

科学研究

有机粘土/溴化丁基橡胶纳米复合材料的
动态加工性能与气体阻隔性能研究

王林艳 张保卫 张 涛

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘 要 采用有机粘土(OC)填充溴化丁基橡胶(BIIR)制备 OC/BIIIR 纳米复合材料(BIIRCNS),研究了 OC 用量对 BIIRCNS 的动态加工性能、气体阻隔性能、微观相态和力学性能的影响。结果表明:振幅扫描测试时,OC 含量越高,OC/BIIIR 混炼胶的 Payne 效应越明显,剪切变稀的行为越明显,但损耗因子的值越低;频率扫描测试时,OC 含量越高,OC/BIIIR 混炼胶的储能模量越大,剪切变稀的行为越明显,损耗因子的值越低;OC 均匀分布在 BIIR 基体中,使复合材料的气体阻隔性能和力学性能提高,当 OC 为 10 份时,BIIRCNS 气体透过系数较纯 BIIR 下降 76.5%,当 OC 为 5 份时,BIIRCNS 的拉伸强度较纯 BIIR 提高 142%。

关键词 有机粘土,溴化丁基橡胶,动态加工性能,气体阻隔性

Study on dynamic machining performance and gas barrier
property of BIIRCNS

Wang Linyan Zhang Baowei Zhang Tao

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008)

Abstract Preparation of OC/BIIIR nanocomposites(BIIRCNS) by filling brominated butyl rubber (BIIR) with organic clay (OC). The dynamic machining performance, gas barrier properties, dispersed phase and mechanical properties of BIIRCNS with different copies of OC were studied. Results shown that: during the amplitude scanning test, the higher the OC content, the more obvious the Payne effect of the OC/BIIIR mixture, the more obvious the shear thinning behavior, but the lower the value of the loss factor. During frequency scanning test, the higher the OC content, the greater the energy storage modulus of the OC/BIIIR mixture, the more obvious the behavior of shearing thinning, and the lower the value of the loss factor. OC was evenly distributed in the BIIR Matrix, which improved the gas barrier properties and mechanical properties of the composites. When OC was 10phr, the BIIRCNS gas transmission coefficient decreased by 76.5% compared to pure BIIR. When OC was 5phr, the tensile strength of BIIRCNS was 142% higher than that of pure BIIR.

Key words organic clay, brominated butyl rubber, dynamic machining performance, gas barrier property

溴化丁基橡胶(BIIR)是对丁基橡胶(IIR)进行溴化制得,溴原子进入 IIR 分子链形成烯丙基溴的结构。含有活性溴的 BIIR 除了具有 IIR 的高阻隔性能之外,还具有优良的耐热、耐臭氧、耐腐蚀、耐屈挠性能,且容易与其他橡胶并用^[1]。随着汽车轮胎技术的不断发展更新,用于卤化丁基橡胶制造的无内胎轮胎几乎被用于所有的轿车轮胎,这一趋势推

动了卤化丁基橡胶市场需求的增长。目前 BIIR 广泛用于各种橡胶制品,如轮胎、胶管、耐高温输送带、各种密封制品、减震制品、医用制品和防腐衬里等领域^[2-3]。有机粘土(OC)具有独特的片层结构,OC/聚合物纳米复合材料显示出优良的力学性能、耐热性能、阻燃性能以及优异的气体阻隔性能^[4-9]。将 OC 片层以纳米尺寸分散在 BIIR 中,纳米厚度的分

基金项目:国家自然科学基金(51573124);山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费资助项目(2015)

作者简介:王林艳(1986-),女,博士研究生,讲师,主要从事橡胶基复合材料的制备、结构研究和表征工作。

散层具有非常大的形状系数比,填料和基体胶的气密性优势可以相得益彰^[10],可以得到一种气密性和力学性能优异的 OC/BIIR 纳米复合材料(BIIRC-Ns)。本研究以不同份数的 OC 填充 BIIR 制备 BIIRC-Ns,重点考察 OC 用量对复合材料动态加工性能、气体阻隔性能、分散相态和力学性能的影响,为制备高性能橡胶基粘土纳米复合材料提供理论依据。

1 实验方法

1.1 原材料

溴化丁基橡胶(BIIR2222),美国 EXXON 公司;有机粘土(L.44P,改性剂为 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$),美国 NANOCOR 公司;去离子水,自制;其他配合剂均为市售品。

1.2 试样制备

1.2.1 基本配方(质量比)

BIIR:100;L.44P 有机粘土:0、3、5、7、10、15;氧化锌:2.5;氧化镁:2.5;硬脂酸:1;促进剂 TT:1;促进剂 DM:1。

1.2.2 BIIRC-Ns 的制备

将 100 份 BIIR 与 L.44P(变量)在双辊开炼机上混炼,随后按氧化锌、氧化镁、硬脂酸、促进剂 TT、促进剂 DM 的加料顺序加入各种配合剂,分别加入混炼均匀,下辊,即得到相应的纳米混合物。将纳米混合物在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 10\text{MPa} \times$ 正硫化时间(T_{90}),得到相应的纳米复合材料。

1.3 分析与测试

采用橡胶加工分析仪(RPA,TA 公司)测定 L.44P/BIIR 混炼胶的加工特性,振幅扫描测试条件为温度 100°C ,频率 0.1Hz ,振幅 $1\% \sim 1200\%$;频率扫描测试条件为温度 100°C ,振幅 6.98% ,频率 $0.1 \sim 50\text{Hz}$ 。采用气体渗透仪(VAC-V2 型压差法气体渗透仪,济南兰光机电设备有限公司)测定 BIIRC-Ns 的气体阻隔性能,胶片厚度 1mm , N_2 气氛,温度 40°C ,压力 0.57MPa ;采用扫描电镜(SEM, JSM-7200F 型,日本电子株式会社)观察 BIIRC-Ns 的拉伸断面形貌;纳米复合材料的力学性能按 ASTM D 412—87 标准执行,拉伸速率 $500\text{mm}/\text{min}$,测试温度 $20 \sim 23^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BIIRC-Ns 的动态加工性能分析

不同含量 OC/BIIR 混炼胶的 RPA 振幅扫描曲

线见图 1。

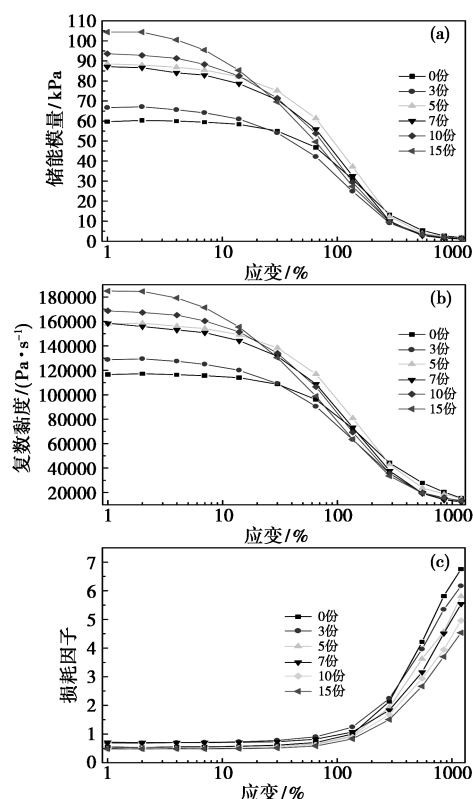


图 1 OC/BIIR 混炼胶的振幅扫描曲线图
[(a)储能模量;(b)复数黏度;(c)损耗因子]

由图 1(a)可见,复合材料的储能模量在形变较小时是一个平台区,当形变在 20% 附近时,储能模量急剧下降,且随着 OC 含量的增加,这种下降趋势更加明显。这是因为 OC 在 BIIR 基体中可以自发地发生聚集形成三维填料网络结构,使复合材料的弹性模量有所提高,当形变较小时,网络的形成速率大于破坏速率,储能模量变化较小,当形变增加至 20% 左右时,网络的破坏速率迅速增加,三维网络来不及形成,导致储能模量迅速减小,且 OC 含量越高,粒子间相互作用越强,越容易聚集,三维网络的形成和破坏越明显,Payne 效应越明显^[11-12]。OC 具有较高的比表面积,形成网络结构的能力较强,OC 含量越高,初始储能模量的值越高。纯 BIIR 储能模量的迅速下降是由于形变过程中橡胶大分子链的断链所造成的。

由图 1(b)可见,复合材料在小形变时复数黏度基本不变,呈现牛顿平台区,形变增至 20% 以上,复数黏度急剧下降,出现剪切变稀的行为。

由图 1(c)可见,复合材料的损耗因子在小形变时变化不大,随形变增至 100% 以上,OC 与 BIIR 基体间内摩擦较大,损耗因子急剧上升。同时,在相同

的形变下,随着 OC 含量的增加,复合材料的损耗因子逐渐下降。BIIR 体系在受热运动时,主要为橡胶分子链运动,橡胶分子链的运动会造成非常大的内部损耗,在 BIIR 基体中加入 OC 后,很多橡胶分子链搭载在 OC 片层上,使得橡胶分子链被隔开,分子链之间的相互摩擦变小,降低了橡胶分子链在运动过程中的内耗,且 OC 含量越高,隔离效应越明显,损耗因子的值越低。

不同含量 OC/BIIR 混炼胶的 RPA 频率扫描曲线见图 2。

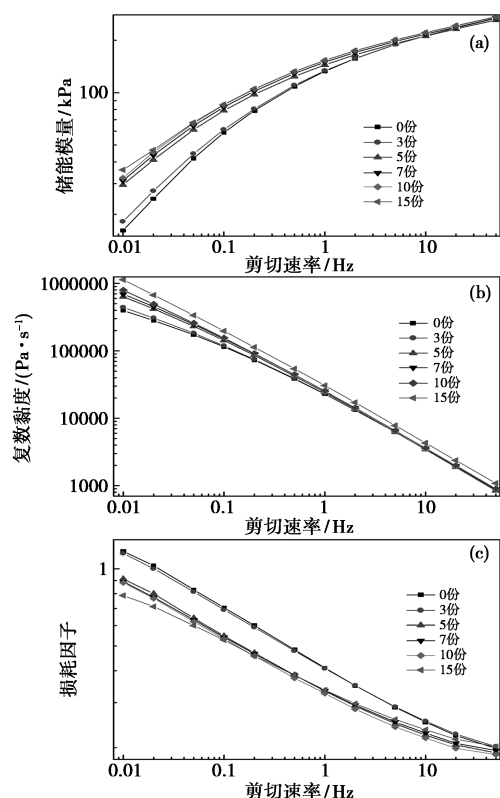


图 2 OC/BIIR 混炼胶的 RPA 频率扫描曲线图
[(a)储能模量;(b)复数黏度;(c)损耗因子]

由图 2(a)可见,复合材料的储能模量均随剪切速率的增加而增大,复合材料的储能模量在低频区对剪切速率的依赖性随 OC 含量的增加而下降,呈现出类固行为响应,在高频区趋于一点。同一剪切速率下,OC 含量越高,储能模量越大,这是由于三维网络的形成和破坏越明显。

由图 2(b)可见,复数黏度随剪切速率的增加也表现出剪切变稀,两者之间有良好的线性关系。

由图 2(c)可见,复合材料的损耗因子均随剪切速率的增加而减小,同一剪切速率下,OC 含量越高,损耗因子越小,这是由于 OC 含量越高,隔离效应越明显,橡胶分子链运动造成的内部损耗

越低。

2.2 BIIRCNS 的气体阻隔性能分析

OC 含量对 BIIRCNS 气体阻隔性能的影响见图 3。

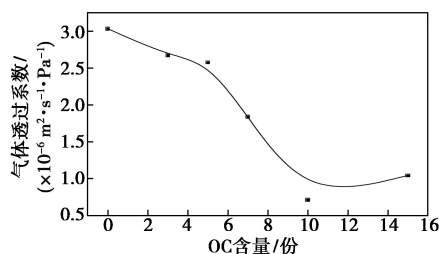


图 3 OC 含量对 BIIRCNS 气体阻隔性能的影响

由图可知,BIIRCNS 的气体透过系数均小于纯 BIIR,当 OC 含量为 10 份时,气体透过系数较纯 BIIR 下降了 76.5%,当 OC 含量填至 15 份时,气体透过系数有小幅度的上升。BIIRCNS 具有优良的气体阻隔性能,主要是因为具有较大长径比的 OC 均匀分布在橡胶基体中,使得气体分子在橡胶基体中扩散时,必须绕过这些片层,从而增加了气体分子行进的有效路径^[13-14],另外,OC 的片层结构降低了分子的热运动,减少了气体分子在橡胶基体的扩散,导致气体分子进入和逸出橡胶基体都会受限^[15],使复合材料的气体阻隔性能提高。

2.3 BIIRCNS 的 SEM 分析

图 4 为不同 OC 含量所制 BIIRCNS 的 SEM 图。

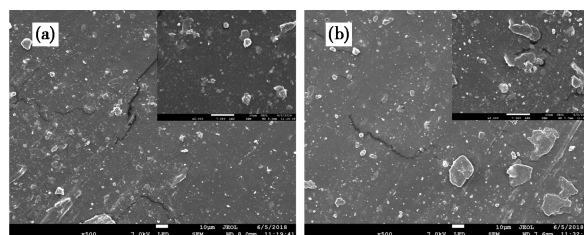


图 4 不同 OC 含量所制 BIIRCNS 的 SEM 图
(插图为高倍图)
[(a)5 份;(b)10 份]

由图可见,OC 在橡胶基体中分散较为均匀,观察不到大的粘土聚集颗粒,高倍 SEM 图显示 OC 与橡胶基体界面模糊,结合状况良好,表明 OC 在橡胶基体中分散较为细致、均匀。另外,OC 含量为 10 份时所制 BIIRCNS 的 SEM 图中,OC 颗粒尺寸更大一些,即分散性略差于 OC 含量为 5 份时所制 BIIRCNS。

2.4 BIIRCNS 的力学性能分析

OC 含量对 BIIRCNS 力学性能的影响见图 5。

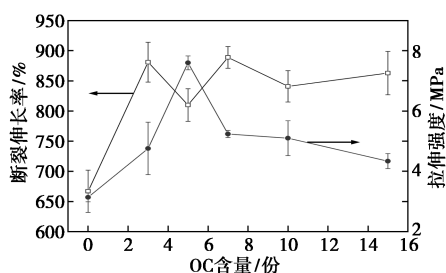


图5 OC含量对BIIRCNS力学性能的影响

由图可知,添加不同份数OC制备的BIIRCNS的拉伸强度和断裂伸长率较纯BIIR均有不同程度的提高,其中OC含量为5份时,BIIRCNS的拉伸强度和断裂伸长率分别为7.60MPa和810%,较纯BIIR的3.14MPa和667%分别提高了142%和21%,充分说明OC做为橡胶补强剂的优越性。另外,随OC含量的增加,BIIRCNS的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,分析认为,这是由于OC含量较高时,OC在橡胶基体中出现团聚现象,导致力学性能下降,这一趋势同SEM图中OC的分散性一致。

3 结论

(1)由OC/BIIR混炼胶的振幅扫描曲线可知,复合材料的储能模量在形变较小时是一个平台区,当形变在20%附近时,储能模量急剧下降,且随着OC含量的增加,这种下降趋势更加明显,即Payne效应越明显;复合材料在小形变时复数黏度基本不变,呈现牛顿平台区,形变增至20%以上,复数黏度急剧下降,出现剪切变稀的行为;复合材料的损耗因子在小形变时变化不大,随形变增至100%以上,损耗因子急剧上升,且在相同的形变下,OC含量越高,损耗因子的值越低。

(2)由OC/BIIR混炼胶的频率扫描曲线可知,复合材料的储能模量随剪切速率的增加而增大,且同一剪切速率下,OC含量越高,储能模量越大;复合材料的复数黏度随剪切速率的增加也表现出剪切变稀,两者之间有良好的线性关系;复合材料的损耗因子随剪切速率的增加而减小,且同一剪切速率下,OC含量越高,损耗因子越小。

(3)OC均匀分布在BIIR基体中,使复合材料的气体阻隔性能和力学性能提高,当OC含量为10份时,BIIRCNS的气体透过系数较纯BIIR下降了76.5%,当OC含量为5份时,BIIRCNS的拉伸强度较纯BIIR提高了142%。

参考文献

- [1] 纪玲慧,李京超,金振焕,等.溴化丁基橡胶/丁腈橡胶并用胶微观结构和性能研究[J].橡胶工业,2018,65(9):971-974.
- [2] 曲明,傅国娟,史新妍.炭黑N660用量对溴化丁基橡胶动态力学性能的影响[J].合成橡胶工业,2017,40(1):69-73.
- [3] 杨新亚,张勇,氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究[J].化工新型材料,2018,46(3):70-74.
- [4] Li Peiyao, Wang Li, Song Guojun, et al. Characterization of high-performance exfoliated natural rubber/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6):3831-3838.
- [5] He Shaojian, Wang Yiqing, Wu Youping, et al. Preparation, structure, performance, industrialization and application of advanced rubber/clay nanocomposites based on latex compounding method[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 39(1):33-42.
- [6] 王钰涛,唐颂超,李远,等.凹凸棒土/三元乙丙橡胶纳米复合材料的制备与性能[J].合成橡胶工业,2016,39(1):15-19.
- [7] 蔡诗萌,梁玉蓉,刘舒婷,等.不同类型有机蒙脱土增强顺丁橡胶纳米复合材料的结构与性能[J].合成橡胶工业,2016,39(4):317-321.
- [8] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11):1539-1641.
- [9] Liang Yurong, Wang Yiqing, Wu Youping, et al. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1):12-17.
- [10] 谭英杰,梁玉蓉,王林艳,等.高性能IIR/有机粘土纳米复合材料的新型制备方法[J].化工学报,2012,63(7):2303-2309.
- [11] Payne A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates[J]. Part I J Appl Polym, 1962, 6(19):53-57.
- [12] 王梦蛟.填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续1)[J].轮胎工业,2000,20(11):670-677.
- [13] Yano K, Uuki A, Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1993, 31(10):2289-2294.
- [14] Liang Yurong, Cao Weiliang, Li Zhao, et al. A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2008, 27(3):270-276.
- [15] Ahmed M A, Kandil U F, Shaker N O, et al. The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nanoclay on the mechanical properties of epoxy resin[J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2015, 8(4):549-561.