

# SBR 粘土纳米复合材料流变性能的研究

张惠峰,冯予星,吴友平,王益庆,张立群

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:**用透射电子显微镜和孟山都流变仪研究了SBR粘土纳米复合材料和SBR炭黑混炼胶的微观结构、流变性能和挤出膨胀性能。结果表明:粘土和炭黑在SBR中均达到纳米级分散,但粘土为片层结构而炭黑为近似球形粒子,两种胶料的流变性能有所不同;在填充剂用量相同的条件下,SBR粘土胶料的粘度比SBR炭黑胶料大;在相同的挤出速率下,SBR粘土胶料具有比SBR炭黑胶料更好的挤出物外观和较小的挤出膨胀比,可以在较高的速率下挤出。

**关键词:**SBR;粘土;炭黑;纳米复合材料;流变性能;微观结构;挤出膨胀性能

**中图分类号:**TQ333.6;TQ330.38<sup>+</sup>3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2001)01-0010-05

近年来,由于达到纳米级分散的填料粒子可赋予材料许多优异的性能,因此纳米复合材料已在许多科学领域受到了广泛的重视,成为材料科学研究的热点。聚合物基纳米复合材料也在近几年蓬勃发展起来<sup>[1]</sup>。

纳米材料是指在材料两相显微结构中至少有一相的一维尺寸达到纳米级,其中纳米粒子相是由数目很少的原子或分子组成的聚集体,粒子直径小于100 nm。

粘土由层状硅酸盐组成,其来源广泛且价格低廉,因此国内外许多人将粘土作为分散相,采用不同方法制备出了粘土/聚合物基纳米复合材料<sup>[2~4]</sup>。我们采用独创的乳液法成功制备了SBR粘土纳米复合材料,前文<sup>[5]</sup>已有详细介绍。本试验对其微观结构和流变性能进行了研究,以期对纳米复合材料的工业化应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SBR胶乳,固形物质量分数为0.25,齐鲁石化股份有限公司产品;SBR,牌号为

SBR1502,吉林化学工业股份有限公司产品;粘土,吉林省四平市澎润土厂产品。

### 1.2 测试和表征

用日立H-1800型透射电子显微镜(TEM)观察相态结构。用美国孟山都加工性能测定仪研究胶料的流变性,毛细管直径为1.5 mm,长径比为20,试验温度为80和100℃,柱塞速度分别为0.508,5.08,15.24和50.8 mm·min<sup>-1</sup>。

将挤出物停放1 min后,用读数显微镜测定其直径,并计算挤出物的挤出膨胀比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶料的微观结构

SBR炭黑混炼胶(炭黑用量为20份)的TEM照片(放大倍数为1万)见图1。

从图1可以看出,炭黑为球形颗粒,而且在橡胶中的分散性较好,基本上没有直径大于100 nm的粒子存在(图中大黑粒子为氧化锌),因此SBR炭黑胶料也属于纳米复合材料<sup>[6]</sup>。

SBR粘土胶料(粘土用量为20份)的TEM照片见图2。

从图2可以看出,粘土为片层结构,而且存在着不同的分散结构,即:不同厚度粘土晶层的紧密结合体、不同厚度粘土晶层的松散结合体(层间距为1~2 nm,其间穿插着单层或多层高

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59773008);中国石油化工总公司技术发展项目(X598016)

作者简介:张惠峰(1972-)女,山西沁源人,太原双喜轮胎工业股份有限公司助理工程师,在读硕士研究生。



图 1 SBR 炭黑混炼胶 TEM 照片



(a)放大 1 万倍



(b)放大 5 万倍

图 2 SBR 粘土胶料的 TEM 照片

分子)和粘土单晶层(部分粘土的片层厚度达到 1 nm)。因此, SBR 粘土胶料为纳米复合材料。

### 2.2 胶料的流变性能

SBR 为假塑性流体, 其表观粘度( $\eta_a$ )和剪切速率( $\dot{\gamma}_w$ )的关系服从幂律流体规律。基体的假塑性决定了复合材料的假塑性, 因此粘土填充胶料和炭黑混炼胶同样属于假塑性流体, 而填料的品种和用量均影响其流变性能。

#### 2.2.1 粘土用量对 SBR 胶料流变性能的影响

粘土用量对 SBR 胶料流变性能的影响见图 3。

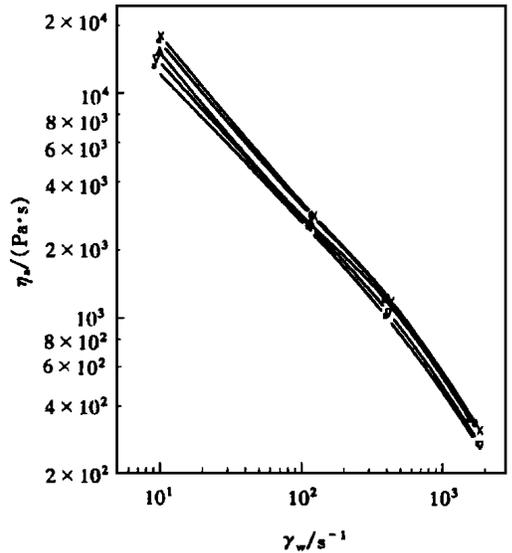


图 3 粘土用量对 SBR 胶料流变性能的影响

■—0 份; ▽—10 份; ▲—20 份; ●—30 份; ×—40 份

从图 3 可以看出, 剪切速率增大, 胶料的表观粘度下降。其原因在于提高剪切速率有利于大分子链的断裂和缠结点的解脱, 同时外力作用时间比大分子松弛时间短, 使分子链来不及收缩, 减小了流动阻力, 导致粘度下降。

随着粘土用量的增大, SBR 胶料的表观粘度增大, 而且增大趋势较为明显, 这是由粘土纳米复合材料的结构决定的。

粘土与橡胶的结合有化学作用和物理吸附两种结合力, 粘土具有独特的晶层重叠结构, 相邻晶层带有负电荷, 因而其晶层间一般吸附着阳离子, 这种结构使得一些极性分子可以进入单位晶层中, 并可发生外界阳离子与内部阳离子间的交换作用。在胶料的制备过程中, 橡胶

穿插分散于粘土片层中,通过反应性偶联剂与粘土形成化学作用力。另外,由于粘土片层在橡胶中达到了纳米级分散,因此具有更大的比表面积,与橡胶产生更大的接触面积,物理吸附力较大。随着粘土用量的增大,分子链受到的牵制作用力增大,因此胶料的粘度增大。

### 2.2.2 炭黑用量对 SBR 胶料流变性能的影响

不同炭黑用量 SBR 胶料的剪切速率对表观粘度的影响见表 1。

表 1 不同炭黑用量 SBR 胶料的剪切速率对表观粘度的影响  $\text{Pa} \cdot \text{s}$

炭黑填充量/份	剪切速率/ $\text{s}^{-1}$			
	7.3	73	219	730
0	12 881.98	2 497.02	1 029.29	275.09
10	11 652.15	2 550.67	1 054.57	274.9
20	13 306.47	2 454.22	1 064.72	303.28
30	13 823.20	2 499.09	1 077.52	309.91
40	14 230.41	2 578.67	1 097.96	297.96

从表 1 可以看出,随炭黑用量增大,特别是炭黑用量较大时,胶料的粘度增大,在低剪切速率区尤为明显。这是因为当橡胶混入炭黑聚集之后,会逐渐形成炭黑胶团,橡胶分子链与炭黑之间有化学和物理作用,形成不稳定的三维炭黑-橡胶网状结构。由于橡胶与炭黑之间的相互作用,一个炭黑粒子可以吸附好几条分子链,形成分子链间的缠结点,阻碍了分子链的运动和滑动。当炭黑用量增大时,炭黑与橡胶之间的相互作用增强,缠结点增多,流动阻力增大,故胶料粘度增大。

在高的剪切速率下,一些网状结构被破坏,包容胶的减少使炭黑的有效浓度降低,致使胶料粘度变小,炭黑的加入对于纯胶的流动性影响并不大,这与 Smit 的研究结果<sup>[7]</sup>相同。粘土用量对胶料流变性能的影响比炭黑用量对胶料流变性能的影响显著。

### 2.2.3 粘土与炭黑填充胶料流变性能对比

SBR 粘土胶料与 SBR 炭黑胶料(填充量均为 20 份)的流变性能对比见图 4。

从图 4 可以看出,在填充量相同的条件下,填充粘土的胶料具有比填充炭黑的胶料更高的粘度。原因是粘土的片层结构不同于炭黑球形

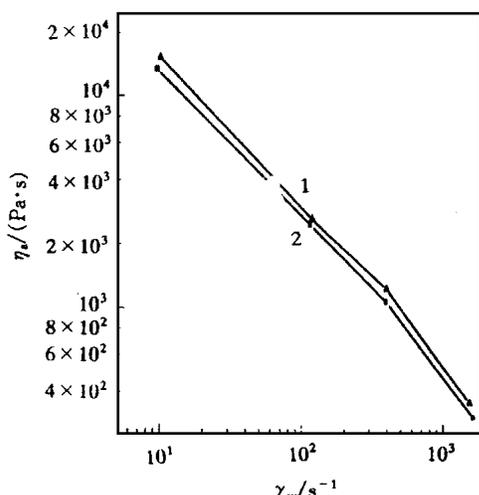


图 4 SBR 粘土胶料与 SBR 炭黑胶料的流变性能对比

1—SBR 粘土胶料; 2—SBR 炭黑胶料

结构,而且粘土在胶料中是纳米级分散,与橡胶之间的化学界面作用力比炭黑和橡胶的物理作用力大,使橡胶分子链的活动空间减小,滑动困难,流动阻力增大较多。

### 2.2.4 温度对胶料流变性能的影响

一般,橡胶的粘度随温度的提高而降低。当温度升高时,链段活动能力增强,体积膨胀,分子间相互作用力减小,流动性增大。由前人的研究<sup>[7]</sup>可知,SBR 的流变性能对温度敏感性较强,而炭黑混炼胶的流变性能对温度敏感性较弱,且随着剪切速率增大而减小。温度对 SBR 粘土胶料流变性能的影响见图 5。

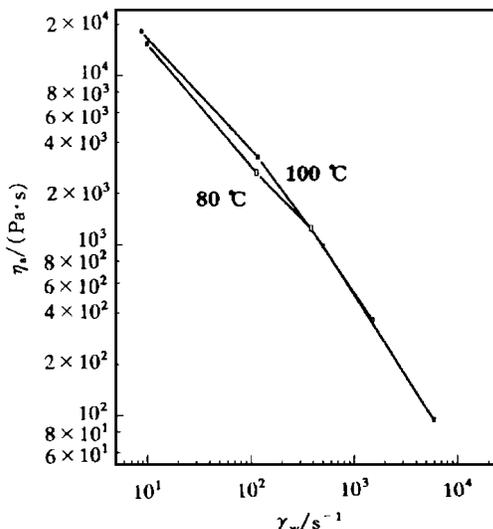


图 5 温度对 SBR 粘土胶料流变性能的影响

从图5可以看出,温度对SBR粘土胶料粘度的影响并不显著。特别是在高剪切速率作用下,几乎没有区别。因此,SBR粘土胶料的加工性能较好,不会因温度的波动而影响产品的质量。

## 2.3 挤出膨胀性能

### 2.3.1 填充剂用量对胶料挤出膨胀性能的影响

填充剂用量对胶料挤出膨胀性能的影响见表2。

表2 填充剂用量对胶料挤出膨胀比的影响

胶料	挤出速率/(mm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )			
	0.508	5.08	15.24	50.8
纯SBR胶料	1.37	1.49	1.39	1.25
粘土填充SBR胶料				
粘土用量为10份	1.17	1.31	1.32	1.31
粘土用量为20份	1.09	1.22	1.26	1.26
粘土用量为30份	1.07	1.53	1.17	1.17
粘土用量为40份	1.01	1.10	1.17	1.08
炭黑填充SBR胶料				
炭黑用量为10份	1.25	1.27	1.36	1.23
炭黑用量为20份	1.24	1.39	1.36	1.31
炭黑用量为30份	1.21	1.36	1.30	1.31
炭黑用量为40份	1.22	1.31	1.22	1.36

从表2可以看出,随着粘土用量的增大,出口膨胀率明显减小,挤出物外观质量提高。熔体破裂是由橡胶的弹性引起的,粘土填充量增大,不仅降低了含胶率,而且对分子链的牵制力增大,使大分子的活动能力降低,弹性减弱,从而提高了挤出物的外观质量。

### 2.3.2 温度对胶料挤出膨胀性能的影响

在温度分别为80和100℃的条件下,选取挤出速率分别为0.508, 5.08, 15.24和50.8 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>,研究SBR粘土胶料的挤出膨胀性能。

试验结果表明,在挤出速率为0.508 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>下的挤出物表面均光滑亮泽,在挤出速率为15.24 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>下的挤出物表面开始出现细螺紋,但在挤出速率为5.08 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>条件下,100℃下的挤出物表面比80℃下的挤出物表面有光泽。

在相同挤出速率下,温度较低时破裂现象严重。这是由于随着温度的升高,高聚物的松

弛时间缩短,因而粘弹效应减弱,使外观质量提高的缘故。

### 2.3.3 SBR 粘土胶料与 SBR 炭黑胶料挤出膨胀性能对比

在填充剂用量相同的条件下,SBR炭黑混炼胶在挤出速率为0.508和5.08 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>下的挤出物表面比较光滑,当挤出速率达到15.24 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>时,挤出物表面出现微细网纹,挤出速率再提高则挤出物表面出现明显波痕。SBR粘土胶料在挤出速率为50.8 mm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>下挤出物表面也只出现微细螺紋,外观较SBR炭黑胶料好。在SBR粘土胶料中,橡胶分子链是插入粘土片层中的,在挤出过程中,片层间产生剪切力,粘土片层沿挤出方向取向,代替橡胶基体产生一定的胶料变形,并且粘土片层对橡胶基体的牵制力较强,橡胶基体发生剪切变形,松弛较快。

SBR炭黑胶料主要由橡胶分子提供变形,变形较大,主要表现为拉伸变形,松弛较慢。在相同的挤出速率下,SBR粘土胶料挤出物的膨胀率远小于SBR炭黑胶料挤出物。

## 3 结论

(1)粘土和炭黑在SBR中均达到了纳米级分散,但粘土为片层结构而炭黑为近似球形粒子,导致材料的流变性能有所不同。在填充剂用量相同时,粘土填充胶料的粘度大于炭黑混炼胶。

(2)随着粘土用量的增大,胶料粘度逐渐增大,且比炭黑混炼胶增大趋势明显。粘土填充胶料对温度敏感性不强,特别是在高剪切速率下,几乎没有差别。

(3)在填充剂用量和挤出速率相同的条件下,高温挤出物外观比低温挤出物好,粘土填充胶料与炭黑混炼胶相比,具有较好的挤出物外观和较小的挤出膨胀比。

(4)粘土填充胶料具有良好的加工性能,有望成为一种经济实用的新型材料。

## 参考文献:

[1] 王 钠,沈静妹.制备聚合物纳米复合材料展望[J].化工

新型材料 1998, 26(1): 8-12

- [2] Frisch H L, Xue Y P. Hybrid inorganic/organic interpenetrating polymer networks based on zeolite 13X and polystyrene[J]. Journal of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1995, 33(12): 1 979.
- [3] Arimitsu U. Composite material containing a layered silicate [P]. USA; US 4 889 885. 1989-12-26.
- [4] 埃克森化学专利公司. 轮胎气密层和内胎用组合物[P]. 中国; CN 1122586A. 1994-04-05.

- [5] 张立群, 王一中, 王益庆, 等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料制备及性能研究[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(2): 6-9.
- [6] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究[A]. '99全国橡胶技术研讨会论文集[C]. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 1999. 339-345.
- [7] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1992. 64-65.

收稿日期: 2000-07-10

## Study on rheological properties of clay/SBR nano-composite

ZHANG Hui-feng, FENG Yu-xing, WU You-ping, WANG Yi-qing, ZHANG Li-qun

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

**Abstract:** The microstructure, rheological properties and die swell of clay/SBR nano-composite and carbon black/SBR compound were investigated with TEM and Monsanto rheometer. The results showed that both clay and CB were dispersed in SBR on nanoscale, but the clay particles were in sheet form and CB particles were in spheric form, and the rheological properties of two compounds were quite different; the viscosity of clay/SBR compound was higher than that of CB/SBR compound at the same loading level; and the clay/SBR compound could be extruded at the higher speed because it had better extrudate appearance and smaller die swell when compared to CB/SBR compound.

**Keywords:** SBR; clay; carbon black; nano-composite; rheology; microstructure; die swell

### 中国将于 2004 年承办国际橡胶会议

中图分类号: TQ330 文献标识码: D

2000 年国际橡胶会议于 2000 年 10 月 31 日至 11 月 2 日在澳大利亚墨尔本市国际会议中心召开。来自世界各国的 200 余名技术专家参加了会议。中国化工学会橡胶专业委员会派人出席了会议。

大会首先由澳大利亚塑料与橡胶协会主席 Dickie 先生致欢迎词, 随后 ANE 银行的高级经济师 Eslake 先生作了题为《世界经济形势》的报告, 论述了欧元和澳元贬值对经济的影响。Siel Richardson 炭黑公司的 Michel Gerspacher 博士作了题为《轮胎胶料中材料的相互作用》的报告。

大会共交流论文 48 篇, 内容包括:

- (1) 配合材料的发展与趋势
- (2) 聚合物的发展与重复使用

(3) 弹性体加工与应用

(4) 聚合物试验与性能

其中, 弹性体加工与应用方面的论文占一半以上, 轮胎产品方面的论文较少。另外, 澳大利亚本地论文占 30% 左右, 日本有 7 篇论文, 其它论文来自美国、德国、法国、加拿大和新加坡等, 中国仅有 1 篇论文入选。

在会议期间, 还召开了组织委员会会议, 达成了逐步提高会费的决议, 并确认了 2001 年国际橡胶会议将在英国举行, 2004 年国际橡胶会议将由中国承办。

中国化工学会橡胶专业委员会秘书处希望国内各橡胶与轮胎公司、院所及高校积极撰写论文参加一年一次的国际橡胶会议。2004 年国际橡胶会议的组织筹备工作将于 2001 年开始进行。

(北京橡胶工业研究设计院 吕秉堂供稿)