0.5 wt%共聚单体混合物是共轭二烯。

异烯烃是C₄-C₆化合物如异丁烯,异丁烯,2-甲基-1-丁烯,3-甲基-1-丁烯,2-甲基-2-丁烯,和4-甲基-1-戊烯。多烯烃是C₄-C₁₄共轭二烯如异戊二烯,丁二烯,2,3二甲基-1,3-丁二烯,月桂烯,6,6-二甲基-富烯,环戊二烯,己二烯和戊间二烯。本发明丁基橡胶聚合物的一个实施方案通过将92-99.5 wt% 异丁烯与0.5-8 wt% 异戊二烯反应,或在另一实施方案中将95-99.5 wt% 异丁烯与0.5 wt% -5.0 wt% 异戊二烯反应而得到。

卤化丁基橡胶通过上述丁基橡胶产物的卤化而制成。卤化可通过任何方式进行,和本发明在此不受卤化工艺限定。卤化聚合物如丁基聚合物的方法公开于US 2,631,984; 3,099,644; 4,554,326; 4,681,921; 4,650,831; 4,384,072; 4,513,116和5,681,901。在一个实施方案中,卤素在所谓的II和III结构中,例如讨论于,橡胶技术的298-299页(1995)。在一个实施方案中,丁基橡胶在己烷稀释剂中在40-60℃下使用溴(Br₂)或氯(Cl₂)作为卤化剂进行卤化。卤化丁基橡胶具有Mooney粘度20-70(ML 1+8,在125℃)(在一个实施方案中),和25-55(在另一实施方案中)。卤素wt%是基于卤化丁基橡胶的0.1-10 wt%(在一个实施方案中),和0.5-5 wt%(在另一实施方案中)。在另一实施方案中,卤化丁基橡胶的卤素wt%是1-2.2 wt%。

在另一实施方案中,卤化丁基或星形支化丁基橡胶可卤化使得卤化是在伯烯丙基(primary allylic)位。这通常通过自由基溴化或自由基氯化之类的方式,或通过二次处理卤化橡胶之类的方法,如通过加热橡胶而实现,以形成烯丙基卤化丁基和星形支化丁基橡胶。形成烯丙基卤化聚合物的普通方法由Gardner等在US 4,632,963;US 4,649,178;US 4,703,091中描述。因此,在本发明的一个实施方案中,卤化丁基橡胶使得卤化多烯烃单元是伯烯丙基卤化单元,和其中伯烯丙基构型的存在量是至少20 mol%(相对卤化多烯烃的总量)(在一个实施方案中),和至少30 mol%(在另一实施方案中)。该排列可描述为以下的(3),其中X是卤素,理想地氯或溴,和q是基于卤素的总摩尔数的至少mol%(在一个实施方案中),和至少30摩尔%(在另一实施方案中),和25 mol%-90 mol%(在另一实施方案中):



本发明卤化丁基橡胶的商业实施方案是 Bromobutyl 2222(ExxonMobil Chemical Company)。对于 Bromobutyl 2222, 其 Mooney 粘度是 27-37 (ML 1+8, 在 125℃, ASTM 1646, 改进版), 和溴含量是 1.8-2.2 wt%。另外, Bromobutyl 2222 的固化特性如下: MH 是 28-40 dN·m, ML 是 7-18 dN·m (ASTM D2084, 改进版)。卤化丁基橡胶的另一商业实施方案是 Bromobutyl 2255(ExxonMobil Chemical Company)。其 Mooney 粘度是 41-51 (ML 1+8, 在 125℃, ASTM 1646, 改进版), 和溴含量是 1.8-2.2 wt%。另外, Bromobutyl 2255 的固化特性如下: MH 是 34-48 dN·m, ML 是 11-21 dN·m (ASTM D2084, 改进版)。本发明不限于任何卤化橡胶组分的商业来源。

在本发明溴化橡胶组分的另一实施方案中, 使用支化或"星形支化"卤化丁基橡胶。在一个实施方案中, 星形支化卤化丁基橡胶("SBHR") 是卤化或未卤化的丁基橡胶, 和卤化或未卤化的聚二烯或嵌段共聚物的组合物。卤化工艺详细描述于 US 4,074,035; 5,071,913; 5,286,804; 5,182,333 和 6,228,978。本发明不受形成 SBHR 的方法的限定。聚二烯/嵌段共聚物, 或支化剂(以下"聚二烯")通常是阳离子反应性的和在丁基或卤化丁基橡胶的聚合反应过程中存在, 或可与丁基或卤化丁基橡胶共混以形成 SBHR。支化剂或聚二烯可以是任何合适的支化剂, 和本发明不限于用于制备 SBHR 的聚二烯的种类。

在一个实施方案中, SBHR 通常是如上所述的丁基或卤化丁基橡胶与聚二烯和选自苯乙烯, 聚丁二烯, 聚异戊二烯, 聚戊间二烯, 天然橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 乙烯-丙烯二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的部分氢化的聚二烯的共聚物的组合

物。基于单体wt%,这些聚二烯的存在量大于0.3 wt%(在一个实施方案中),和是0.3-3 wt%(在另一实施方案中),和0.4-2.7 wt%(在另一实施方案中)。

本发明SBHR的一个商业实施方案是相对SBHR具有Mooney粘度(ML 1+8,在125℃,ASTM 1646,改进的)27-37,和溴含量2.2-2.6 wt%的Bromobutyl 6222(ExxonMobil Chemical Company)。另外,Bromobutyl 6222的固化特性如下:MH是24-38 dN m,ML是6-16 dN·m(ASTM D2084,改进的)。

卤化橡胶组分在本发明共混物中的存在量是10-90 phr(在一个实施方案中),20-80 phr(在另一实施方案中),和30-70 phr(在另一实施方案中),其中理想的范围可以是任何phr上限与任何phr下限的任何组合。

粘土

本发明的组合物包括至少一种以上所述的通过任何合适的方式与至少一种与剥落添加剂预混或未预混的可膨胀粘土共混的互聚物或卤化丁基橡胶。适用于本发明的可膨胀层状粘土材料包括天然或合成页硅酸盐,尤其近晶型粘土如蒙脱石,囊脱石,贝得石,铬岭石,合成锂皂石,锂蒙脱石,滑石粉,铈蒙脱石,麦羟硅钠石,水羟硅钠石,富镁蒙脱石和类似物,以及蛭石,埃洛石,铝酸盐氧化物,水滑石和类似物。这些层状粘土一般包括包含多个以层间距4埃或更低紧密结合在一起的具有厚度8-12埃的硅酸盐片的颗粒,和包含存在于层间表面上的可交换性阳离子如Na,Ca⁺²,K⁺或Mg⁺²。

层状粘土可通过用能够经历与存在于层状硅酸盐的层间表面上的阳离子的离子交换反应的有机分子(膨胀或剥落"剂"或"添加剂")处理而插层和剥落。合适的剥落添加剂包括阳离子表面活性剂如铵,烷基胺或烷基铵(伯,仲,叔和季),脂族、芳族或芳基脂族胺的磷或硫衍生物,磷和硫化物。理想的胺化合物(或相应的铵离子)是具有结构R²R³R⁴N的那些,其中R²,R³,和R⁴是C₁-C₃₀烷基或烯烃(在一个实施方案中),C₁-C₂₀烷基或烯烃(在另一实施方案中),可相同或不同。在一个实施方案中,剥落

剂是所谓的长链叔胺,其中至少 R^2 是 C_{14} - C_{20} 烷基或烯烃。

另一种类的剥落添加剂包括可共价键接到层间表面上的那些。这些包括具有结构 $-Si(R^5)_2R^6$ 的聚硅烷,其中 R^5 在每次出现是相同或不同的和选自烷基,烷氧基或氧基硅烷和 R^6 是可与复合材料的基质聚合物相容的有机基团。

其它合适的剥落添加剂包括包含2-30个碳原子的质子化氨基酸和其盐如12-氨基十二酸, ϵ -己内酰胺和类似材料。合适的膨胀剂和用于插层层化硅酸盐的方法公开于US 4,472,538; 4,810,734; 4,889,885以及W092/02582。

在本发明的优选实施方案中,一种或多种剥落添加剂能够与互聚物上的卤素位反应,以形成有助于剥落粘土的复合物。在一个实施方案中,添加剂包括所有的伯,仲和叔胺和膦;烷基和芳基硫化物和硫醇;和其多官能变型。理想的添加剂包括:长-链叔胺如N,N-二甲基-十八烷基胺,N,N-二(十八烷基)-甲基胺,所谓的二氢化牛油烷基-甲基胺和类似物,和胺-封端的聚四氢呋喃;长链硫醇和硫代硫酸盐化合物如六亚甲基硫代硫酸钠。

如本文所述的剥落添加剂在组合物中以实现通过这里所述的渗透性试验而测定的最佳空气停留的量存在。例如,添加剂的存在量可以是0.1-20 phr(在一个实施方案中),和0.2-15 phr(在另一实施方案中),和0.3-10 phr(在另一实施方案中)。剥落添加剂可在任何阶段加入组合物;例如,添加剂可被加入互聚物中,随后加入粘土,或可被加入互聚物和粘土混合物中;或在另一实施方案中添加剂可首先与粘土共混,随后与互聚物共混。

在本发明的另一实施方案中,改进的互聚物不渗透性通过存在至少一种多官能固化剂而实现。这些多官能固化剂的一个实施方案可描述为结构式 $Z--R^7--Z'$,其中 R^7 是取代的或未取代的 C_1 - C_{15} 烷基, C_2 - C_{15} 烯基,和 C_6 - C_{12} 环状芳族部分之一;和Z和Z'是相同或不同的和是硫代硫酸盐基团,巯基基团,醛基团,羧酸基团,过氧化物基团,烯基基团,或能够分子间或分子内地交联一或多条具有反应性基团如不饱和度的聚合物链

的其它类似基团之一。所谓的二硫代硫酸盐化合物是包括在以上结构式中的多官能化合物的理想种类的一个实例。这些多官能固化剂的非限定性例子是例如六亚甲基二(硫代硫酸钠)和六亚甲基二(肉桂醛),和其它是橡胶配混领域中熟知的。这些和其它合适的试剂公开于,例如,Blue Book,用于橡胶的材料,配混成分,机器和服务(Don.R.Smith编辑,Lippincott & Petto Inc.2001)。多官能固化剂,如果存在,可以是组合物的0.1-8 phr(在一个实施方案中),和0.2-5 phr(在另一实施方案中)。

用上述膨胀剂处理导致层状片的插层或"剥落",这是因为将层固定在一起的离子力下降并在层之间引入了用于使层间间隔大于4埃,优选大于9埃的距离的分子。该分离使得层状硅酸盐更容易在层之间吸收吸附可聚合单体材料和聚合物材料并当插层物与基质聚合物材料剪切混合时有助于进一步脱层,得到剥落层在聚合物基质内的均匀分散。

被引入按照本发明的实施方案的纳米复合材料中的粘土或剥落粘土的量足以表现出纳米复合材料的机械性能或阻挡层性能,例如,拉伸强度或氧渗透性的提高。用量一般是0.5-10 wt%(在一个实施方案中),和1-5 wt%(在另一实施方案中),基于纳米复合材料的聚合物含量。如果以在每1百份橡胶中的份数表示(phr),粘土或剥落粘土可以是组合物的1-30 phr(在一个实施方案中),和5-20 phr(在另一实施方案中)。在一个实施方案中,剥落粘土是烷基胺剥落粘土。

第二橡胶组分

第二橡胶,或"通用橡胶"组分可存在于本发明的组合物和最终用途制品中。这些橡胶包括,但不限于硅橡胶,聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)橡胶,天然橡胶,聚异戊二烯橡胶,聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)橡胶(SBR),聚丁二烯橡胶(BR),聚(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶(IBR),苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR),乙烯-丙烯橡胶(EPM),乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM),聚硫化物,丁腈橡胶,氧化丙烯聚合物,星形支化丁基橡胶和卤化星形支化丁基橡胶,溴化丁基橡胶,氯化丁基橡胶,星形支化聚异丁烯橡胶,星形支化溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶;聚(异丁烯-共聚-p-甲基苯乙烯)和卤化聚(异丁烯-共聚-p-甲基苯乙烯),例如,异丁烯衍生单元,p-甲基苯乙烯衍生单元,和p-

溴甲基苯乙烯衍生单元的三元聚合物,和其混合物。

所存在的第二橡胶组分的理想实施方案是天然橡胶。天然橡胶由 Subramaniam 详细描述于 橡胶技术 179-208(Maurice Morton, Chapman & Hall 1995)。本发明天然橡胶的理想实施方案选自 Malaysian 橡胶如 SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20, 和 SMR 50 和其混合物,其中天然橡胶具有在 100℃ 下的 Mooney 粘度 (ML 1+4) 30-120, 更优选 40-65。本文所提及的 Mooney 粘度试验是按照 ASTM D-1646 进行的。

聚丁二烯 (BR) 橡胶是可用于本发明组合物的另一理想的第二橡胶。聚丁二烯橡胶在 100℃ (ML 1+4) 下测定的 Mooney 粘度可以是 35-70, 40-约 65 (在另一实施方案中), 和 45-60 (在另一实施方案中)。可用于本发明的这些合成橡胶的一些商业例子是 NATSYN™ (Goodyear Chemical Company), 和 BUDENE™ 1207 或 BR 1207 (Goodyear Chemical Company)。理想的橡胶是高顺式-聚丁二烯 (顺式-BR)。“顺式-聚丁二烯”或“高顺式-聚丁二烯”是指,使用 1,4-顺式聚丁二烯,其中顺式组分的量是至少 95%。用于组合物的高顺式-聚丁二烯商业产物的一个例子是 BUDENE™ 1207。

乙烯和丙烯衍生单元的橡胶如 EPM 和 EPDM 也适用作第二橡胶。适用于制造 EPDM 的共聚单体的例子是乙烯降冰片烯, 1,4-己二烯, 二环戊二烯, 以及其它。这些橡胶描述于 橡胶技术 260-283 (1995)。合适的乙烯-丙烯橡胶是可以 VISTALON™ 购得 (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX)。

在另一实施方案中,第二橡胶是作为三元聚合物组合物一部分的卤化橡胶。卤化丁基橡胶是溴化丁基橡胶,和在另一实施方案中是氯化丁基橡胶。卤化丁基橡胶的一般性能和加工描述于 VANDERBILT 橡胶手册 105-122 (Robert F. Ohm 编辑, R.T. Vanderbilt Co., Inc. 1990), 和 橡胶技术 311-321 (1995)。丁基橡胶, 卤化丁基橡胶, 和星形支化丁基橡胶由 Edward Kresge 和 H.C. Wang 描述于 8 KIRK-OTHMER 化学技术百科全书 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. 第四版 1993)。

本发明的第二橡胶组分包括,但不限于以下至少一种或多种: 溴化丁基橡胶,氯化丁基橡胶,星形支化聚异丁烯橡胶,星形支化溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶; 卤化聚(异丁烯-共聚-p-甲基苯乙烯),例如,异丁烯衍生单元,p-甲基苯乙烯衍生单元,和p-溴甲基苯乙烯衍生单元的三元聚合物(BrIBMS),和US5,162,445;US4,074,035;和US4,395,506中的类似的卤代甲基化芳族互聚物; 卤化异戊二烯和卤化异丁烯共聚物,聚氯丁二烯,和类似物,和任何以上的混合物。 卤化橡胶组分的一些实施方案还描述于US 4,703,091和4,632,963。

在本发明的一个实施方案中,所谓的半结晶共聚物("SCC")作为第二"橡胶"组分存在。 半结晶共聚物描述于WO00/69966。 一般,SCC在一个实施方案中是乙烯或丙烯衍生单元和 α -烯烃衍生单元的共聚物,所述 α -烯烃具有4-16个碳原子,和在另一实施方案中SCC是乙烯衍生单元和 α -烯烃衍生单元的共聚物,所述 α -烯烃具有4-10个碳原子,其中SCC具有一定的结晶度。 在进一步实施方案,SCC是1-丁烯衍生单元和另一 α -烯烃衍生单元的共聚物,所述另一 α -烯烃具有5-16个碳原子,其中SCC还具有一定的结晶度。 SCC也可是乙烯和苯乙烯的共聚物。

弹性体组合物的第二橡胶组分的存在量可以是最高90 phr(在一个实施方案中),最高50 phr(在另一实施方案中),最高40 phr(在另一实施方案中),和最高30 phr(在另一实施方案中)。 在另一实施方案中,第二橡胶的存在量是至少2 phr,和至少5 phr(在另一实施方案中),和至少5 phr(在另一实施方案中),和至少10 phr(在另一实施方案中)。 理想的实施方案可包括任何phr上限和任何phr下限的任何组合。 例如,第二橡胶(单独或作为橡胶的共混物)例如NR和BR的存在量可以是5 phr-90 phr(在一个实施方案中),和10-80 phr(在另一实施方案中),和30-70 phr(在另一实施方案中),和40-60 phr(在另一实施方案中),和5-50 phr(在另一实施方案中),和5-40 phr(在另一实施方案中),和20-60 phr(在另一实施方案中),和20-50 phr(在另一实施方案中),所选实施方案取决于该组合物的所需最终应用场合。

热塑性材料

本发明组合物可视需要包括热塑性树脂。适用于本发明的热塑性工程树脂可单个或组合使用和是包含氮,氧,卤素,硫或能够与芳族官能团如卤素或酸性基团相互作用的其它基团的树脂。树脂在纳米复合材料中的存在量是纳米复合材料的30-90 wt% (在一个实施方案中),和40-80 wt% (在另一实施方案中),和50-70 wt% (在另一实施方案中)。在再一个实施方案中树脂的存在量是大于纳米复合材料的40wt%,和大于60wt% (在另一实施方案中)。

合适的工程树脂包括选自聚酰胺,聚酰亚胺,聚碳酸酯,聚酯,聚砜,聚内酯,聚缩醛,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS),聚亚苯基氧化物(PPO),聚亚苯基硫化物(PPS),聚苯乙烯,苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN),苯乙烯马来酸酐树脂(SMA),芳族聚酮(PEEK,PED,和PEKK)和其混合物的树脂,和视需要,聚烯烃。

合适的热塑性聚酰胺(尼龙)包含结晶或树脂状,高分子量固体聚合物(包括在聚合物链内具有重复酰胺单元的共聚物 and 三元聚合物)。聚酰胺可通过一种或多种 ϵ 内酰胺如己内酰胺,吡咯烷酮,月桂基内酰胺和氨基十一酸内酰胺,或氨基酸的聚合反应,或通过二元酸和二胺的缩合而制成。成纤和模塑级尼龙都是合适的。这些聚酰胺的例子是聚己内酰胺(尼龙-6),聚月桂基内酰胺(尼龙-12),聚六亚甲基己二酰二胺(尼龙-6,6),聚六亚甲基壬二酰二胺(尼龙6,9),聚六亚甲基癸二酰二胺(尼龙-6,10),聚六亚甲基间苯二甲酰二胺(尼龙-6,IP)和11-氨基-十一酸(尼龙-11)的缩合产物。令人满意的聚酰胺(尤其软化点低于275℃的那些)的其它例子描述于16化学技术百科全书1-105(John Wiley & Sons 1968),聚合物科学和工程简明百科全书748-761(John Wiley & Sons,1990),和10聚合物科学和技术百科全书392-414(John Wiley & Sons 1969)。市售热塑性聚酰胺可有利地用于本发明,其中具有软化点或熔点160-260℃的线性结晶聚酰胺是优选的。

可以使用的合适的热塑性聚酯包括酸酐的脂族或芳族多羧酸酯之一或混合物和二醇之一或混合物的聚合物反应产物。令人满意的聚酯的例子包括聚(反式-1,4-环亚己基), C_{2-6} 烷烃二羧酸酯如聚(反式-1,4-环

亚己基琥珀酸酯)和聚(反式-1,4-环亚己基己二酸酯);聚(顺式或反式-1,4-环己烷二亚甲基)烷烃二羧酸酯如聚(顺式-1,4-环己烷-二-亚甲基)草酸酯和聚-(顺式-1,4-环己烷-二-亚甲基)琥珀酸酯,聚(C_{2-4} 亚烷基对苯二甲酸酯)如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸四亚甲基酯,聚(C_{2-4} 亚烷基间苯二甲酸酯)如聚间苯二甲酸乙二醇酯和聚间苯二甲酸四亚甲基酯和类似材料。优选的聚酯衍生自芳族二羧酸如萘二甲酸或邻苯二甲酸和 C_2 - C_4 二醇,如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。优选的聚酯具有熔点 160°C - 260°C 。

可用于本发明的聚(亚苯基醚)(PPE)热塑性工程树脂是通过烷基取代的苯酚的氧化偶联聚合反应而制成的熟知的市售材料。它们一般是具有玻璃转变温度 190°C - 235°C 的线性,无定形聚合物。这些聚合物,其制备方法和与聚苯乙烯的共混物进一步描述于US 3,383,435。

可以使用的其它热塑性树脂包括上述聚酯的聚碳酸酯类似物如链段化聚(醚-共聚-邻苯二甲酸酯);聚己内酯聚合物;苯乙烯树脂如苯乙烯与低于50 mol% 丙烯腈的共聚物(SAN)和苯乙烯,丙烯腈和丁二烯的树脂状共聚物(ABS);砜聚合物如聚苯基砜;乙烯和 C_2 - $C_8\alpha$ -烯烃的共聚物和均聚物,在一个实施方案中丙烯衍生单元的均聚物,和在另一实施方案中乙烯衍生单元和丙烯衍生单元的无规共聚物或嵌段共聚物,和本领域已知的类似工程树脂。

本发明组合物也可包括一种或多种填料组分如碳酸钙,粘土,云母,硅石和硅酸盐,滑石,二氧化钛,和炭黑。在一个实施方案中,填料是炭黑或改性炭黑。优选的填料是半增强级炭黑,存在量是共混物的10-150 phr,更优选30-120 phr。例如描述于橡胶技术59-85(1995)的有用级炭黑是N110-N990。更理想地,可用于,例如,轮胎胎面的炭黑的实施方案是按照ASTM(D3037,D1510,和D3765)提供的N229,N351,N339,N220,N234和N110。可用于,例如,轮胎侧壁的炭黑的实施方案是N330,N351,N550,N650,N660,和N762。可用于,例如,轮胎内衬的炭黑的实施方案是N550,N650,N660,N762,和N990。

本发明组合物可视需要包括能够固化该共混物的官能化弹性体共

聚物组分以提供可硫化组合物的固化剂体系。用于本发明弹性体共聚物组分的合适的固化剂体系包括有机过氧化物,氧化锌(并结合有硬脂酸锌或硬脂酸)和,视需要,一种或多种以下促进剂或硫化剂: Permalux(二儿茶酚硼酸酯的二-邻-甲苯基胍盐),HVA-2(m-亚苯基二马来酰亚胺),Zisnet(2,4,6-三巯基-5三嗪),ZDEDC(二乙基二硫代氨基甲酸锌)和其它二硫代氨基甲酸盐,Tetrone A(二五亚甲基秋兰姆六硫化物),Vultac-5(烷基化苯酚二硫化物),SP1045(苯酚甲醛树脂),SP1056(溴化烷基苯酚甲醛树脂),DPPD(二苯基亚苯基二胺),水杨酸(o-羟基苯甲酸),木松香(松香酸),和TMTDS(四甲基秋兰姆二硫化物)(并结合有硫)。组合物也可使用紫外光或电子照射而固化。

本发明组合物也可包含其它常规添加剂如染料,颜料,抗氧化剂,热和光稳定剂,增塑剂,油和本领域已知的其它成分。

组分的共混通过将聚合物组分和插层物形式的粘土在任何合适的混合设备如Banbury™混合器,Brabender混合器或优选混合器/挤出机中结合和在温度120℃至最高300℃下在足以使粘土插层物剥落和变得均匀分散在聚合物内的剪切条件下混合而进行,以形成纳米复合材料。

本发明组合物可被挤出,压塑,吹塑或注塑成各种成型制品,包括纤维,膜,工业部件如汽车部件,用具外壳,消费品,包装和类似物。所得制品同时具有高冲击强度和低蒸气渗透性。尤其是,本文所述的组合物可用于空气阻挡层如气囊,和汽车(包括卡车,商务车和/或客车)或飞机内衬和内管。

因此本发明的一个实施方案是包括纳米复合材料,它包含一种或多种粘土,互聚物,一种或多种剥落添加剂;其中所述一种或多种剥落剂是有结构式 $R^2R^3R^4N$ 的胺,其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同或不同的 C_1 - C_{20} 烷基或烯烃。该组合物适合做例如装有气胎的轮胎组件,尤其是胎面,侧壁,内衬和内胎。所述的组合物尤其适合做空气阻挡层如气囊,和轮胎内衬和内管。该组合物还可包含一种或多种上述的多官能固化剂。

适用于本发明组合物的互聚物的另一实施方案可以描述为包含所述互聚物重量的3 wt% -15 wt% 对-甲基苯乙烯衍生单元和0.2 mol%

-1.5 mol% 对-(溴代甲基苯乙烯)衍生单元的聚异丁烯互聚物。

本发明组合物或气体阻隔层的一实施方案中，该互聚物为C₄-C₇异单烯烃衍生单元、对-甲基苯乙烯衍生单元和对-(卤代甲基苯乙烯)衍生单元的共聚物，其中所述对-(卤代甲基苯乙烯)衍生单元的含量在一实施方案中为基于引入该互聚物的单体衍生单元的总摩尔数量的0.4-1.5mol%，和对-甲基苯乙烯的含量为所述互聚物重量的3-10mol%。

本发明组合物的一实施方案中，剥落胺可以描述为至少R²为C₁₄-C₂₀烷基或烯烃。在另一实施方案中，该剥落剂选自N,N-二甲基-十八烷基胺，N,N-二(十八烷基)-甲基胺，二氢化牛油烷基-甲基胺，胺-封端的聚四氢呋喃，及其混合物。

在另一实施方案中，该剥落剂是硫代硫酸盐化合物或选自描述为结构式Z--R⁷--Z'的结构的其他化合物，其中R⁷是取代的或未取代的C₁-C₁₅烷基，C₂-C₁₅烯基，和C₆-C₁₂环状芳族结构部分之一；和Z和Z'是相同或不同的和是硫代硫酸盐基团，巯基基团，醛基团，羧酸基团，过氧化物基团，烯基基团，或能够分子间或分子内地交联一或多条具有反应性基团如不饱和度的聚合物链的其他类似基团之一。在一实施方案中，硫代硫酸盐化合物是六亚甲基硫代硫酸钠。

在另一实施方案中，一种或多种多官能固化剂，当存在时，选自描述为结构式Z--R⁷--Z'的结构，其中R⁷是取代的或未取代的C₁-C₁₅烷基，C₂-C₁₅烯基，和C₆-C₁₂环状芳族结构部分之一；和Z和Z'是相同或不同的和是硫代硫酸盐基团，巯基基团，醛基团，羧酸基团，过氧化物基团，烯基基团，或能够分子间或分子内地交联一或多条具有反应性基团如不饱和度的聚合物链的其他类似基团之一。该结构的实例包括六亚甲基双(硫代硫酸钠)和六亚甲基双(肉桂醛)及其混合物。因此，在该组合物的一实施方案中这些“多官能固化剂”可以作为单独的剥落添加剂，或作为除了其它的剥落添加剂外的固化剂。

在一实施方案中，该剥落添加剂在纳米复合材料中的存在量是0.1-30 phr，在另一实施方案中为5-20 phr。

在本发明组合物另一实施方案中,烷基胺剥落粘土是二甲基牛油烷基辛基甲基硫酸铵(ammonia methyl sulfate)剥落的粘土;和在另一实施方案中在纳米复合材料的存在量是0.3-20 phr。在另一实施方案中烷基胺剥落粘土是二甲基二氢化牛油烷基氯化铵(ammonia chloride)剥落的粘土。

在另一实施方案中,本发明组合物或气体阻隔层还可以包含固化剂,例如锌,硬脂酸锌,硬脂酸,硫,和其混合物,和其它金属、金属氧化物、金属-羧酸(脂肪酸)复合物,这是橡胶固化领域中常用的。

在另一实施方案中,粘土在与互聚物共混之前预处理;另一实施方案中,互聚物,粘土和剥落添加剂一起加入(因此,不预处理)。

以下实施例说明本发明。

试验方法 & 实施例

渗透性试验。所有的试样在缓慢冷却下压塑以提供无缺陷的垫。压缩和固化压机用于橡胶样品。压塑垫的典型厚度是约15 mil。使用Arbor压机,随后由模塑垫穿孔出2"直径圆盘以用于渗透性试验。这些圆盘在测量之前在真空炉在60℃下调控过夜。氧渗透测量使用Mocon OX-TRAN 2/61渗透性测试仪在40℃下在R.A.Pasternak 等人在8聚合物科学杂志:PART A-2 467(1970)中所述的原理下进行。将如此制成的圆盘安装到模板上并用真空脂密封。10 psi氮保持在圆盘的一面上,而另一面是10 psi氧。在氮侧使用氧传感器,可检测氮侧的氧浓度随着时间的增加。记录氧透过圆盘,或氮侧的氧浓度达到恒定值所需的时间并用于确定氧渗透性。

BIMS与Cloisite粘土和胺的混合使用Brabender™混合器在150℃和60 rpm下进行。固化剂随后加入磨机。Cloisite粘土在其用于混合之前干燥过夜。这些混合物的组成列于表2。叔胺分别以0.5和1摩尔当量溴的量加入。橡胶和叔胺首先在6分钟内,随后Cloisite粘土在另外5分钟内加入。所有的BIMS共混物固化以制备用于渗透性测量(使用Mocon渗透性测试仪)的垫。所选的组合物1A-8A,1B-8B,1C-8C,和1D-4D的渗透性值列于表2-5。数据表明,叔胺和多官能固化剂的加入提高了BIMS

互聚物的空气不渗透性。在表4中,预处理的粘土与叔胺一起的加入表现出对BIMS互聚物样品3C和7C的空气不渗透性的进一步提高。在表5中,处理粘土和胺的加入表现出对具有溴水平1.2 mol%的BIMS互聚物的空气不渗透性的提高。

本发明纳米复合材料组合物的氧渗透率 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$) 在一个实施方案中(在 40°C),低于20 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$),在另一实施方案中低于18 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$),在另一实施方案中低于15 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$),在另一实施方案中理想地低于13 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$),在另一实施方案中低于10 ($\text{cc} \cdot \text{mil}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})$)。

本发明最终纳米复合材料的实施方案可用作空气阻挡层,如用于生产机动车的内衬。尤其是,纳米复合材料可用于制品的内衬和内管如卡车轮胎,公共汽车轮胎,轻便汽车,摩托车轮胎,越野轮胎,和类似物。本内衬组合物的改进的耐热老化性使得它特别适用于卡车轮胎以增加轮胎的修补胎面能力。

尽管本发明已根据特殊实施方案描述和说明,但本领域普通技术人员可以理解,本发明自身可进行在本文中没有说明的许多不同的变化。由于这些原因,在确定本发明真实范围时应该参考所附权利要求书。

所有的优先权文件在此作为参考引入,用于其中允许这些引入的所有司法范畴。另外,本文所引用的所有的文件,包括试验步骤在此完全作为参考引入,用于其中允许这些引入的所有司法范畴。

表1.材料描述

品名	描述	材料
BIMS 8-94	BIMS 89-4橡胶, 45ML*, 0.75 mol% Br, 5wt% PMS	EXXPRO 89-4, ExxonMobil Chemical
BIMS 3035	BIMS 3035橡胶, 45ML*, 0.48 mol% Br, 5wt%PMS	EXXPRO Elastomers 3035, ExxonMobil Chemical
BIMS 3745	BIMS 橡胶, 45ML*, 1.2 mol% Br, 7.5wt%PMS	EXXPRO Elastomers 3745, ExxonMobil Chemical
DM16D	叔胺,十六烷基-二甲基胺	Armeen DM16D, Akzo Nobel Chemical
M2HT	叔胺,二氢化牛油烷基-甲 基胺**	Armeen M2HT, Akzo Nobel Chemical
6A	用二甲基二氢化牛油烷 基氯化铵处理的蒙脱石 粘土	Cloisite 6A, Southern Clay
Na	具有Na抗衡离子的蒙脱 石粘土	Cloisite Na, Southern Clay
HTS	六亚甲基二硫代硫酸二 钠盐	Flexsys Duralink HTS
乙炔黑	炭黑	例如Harwick Standard; R.T. Vanderbilt; Degussa-Huls.
THF-N	胺封端的聚四氢呋喃	Aldrich Chemical

*:ML是在125℃和约1s⁻¹下测定的Mooney粘度(1+8)

**:氢化牛油包含饱和的3.5 % C₁₄,0.5 % C₁₅,31 % C₁₆,1 % C₁₇,61 % C₁₈和不饱和的3 % C₁₈(2/3的烷基基团是C₁₈)

表2.具有DM16D/M2HT和Na(未处理粘土)的BIMS粘土共混物

组分(phr)	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
Na(粘土)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (t-胺)	3.6	7.2	0	0	3.2	6.4	0	0
M2HT(t-胺)	0	0	7	14	0	0	6.3	12.6
ZnO	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
硬脂酸锌	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
硬脂酸	4	4	4	4	3.6	3.6	3.6	3.6
渗透率(cc · mil/(m ² · 天 · mmHg))	-	-	25.1	26.9	-	-	22.3	25.4

表3.具有HTS/THF-N的BIMS粘土共混物

组分(phr)	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
BIMS 3035	100	100	100	100	100	100	100	100
THF-N(胺)	0	0	0	0	0	0	1	1
6A(粘土)	0	0	9	0	9	0	0	0
Na(粘土)	0	0	0	9	0	9	9	9
炭墨	30	30	30	30	30	30	30	30
氧化锌	2	0	2	2	0	0	2	0
辛酸锌	0	2	0	0	2	2	0	2
HTS(硫代硫酸盐)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
渗透率(cc · mil/(m ² · 天 · mmHg))	19.1	19.9	18.7	16.9	19.3	17.0	17.1	16.8

表4.具有DM16D/M2HT和6A(处理粘土)的BIMS粘土共混物

组分(phr)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
6A(粘土)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (胺)	3.6	7.2	0	0	3.2	6.4	0	0
M2HT(胺)	0	0	7	14	0	0	6.3	12.6
ZnO	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
硬脂酸锌	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
硬脂酸	4	4	4	4	3.6	3.6	3.6	3.6
渗透率(cc · mil/(m ² · 天 · mmHg))	23.7	-	17.3	-	-	-	15.7	-

表5.包含粘土和DM16D/M2HT的BIMS/CB复配物

组分(phr)	1D	2D	3D	4D
BIMS 3745	100	100	100	100
N660(炭黑)	60	60	60	60
6A(粘土)	0	3	3	3
DM16D (胺)	0	0	1.48	0
M2HT(胺)	0	0	0	0.96
ZnO	1	1	1	1
MBTS	1.25	1.25	1.25	1.25
S	0.5	0.5	0.5	0.5
硬脂酸	1	1	1	1
渗透率(cc · mil/(m ² · 天 · mmHg))	15.85	15.38	13.68	12.92