预改性片层粘土在溴化丁基橡胶中的应用

李 昭1,刘 磊2,杨艳平2,刘豫皖2,程 茹2,吴晓辉1,卢咏来1*

(1.北京化工大学 先进弹性体材料研究中心,北京 100029;2.风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454000)

摘要:研究预改性片层粘土(100份丁苯橡胶纳米复合80份粘土)在溴化丁基橡胶(BIIR)中的应用。结果表明:预改性片层粘土在BIIR中能够实现均匀的纳米分散,粘土片层与橡胶分子链的作用力增强;与未加预改性片层粘土的胶料相比,预改性片层粘土/BIIR复合材料的交联密度减小,正硫化时间缩短,拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形增大,60℃时的损耗因子减小,气密性明显提高,其具有很高的性价比。

关键词:粘土;有机改性;溴化丁基橡胶;复合材料;气密层;动态力学性能;气密性

文章编号:1000-890X(2020)03-0187-05 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0187 ■ 2008日 ■ 2008日 のSID开放科学标识码 (扫码与作者交流)

文献标志码:A

中图分类号:TO330.38⁺3:TO333.6

轮胎气密层是保证轮胎气压的关键部件,与 轮胎的安全性、舒适性和节油性密切相关。溴化 丁基橡胶(BIIR)是含活性溴的异丁烯-异戊二烯 共聚物弹性体,由于具有丁基橡胶基本饱和的主 链,因此其主要特点是气密性优异,是制备轮胎 气密层的主要原材料。随着轮胎逐渐向轻量化发 展,气密层厚度逐渐减小,但是气密层过薄对轮胎 持久气密性不利。根据Nielsen模型^[1],片层材料如 果能够实现在橡胶基体中的纳米分散,具有较大 的宽厚比和比表面积,并且能够沿着拉伸方向取 向,在气体扩散方向上形成Nielsen迷宫结构,可有 效增大气体分子的扩散路径,提高橡胶基体的气 密性。

粘土是一种典型的无机片层材料,由于片层 之间内聚能大且无机材料与橡胶不相容,粘土很 难实现在橡胶基体中的纳米分散。为了解决粘土 片层纳米分散的难题,开发了熔体复合^[2]、溶液复 合^[3]、原位复合^[4]和乳液复合^[5]等粘土/聚合物复合 材料制备方法,其中乳液复合利用粘土能够在水 中解离成纳米片层的天然优势,具有环境友好、操 作简单和易于工业化等优点,采用此方法成功建 立了万吨级粘土/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料生 产线,解决了粘土在橡胶基体中难以纳米分散的 问题,也可用于制备预改性片层粘土。在前期的

作者简介:李昭(1981一),男,河南鹿邑人,北京化工大学博士 研究生,主要从事高性能轮胎设计与制造研究。

*通信联系人(luyonglai@mail.buct.edu.cn)

研究^[6-8]中,主要侧重于SBR或天然橡胶全部代替 BIIR制备气密层,强调降低气密层的成本。

本工作将预改性片层粘土作为一种填料补强 BIIR,制备预改性片层粘土/BIIR复合材料,在降 低复合材料成本的同时,提高气密性,并改善动态 力学性能,以期为新型原材料在橡胶工业尤其是 轮胎工业中的应用提供一种思路。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号2030,德国朗盛公司产品;预改性 片层粘土(100份SBR纳米复合80份粘土),淄博张 店东方化学股份有限公司产品;炭黑N660,青岛德 固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

未添加预改性片层粘土的胶料配方(0[#]配方): BIIR 100,炭黑N660 60,氧化锌 3,硬脂酸 1,氧化镁 0.1,环烷油 15,硫黄 0.5,促进剂 DM 2。

预改性片层粘土/BIIR复合材料配方(1[#]—5[#] 配方):除预改性片层粘土用量分别为2.25,4.5, 6.75,9和11.25份(相应粘土用量分别为1,2,3,4和 5份),且预改性片层粘土中的SBR代替同等用量的 BIIR外,其余组分和用量同0[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法拉尔公司产品;

187

Φ160 mm×320 mm开炼机,广东湛江机械厂产 品;H800型透射电子显微镜(TEM),日本日立公 司产品;D8Advance型X射线衍射(XRD)仪,德国 Bruker AXS公司产品;MR-C3型无转子硫化仪和 GDP100型气密性检测仪,北京瑞达宇辰仪器有限 公司产品;XY-1型橡胶硬度计,上海化工机械四 厂产品;CMT4104型微控电子万能试验机,深圳新 三思计量技术有限公司产品;VA3000型动态机械 分析(DMA)仪,法国01dB-Metravib公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在本伯里 密炼机中进行,转子转速为55 r•min⁻¹,混炼工艺 为:BIIR塑炼30 s,提压砣,加入预改性片层粘土, 混炼30 s,提压砣,加入炭黑和小料,混炼3 min,再 提压砣,混炼3 min,排胶;二段混炼在开炼机上进 行,先加入一段混炼胶,再加入硫黄和促进剂,充 分混炼后制得混炼胶。

混炼胶停放16 h,在无转子硫化仪上测试硫化 特性;停放24 h,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 151 ℃/15 MPa×(t_{90} +2 min)。

1.5 测试分析

(1) TEM分析。采用TEM观察粘土在橡胶基

体中的分散情况。

(2) XRD分析。采用XRD仪测定粘土层间距。

(3)硫化特性。采用无转子硫化仪按照GB/T 9869—2014测试胶料的硫化特性,测试温度为151 ℃。

(4)物理性能。采用橡胶硬度计按照GB/T 531.1—2008测试胶料的邵尔A型硬度;采用微控 电子万能试验机按照GB/T 528—2009测试胶料的 拉伸性能,拉伸速率为500 mm•min⁻¹。

(5)动态力学性能。采用DMA仪测试胶料的 动态力学性能,采用温度扫描、拉伸模式,应变为 0.1%,频率为10 Hz,温度范围为-100~100 ℃, 升温速率为3 ℃・min⁻¹。

(6) 气密性。采用气密性检测仪按照ISO 2782-1:2016测试胶料的气密性,将直径为8 cm的 圆片试样用乙醇清洗表面,放入干燥器中静置24 h 后测试,氮气气氛,温度为40 ℃。

- 2 结果与讨论
- 2.1 TEM分析

预改性片层粘土的分散状态如图1所示。



图1 预改性片层粘土的分散状态

图1中白色基体是SBR,长条状片层结构是粘土,虽然粘土用量高达80份,但在SBR基体中仍是非常均匀的纳米分散状态,片层厚度为20~50 nm,长度为200~300 nm,具有非常大的长径比和比表面积,这与高度有机化处理的粘土长径比相吻合^[9]。

预改性片层粘土在BIIR中的分散状态如图2 所示。

图2中白色基体是橡胶,球形颗粒是炭黑,

长条状片层结构是粘土片层,粘土在复合材料 中均匀地分散,片层厚度为20~50 nm,长度为 200~300 nm。图2中粘土的片层结构与图1中粘 土的片层结构相差无几,说明在胶料混炼过程中 粘土的形状结构基本没有改变。

2.2 XRD分析

XRD能够表征粘土片层的层间堆砌结构和规整度。预改性片层粘土/BIIR复合材料的XRD谱如图3所示。



图2 预改性片层粘土在BIIR中的分散状态



1-预改性片层粘土;复合材料:2-0^{*}配方,3-1^{*}配方,4-2^{*}配方, 5-3^{*}配方,6-4^{*}配方,7-5^{*}配方。

图3 预改性片层粘土/BIIR复合材料的XRD谱

从图3可以看出,预改性片层粘土在20为7°左 右时出现明显的粘土片层堆砌峰。根据前期研 究^[5],预改性片层粘土中粘土与SBR的组合结构既 不是剥离型,也不是插层型,而是隔离型,粘土在 SBR中的状态是剥离型和未剥离型并存,20为7°左 右的XRD衍射峰就是这种未剥离型粘土形成的。 在预改性片层粘土/BIIR复合材料中,20为7°左右 的XRD衍射峰并没有消失,但强度明显减小,说明 在预改性片层粘土与BIIR和炭黑的复合过程中, 橡胶分子链和炭黑颗粒与粘土片层之间的剪切摩 擦形成炭黑与粘土相互穿插的网络结构^[10-11],更多 的粘土片层被剥离,粘土纳米分散更均匀。

2.3 硫化特性

预改性片层粘土/BIIR复合材料的硫化曲线 如图4所示。

从图4可以看出:与未加预改性片层粘土的胶料相比,预改性片层粘土/BIIR复合材料的 F_{max} 明显减小,加5份粘土的复合材料 F_{max} 降幅最大,达到15.2%;复合材料的 F_L 略有增大, $\Delta F(F_{max} - F_L)$ 下降明显,降幅为2.0~3.1 dN•m,加5份粘土的复合材料 ΔF 降幅最大,达到33.6%。 ΔF 与交联密度



图4 预改性片层粘土/BIIR复合材料的硫化曲线

密切相关,表明预改性片层粘土降低了复合材料 的交联密度,这可能是由于粘土片层阻碍了橡胶 分子链的交联反应所致。预改性片层粘土未明显 改变复合材料的t₁₀,但缩短了t₉₀,说明预改性粘土 片层可以保证复合材料的加工工艺安全性,提高 硫化效率。

2.4 物理性能

预改性片层粘土/BIIR复合材料的物理性能 如表1所示。

从表1可以看出,与未加预改性片层粘土的胶料相比,预改性片层粘土/BIIR复合材料的硬度和 300%定伸应力减小,拉伸强度、拉断伸长率和拉断 永久变形增大,尤其是拉断伸长率和拉断永久变 形明显增大,这主要是由于添加预改性片层粘土

表1 预改性粘土/BIIR复合材料的物理性能

项目	配方编号					
	0#	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔A型硬度/度	50	49	49	49	48	48
300%定伸应力/MPa	4.6	4.4	4.4	4.3	4.1	4.0
拉伸强度/MPa	9.5	10.0	10.6	10.3	10.8	10.8
拉断伸长率/%	598	620	630	625	662	687
拉断永久变形/%	40	42	44	44	44	46

后,复合材料的交联密度减小;纳米分散的预改性 片层粘土能够沿着拉伸方向滑移、取向并诱导橡 胶分子取向^[12]。

2.5 动态力学性能

玻璃化转变区域损耗因子(tanδ)的峰值能够 反映填料与橡胶之间的界面相互作用^[13]。预改性 片层粘土/BIIR复合材料的DMA曲线如图5所示。



图5 预改性片层粘土/BIIR复合材料的DMA曲线

从图5可以看出,与未加预改性片层粘土的胶料相比,预改性片层粘土/BIIR复合材料在玻璃化转变区域的tanδ峰值均有不同程度的减小,说明粘土与橡胶之间的界面相互作用增强。这是由于:粘土与炭黑形成完善的互穿网络结构,与橡胶分子链的作用力增大,抑制了橡胶分子链的运动;粘

土在橡胶中是均匀的纳米分散状态,长径比和比 表面积明显增大,导致橡胶分子链与粘土片层相 互作用力增强,从而阻碍了橡胶分子链间的相对 运动,使其内摩擦减小。上述分析同样是添加预 改性片层粘土后复合材料60 ℃时的tanδ减小的原 因,表明复合材料具有较低的滚动阻力。

2.6 气密性

 $0^{\#}$ — $5^{\#}$ 配方胶料的透气率(×10⁻¹⁷)分别为 $1.09, 1.01, 0.94, 0.81, 0.83 \# 0.85 \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ 可以看出,添加预改性片层粘土后,复合材料的透 气率明显减小,表明气密性明显提高,添加3份预 改性片层粘土后,复合材料的透气率下降25.7%。 分析认为,粘土片层具有较大的长径比和比表面 积,其与橡胶分子链的作用力较大,橡胶分子链受 到较大的限制,减缓了气体分子在橡胶基体中的 渗透和扩散;粘土片层能够与炭黑颗粒形成协同 效应,粘土片层可以填充到炭黑网络结构的空洞 中,进一步减缓气体分子的渗透和扩散;粘土片 层在力的作用下可以沿着力的方向取向(如图6 所示),而粘土取向方向常与气体扩散方向垂直, 根据Nielsen模型,气体分子在橡胶基体中扩散时 必须绕过粘土片层,因此在橡胶基体中通过的路 程就会变长,从而使复合材料的气密性得到明显 提高。



2.7 成本分析

采用预改性片层粘土/BIIR复合材料制备轮 胎气密层,具有极高的性价比,这是由于BIIR的售 价很高,因此在配方设计时用预改性片层粘土中 的SBR代替同等用量的BIIR,如预改性片层粘土 用量为6.75份,其中的3.75份SBR代替了3.75份 BIIR,以12R22.5轮胎气密层为例,每条轮胎为此 能够节省0.6元,以每年生产500万套轮胎为例,一

3 结论

年仅此一项就能节省300万元。

(1)通过100份SBR纳米复合80份粘土制备的 预改性片层粘土能够实现粘土在BIIR中均匀的纳 米级分散,粘土片层与炭黑形成互穿网络结构,与 橡胶分子链的作用力增强。

(2)与未加预改性片层粘土的胶料相比,预改

性片层粘土/BIIR复合材料的交联密度减小,正硫 化时间缩短,拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变 形增大,60℃时的tan*ð*减小,气密性提高,当预改 性片层粘土用量为6.75份时,复合材料的透气率 下降25.7%。

(3)采用预改性片层粘土/BIIR复合材料制备的轮胎气密层具有较高的性价比。

参考文献:

- Lawrence E Nielsen. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, 1967, 1 (5):929–942.
- [2] Lu Y L, Li Z, Yu Z Z, et al. Microstructure and Properties of Highly Filled Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67 (14) :2903–2913.
- [3] Jeon H S, Rameshwaram J K, Kim G, et al. Characterization of Polyisoprene–clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending[J]. Polymer, 2003, 44 (19): 5749–5758.
- [4] Herrera-Alonso J M, Sedláková Z, Marand E. Gas Transport Properties of Polyacrylate/Clay Nanocomposites Prepared via Emulsion Polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363 (1-2) :48-56.
- [5] Wu Y P, Wang Y Q, Zhang H F, et al. Rubberpristine Clay Nanocomposites Prepared by Coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Composites Science & Technology, 2005, 65 (7–8):1195–1202.
- [6] 李昭,郭磊,吴晓辉,等.层状硅酸盐/丁苯橡胶纳米复合材料在全

钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 2012, 32(4): 222-226.

- [7] 吴晓辉,郭明,段练,等.纳米粘土在全丁苯橡胶工程机械轮胎胎面 胶中的应用[J].橡胶工业,2015,62(11):665-669.
- [8] 吴晓辉,李佰发,王益庆,等.粘土/天然橡胶纳米复合材料在矿用 轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶工业,2017,64(4):223-227.
- [9] Wu X H, Lu Y L, Wang Y Q, et al. Improved Mechanical Properties and Abrasion Resistance of Styrene Butadiene Rubber/Butadiene– Styrene–Vinyl Pyridine Rubber/Clay Nanocomposites with Strong Interfacial Interaction[J]. Polymer Composites, 2018: 39 (8) : 2783– 2790.
- [10] Jia Q X, Wu Y P, Xiang P, et al. Combined Effect of Nano-clay and Nano-carbon Black on Properties of NR Nanocomposites[J]. Polymers & Polymer Composites, 2005, 13 (7):709–719.
- [11] He S J, Wang Y Q, Liu J, et al. Combined Effect of Nano-Clay and Carbon Black on Mechanical Properties and Aging Resistance of Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Advanced Materials Research, 2011, 393–395:28–31.
- [12] Wu X, Wang Y, Liu J, et al. Improved Crack Growth Resistance and Its Molecular Origin of Natural Rubber/Carbon Black by Nanodispersed Clay[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52 (5):1027-1036.
- [13] He S J, Wang Y Q, Feng Y P, et al. The Preparation of an Elastomer/ Silicate Layer Nanocompound with an Exfoliated Structure and a Strong Ionic Interfacial Interaction by Utilizing an Elastomer latex Containing Pyridine Groups[J]. Nanotechnology, 2010, 21 (11) : 115601–115607.

收稿日期:2019-09-16

Application of Pre-modified Lamellar Clay in BIIR

*LI Zhao*¹, *LIU Lei*², *YANG Yanping*², *LIU Yuwan*², *CHENG Ru*², *WU Xiaohui*¹, *LU Yonglai*¹ (1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Aeolus Tyre Co., Ltd, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The application of pre-modified lamellar clay[SBR/clay (dosage ratio 100/80) nanocomposite] in brominated butyl rubber (BIIR) was studied. The results showed that, uniform nano dispersion of the pre-modified lamellar clay in BIIR was achieved, and the interaction force between the lamellar clay and rubber molecular chain increased. Compared with the compound without the pre-modified lamellar clay, the crosslinking density of the pre-modified lamellar clay/BIIR composite decreased, the optimum curing time was shortened, the tensile strength, elongation at break and permanent deformation at break increased, the loss factor at 60 °C decreased, the air tightness was significantly improved. The composite had a high performance cost ratio.

Key words: clay; organic modification; BIIR; composite; inner liner; dynamic mechanical property; air tightness