

水滑石/环氧化天然橡胶/丁苯橡胶气体阻隔复合材料的性能研究

周仕璋, 刘力*, 胡水, 温世鹏

(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)

摘要:制备水滑石(LDHs)/环氧化天然橡胶/丁苯橡胶气体阻隔复合材料,研究LDHs用量对复合材料的硫化特性、物理性能、动态力学性能、气密性和耐屈挠性能的影响。结果表明:随着LDHs用量增大,复合材料的 t_{90} 缩短,拉伸强度呈增大趋势,储能模量在玻璃态变化不大,在高弹态呈增大趋势;与未添加LDHs的复合材料相比,添加LDHs的复合材料损耗因子在过渡区(0℃)减小,在高温区(60℃)增大;添加5份LDHs的复合材料气密性和耐屈挠性能较好。

关键词:气体阻隔复合材料;水滑石;环氧化天然橡胶;丁苯橡胶;硫化特性;动力学性能;气密性;耐屈挠性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332.5;TQ333.1

文章编号:1000-890X(2019)04-0284-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0284

水滑石[层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide Compounds, LDHs)]制备工艺简单、价格低廉、绿色环保且组分结构可控,近年来其研究和应用取得长足发展^[1]。LDHs具有面厚比大的纳米级大片层结构,片层间的阴离子可以置换,层板间的金属阳离子也可以由半径相近的其他二价或三价金属阳离子取代,使其获得优异的综合性能。LDHs的结构可通过科学调控,获得面厚比和纵横比较大的二维晶体,该晶体表面含大量羟基官能团,片层内无裂缝、规整度较高、边缘缺陷少,起到良好的气体阻隔作用。

环氧化天然橡胶(ENR)是通过环氧化反应使天然橡胶(NR)分子链上部分双键氧化制得的。ENR的极性较NR增大,分子间作用力增强,因此ENR既具有NR的基本结构和性能特点,又具有较多独特性质(如优异的气密性,优良的耐油性能、相容性能和抗湿滑性能,较低的滚动阻力,以及与其他材料良好的粘合性能)。目前,ENR除应用于轮胎外胎、无内胎轮胎内衬层等对耐油性能和气密性要求较高的制品中,还可与其他高分子材料

并用制得多种复合材料。

丁苯橡胶(SBR)为苯乙烯-丁二烯共聚物,具有自熄性以及良好的拉伸性能、弹性、耐臭氧老化性能、耐油性能和耐候性能,可与NR和其他合成橡胶并用,广泛用于轮胎、胶带、胶管、电线电缆、医疗器具等领域,是用量最大的通用合成橡胶,也是较早实现工业化生产的胶种之一。

为了充分利用ENR和LDHs优异的气密性,同时考虑应用SBR研制新一代能够替代丁基橡胶胶料的新材料,本工作制备LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR和SBR(牌号1502),市售品;LDHs,主层板阳离子为镁、铝,呈碱性,自制;炭黑N660,德国德固赛公司产品;环保芳烃油(TDAE),上海泰正化工有限公司产品;硬脂酸、氧化锌、防老剂RD和促进剂DM,河北燕邦化工科技有限公司产品;硫磺,临沂星泰化工有限公司产品。

1.2 试验配方

ENR 50, SBR 50, 炭黑N660 50, 硬脂酸 2, 氧化锌 3, 防老剂RD 1, LDHs 变量,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22410688000)

作者简介:周仕璋(1994—),男,湖南长沙人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事水滑石/橡胶复合材料的性能研究。

*通信联系人(2696308643@qq.com)

TDAE 2, 硫黄 1, 促进剂DM 2。

1.3 试样制备

将ENR和SBR在开炼机上混合均匀, 然后依次加入硬脂酸和氧化锌、防老剂RD、LDHs、炭黑N660(分两次加入)、TDAE、硫黄和促进剂DM, 打6次三角包, 混炼均匀后下片。混炼胶停放一段时间后在150℃/15 MPa× t_{90} 条件下硫化, 制得LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料。

1.4 测试分析

(1) 硫化特性。采用MR-C3型无转子硫化仪(北京瑞达宇辰有限公司产品)进行测试。

(2) 物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试; 拉伸性能采用CMT4104型万用拉力机(深圳新三思试验仪器厂产品)按照GB/T 528—2009进行测试, 采用2 mm长方形试样; 试验30 min后将试样断裂的两部分拼接, 用直尺测量其长度并计算拉伸永久变形。

(3) 动态力学性能。采用动态热机械分析仪(DMA)(法国01dB-Mettravib公司产品)进行测试, 试验条件为: 模式 拉伸模式, 频率 10 Hz, 应变 0.3%, 降温速率 10℃·min⁻¹, 温度范围-80~100℃。

(4) 气密性。采用自动化气密性测试仪(根据ISO 2782自制)测试, 试样为8 cm直径圆形薄片, 气体为氮气, 压力为0.57 MPa, 温度为40℃。测试原理为: 保持薄膜两侧压差恒定, 检测单位时间内透过的气体体积。透气率(P)的计算公式如下:

$$P = \frac{Vd}{stp} \quad (1)$$

式中, V 为透过气体体积, m³; d 为薄膜厚度(利用厚度仪测量5个点, 取平均值), m; s 为气体在薄膜上透过的面积, m²; t 为气体透过时间, s; p 为薄膜两面压力差, Pa。

(5) 耐屈挠性能。按照GB/T 13934—2006进行测试, 试验条件为: 上下夹具最大距离为75 cm, 下夹具行程为57 cm, 频率为57 Hz。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出: 随着LDHs用量增大, 复合材

表1 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的

硫化特性(150℃)

min

项 目	LDHs用量/份				
	0	1	5	10	20
t_{10}	1.52	4.65	3.33	2.93	2.83
t_{30}	8.15	5.53	3.98	3.70	3.48
t_{50}	9.65	6.07	4.43	4.13	3.92
t_{60}	10.33	6.33	4.06	4.35	4.12
t_{90}	13.52	7.50	5.75	5.33	5.30

料的 t_{90} 缩短, 当LDHs用量超过10份后, t_{90} 变化不大。这可能是因为LDHs为碱性物质, 能够促进硫化; 当LDHs用量较大时, 其片层结构会吸附硫黄和促进剂, 使体系交联程度下降, 硫化速率减小。

2.2 物理性能

LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的物理性能如表2所示。

表2 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的物理性能

项 目	LDHs用量/份				
	0	1	5	10	20
邵尔A型硬度/度	53	47	46	46	45
100%定伸应力/MPa	1.5	1.0	1.1	1.1	1.3
300%定伸应力/MPa	5.0	2.4	2.5	2.2	2.4
拉伸强度/MPa	5.2	6.7	10.3	11.9	11.4
拉断伸长率/%	309	515	578	632	614
拉伸永久变形/%	4	10	16	16	32

从表2可以看出: 加入LDHs后, 复合材料的硬度减小, 拉伸强度较未添加LDHs的复合材料增大; 添加1, 5, 10和20份LDHs的复合材料拉伸强度较未添加LDHs的复合材料分别增大了28.8%, 98.1%, 128.8%和119.2%, 这可能是因为LDHs的比表面积大, 与橡胶基体的界面作用较强, 同时LDHs的纳米片层在橡胶基体中起到物理交联点的作用; 拉断伸长率随着LDHs用量增大先增大后减小, 这可能是因为过量的LDHs会吸附硫黄和促进剂使体系交联程度降低, 橡胶大分子及其缠结结构更容易出现物理滑移。

2.3 动态力学性能

LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的储能模量-温度曲线如图1所示。

从图1可以看出, 随着LDHs用量增大, 复合材料的储能模量呈增大趋势, 这是因为LDHs片层对橡胶分子链运动的限制增强。Bhattacharyya Sanjib等^[2]认为, 在玻璃态, 填料的尺寸、分散性能和界面性能是影响胶料模量的主要因素。复合材

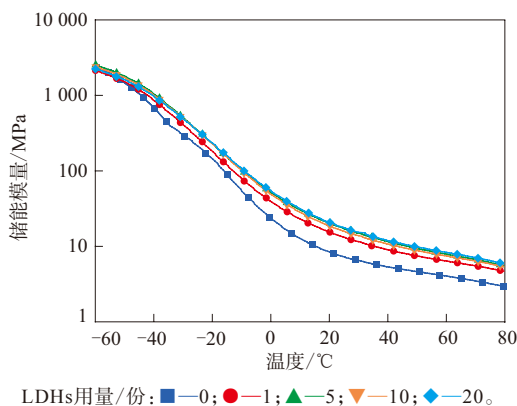


图1 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的
储能模量-温度曲线

料的储能模量在玻璃态时基本不变,在发生玻璃化转变后迅速下降,且下降速度随着LDHs用量增大而减缓。分析原因,随着温度升高,体系呈高弹态,复合材料在高弹态时的储能模量由两方面决定:一是流体动力增强效应,即LDHs用量增大时,填料聚集体形成较多的包容胶^[3],出现填料等效体积增大效应,表现出较大的储能模量;二是填料-填料间相互作用(Payne效应)和填料-橡胶基体界面作用,即LDHs用量增大,更多的LDHs片层通过彼此间范德华力和氢键作用在橡胶基体内形成填料网络,使复合材料的储能模量增大,而形成的填料网络有利于提高复合材料的气密性。

LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的损耗因子-温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,LDHs的加入对复合材料的玻璃化温度影响不大。损耗因子反映复合材料的

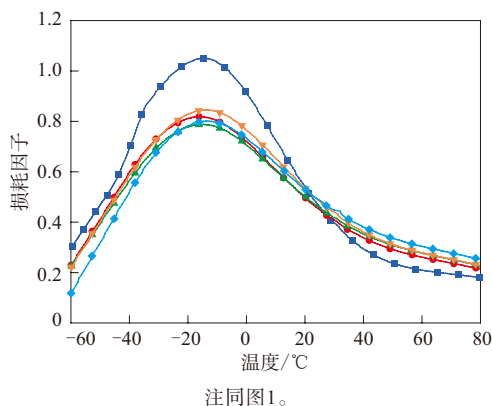


图2 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的
损耗因子-温度曲线

生热和阻尼性能,较小的损耗因子在改善复合材料耐动态疲劳性能方面具有重要意义^[4]。在过渡区(0 °C),复合材料的损耗来自橡胶分子链运动,LDHs的加入阻碍了橡胶分子链运动,减小了橡胶分子自由体积,导致复合材料的损耗因子减小。在高温区(60 °C),复合材料的损耗来自填料聚集体的破坏,LDHs聚集体增多,使因填料粒子间摩擦和聚集体解离导致的能量损耗增大,因此复合材料的损耗因子随着LDHs用量增大而增大。

2.4 气密性

透气率越小,材料的气密性越好。添加0,1,5,10和20份LDHs的LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的透气率分别为 3.056×10^{-17} , 2.717×10^{-17} , 1.985×10^{-17} , 2.299×10^{-17} 和 $2.491 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。由此可知,随着LDHs用量增大,复合材料的透气率先减小后稍有增大;添加5份LDHs的复合材料气密性较好;当LDHs用量超过5份后,复合材料的气密性下降,这是因为较多的LDHs引起较多的界面缺陷。分析认为,部分LDHs片层在胶料加工过程中会发生一定程度取向,平铺在橡胶基体内部。橡胶基体由于其庞大的自由体积,透气性远高于致密的LDHs片层,因此加入适量的LDHs能有效提高复合材料的气密性。复合材料中气体阻隔机理如图3所示。

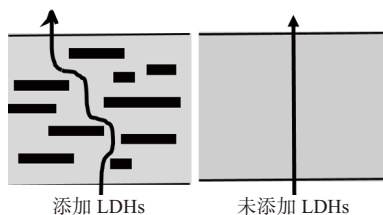


图3 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料中
气体阻隔机理示意

2.5 耐屈挠性能

轮胎气密层在长期使用过程中的耐疲劳性能对轮胎寿命十分关键。橡胶材料的疲劳过程是机械引发、氧化反应和力化学反应增长的过程,其中氧化反应增长为主要破坏增长^[5]。在动态疲劳下,复合材料断面显示出明显的韧带和空穴,而屈挠疲劳发展是韧带网络结构和空穴结构不间断交替形成与破坏的过程。

LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的耐屈挠性能如图4所示。

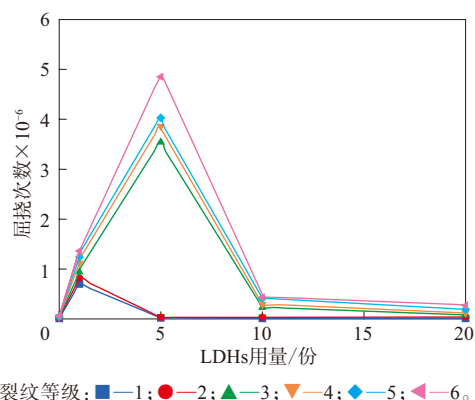


图4 LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的耐屈挠性能

从图4可以看出,随着LDHs用量增大,复合材料的耐屈挠性能先提高后下降,添加5份LDHs的复合材料耐屈挠性能较好。分析认为,LDHs上的羟基能与橡胶分子上的官能团形成氢键,提高复合材料的拉伸性能,减缓机械引发疲劳;LDHs的片层结构能有效阻隔橡胶分子与空气中氧气接触,从而延缓裂纹的氧化反应增长;过量的LDHs会产生聚集效应和界面缺陷,使复合材料耐屈挠性能下降。

3 结论

(1) 随着LDHs用量增大,LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的 t_{90} 缩短;复合材料的拉伸强度呈

增大趋势。

(2) 随着LDHs用量增大,LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的储能模量在玻璃态变化不大,在高弹态呈增大趋势;与未添加LDHs的复合材料相比,添加LDHs的复合材料损耗因子在过渡区(0℃)减小,在高温区(60℃)增大。

(3) 随着LDHs用量增大,LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的气密性先提高后略有下降,添加5份LDHs的复合材料气密性较好。

(4) 随着LDHs用量增大,LDHs/ENR/SBR气体阻隔复合材料的耐屈挠性能先提高后下降,添加5份LDHs的复合材料耐屈挠性能较好。

参考文献:

- [1] 宋国君,孙良栋,李培耀,等. 水滑石的合成、改性及其在功能复合材料中的应用[J]. 材料导报,2008,22(1):53-57.
- [2] Sanjib Bhattacharyya, Ouziyine Bahloul, Sabu Thomas. Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes[J]. Carbon,2008,46(7):1037-1045.
- [3] Medalia A L. Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates[J]. Rubber Chemistry and Technology,1972,45(5):1171-1171.
- [4] 柳东海,郑威,姜健,等. 白炭黑/天然橡胶复合材料在疲劳过程中的微观结构与性能演变[J]. 橡胶工业,2017,64(8):453-457.
- [5] 苏俊杰,崔雪静,姜瑞玉,等. 未填充天然橡胶屈挠疲劳微观破坏发展机理分析[J]. 弹性体,2018,28(2):31-35.

收稿日期:2018-10-16

Properties of Gas Barrier LDHs/ENR/SBR Composites

ZHOU Shizhang, LIU Li, HU Shui, WEN Shipeng

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

Abstract: Layered double hydroxide compounds (LDHs) /epoxidized natural rubber (ENR) /styrene-butadiene rubber (SBR) gas barrier composites were prepared and the effect of the amount of LDHs on the curing characteristics, physical properties, dynamic mechanical properties, airtightness and flexural resistance of the composites was investigated. The results showed that, with the increasing of the amount of LDHs, t_{90} of the composites was shortened, the tensile strength had an increasing trend, and the storage modulus had little change in the glass state and increased in the high elastic state. Compared with the composites without LDHs, the loss factor of the composites with LDHs decreased in the transition zone (0℃), and increased in the high temperature zone (60℃). The airtightness and flexural resistance of the composites with 5 phr LDHs were better.

Key words: gas barrier nanocomposite; LDHs; ENR; SBR; curing characteristics; dynamic mechanical property; airtightness; flexural resistance