

SBR 粘土纳米复合材料的气密性

张惠峰, 冯予星, 吴友平, 刘力, 田明, 张立群

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 对乳液法制备的 SBR 粘土纳米复合材料的气密性进行了研究, 结果表明: SBR 粘土纳米复合材料的气密性优于传统填料填充的硫化胶, 且随温度的变化较小; 填料的用量、形状以及和橡胶的结合活性是影响气密性的主要因素; 填充 20 份粘土的纳米复合材料气密性优于 NR/SBR 内胎 比 IIR 内胎差。

关键词: SBR; 粘土; 纳米复合材料; 气密性; 内胎

中图分类号: T Q333. 1; T Q330. 38⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)10-0587-05

在轮胎行业, 气密性是轮胎内胎的重要性能之一^[1,2], IIR 由于具有独特的气密性, 因此一直是内胎胶料的首选材料, 但其价格较高, 促使人们寻找能够替代 IIR 的新材料。

埃克森化学专利公司^[3]发表了一项可用于制造轮胎内胎的新材料的专利, 这种新材料的生产工艺复杂, 难以工业化。

粘土具有片层结构, 对阻隔非常有利, 因此采用乳液法制备了 SBR 粘土纳米复合材料^[4], 由于纳米分散的独特效应, 使复合材料具有优异的物理性能, 并且粘土的气体阻隔性能得到了充分发挥。本工作着重研究 SBR 粘土纳米复合材料的气密性, 现将具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

SBR 粘土纳米复合材料, 自制; NR/SBR 内胎和 IIR 内胎, 市售。

1.2 试验方法和步骤

选用厚度为 1 mm、直径为 6 cm 的圆形复合材料正硫化试样, 其表面清洁, 均匀无气泡。氮气或氧气的透过试验压力为 0.54 ~ 0.57 MPa。

所用仪器为国家建材检测中心透气性检测仪, 主要由试样腔、透过气体通路、气体分析装置和恒温槽组成, 其中气体分析装置为气相色谱分析仪, 其原理是保持高低压侧压力恒定, 检测单位时间透过气体的体积。

试验步骤如下:

(1) 用有机溶剂清洁试样表面, 然后置于干燥器内干燥 24 h。

(2) 在试验范围内, 均匀取试样的 5 个点测其厚度, 取平均值。

(3) 将试样安装在透气室中, 并调节到指定压力, 稳定 5 h(IIR 需 12 h)后, 开始进行测试。

(4) 每隔 2 ~ 10 min 记录 1 次气体体积。

(5) 每个数据测 3 次, 取其平均值; 每个试样测定 5 个不同时间间隔的数据,。

1.3 数据处理

通过不同时间间隔测得的一系列气体峰的峰高, 得到峰高与时间的关系图, 求得峰高和时间的关系式:

$$h = at + b \quad (1)$$

式中 a ——斜率;

b ——截距;

h ——峰高;

t ——时间。

用微升注射器给色谱仪进样, 控制进样气体的体积, 测得一系列峰高与进样气体体积, 得到体积与峰高的关系图, 求得关系式:

$$v = a_0 h + b_0 \quad (2)$$

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。

式中 a_0 ——斜率;
 b_0 ——截距(相关因数大于 0.99);
 v ——气体体积(透过气体量)。

由式(1)和(2)得到透过气体量与时间的关系式:

$$v = a_0(at + b) + b_0$$

透速率(Q)可由下式计算得到:

$$Q = \frac{\text{透过气体量} \times \text{试样厚度}}{\text{时间} \times \text{透过面积} \times \text{透过压力差}}$$

式中透过面积为仪器固定参数。透过压力为试样两侧压力差,精度为 0.005 MPa。

2 结果与讨论

2.1 气体在聚合物中扩散速度的影响因素

根据气体在聚合物中透过的理论——自由体积理论,对于聚合物来说,气体的扩散和聚合物的自由体积有关,在橡胶的测试温度范围内(大于玻璃化温度),分子链段活动能力较大,溶解于橡胶的气体分子在自由体积(空穴)之间由于聚合物的链段运动而发生迁移,形成气体分子的扩散。

聚合物中加入填料后,填料粒子本身无法使气体分子通过,并对聚合物链段有吸附作用,从而降低了橡胶的体积分数,增大了气体分子的扩散路径,而且限制分子链的运动,使硫化胶的气密性得以提高。在填充量相同的条件下,增大气体分子的扩散路径和限制了分子链的运动是主要原因,其效应的大小取决于填料的具具体微观结构。

同一气体在不同聚合物中的扩散系数和测试温度与玻璃化温度之差有很大关系,即差异越大,聚合物的松弛速率越大,气体扩散因数越大,因此在相同的测试温度下,聚合物的玻璃化温度越低,分子链越柔顺,内旋转越容易,链段运动能力越强,气体分子扩散速度越大。

2.2 粘土用量对 SBR 粘土纳米复合材料气密性的影响

SBR 粘土纳米复合材料是粘土片层与橡胶大分子穿插而成的无机/有机混杂物,厚度小于 100 nm 的粘土片层与相同用量的普通粘土相比,在橡胶中的有效体积分数增大,比表面积

增大,限制橡胶大分子运动的能力增强,且片状粘土填料具有很好的阻隔性能,因此纳米粘土的填充量增大,复合材料的气密性提高。

不同粘土用量的复合材料透气率[单位为 $10^{-18} \text{m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$],透过气体为氧气,测试温度为 23.1 °C 分别为:10 份粘土 9.98;20 份粘土 9.5;30 份粘土 7.32。填充 30 份粘土硫化胶的气密性比填充 20 份的有较大提高。

2.3 填料形状对复合材料气密性的影响

加入炭黑(球形)、碳酸钙(针状或纺锤状)以及粘土(片状)等填料可以降低 SBR 的体积分数,因此可不同程度地改善 SBR 的气密性。

在填料用量(20 份)相同的条件下,填料的形状对硫化胶的气密性有决定性的影响:片状的粘土(开炼机加入)可使 SBR 硫化胶的气密性提高 24%;采用球形的炭黑可提高 17.7%;采用针状的碳酸钙可提高 16.4%;而采用纳米级粘土可提高 58%,使 SBR 的气密性相当于填充 60 份炭黑的胶料,因此纳米粘土对硫化胶气密性的贡献远远大于其它填料。

气体分子在胶料中的假设通过路径模型见图 1(带箭头的线段表示气体分子在填料表面的绕行路径)。

从图 1 可以看出,片状粒子的阻隔效应明显大于球形粒子,而且其扁平率越大,阻隔效果越好。若在开炼机上加入普通粘土,混炼的机械力难以将粘土的片层聚集体打开,在硫化胶中分散效果不好,但粘土纳米复合材料中粘土片层的厚度为纳米级,有的甚至可达到单层分散,显著地提高了粘土的扁平率,因此有利于提高硫化胶的气密性。

填料与橡胶结合的活性也是影响气密性的一个原因。由于纳米级粘土具有很大的表面积,而且具有特殊的插层结构,因此与橡胶的结合可有效地限制分子链的运动。炭黑的表面有许多活性点,与橡胶的结合也较强,但形状因素对阻隔效应不利;碳酸钙为针状,扁平率较小,同时与橡胶结合的活性不高,对分子链活动能力限制较弱,对气密性的贡献主要来源于橡胶基体体积分数的减小,因此填充普通碳酸钙对气密性的影响不大。

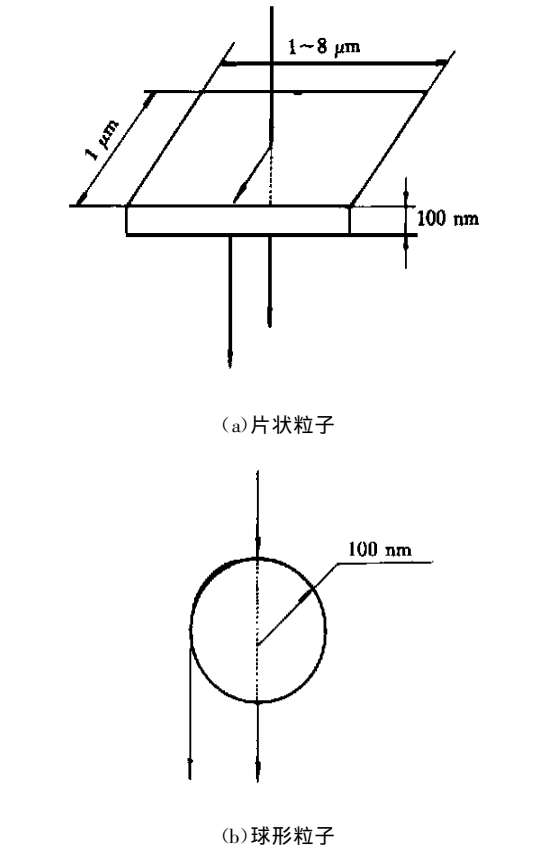


图 1 气体分子在胶料中的通过路径

为了进一步考察填料与橡胶的结合活性对气密性的影响,研究了炭黑用量对不同胶料气密性的影响,结果见表 1。

表 1 炭黑用量对不同胶料透气率的影响

$10^{-18} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$		
炭黑 N330 用量/份	SBR	IIR
0	17.15	1.494
20	14.11	1.836
30	13.99	1.741
40	12.94	1.359
60	10.30	—

注: 透过气体为氮气, 测试温度为 40 ℃。

从表 1 可以看出, 炭黑可以提高 SBR 的气密性, 但对于 IIR 的效果不明显, 甚至使 IIR 的气密性有所降低。加入 40 份炭黑, 可使 SBR 的透气率降低 25%, 而在 IIR 中, 加入 20 和 30 份炭黑时, 透气率反而增大, 加入 40 份炭黑时, 透气率仅降低了 9%, 而且炭黑粒径对 IIR 透气率几乎没有影响^[5]。

据文献^[6]报道, 填充炭黑对提高 NR 的气

密性有利, 而且炭黑粒径越小, 透气率越小。出现这种现象的原因在于 SBR 和 NR 的不饱和度较高, 在靠近双键碳原子的 α -亚甲基上有化学活性的氢, 而 IIR 却没有, 因此炭黑与 IIR 的结合活性不高, 炭黑的饱和吸附量较低, 导致炭黑对 IIR 气密性的贡献不大。

不同填料对 SBR 透气率的影响见图 2。

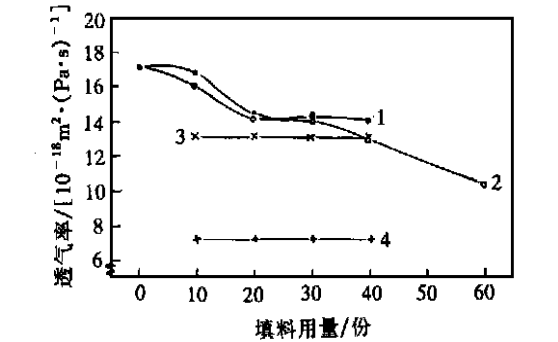


图 2 不同填料对 SBR 透气率的影响

透过气体为氮气, 测试温度 40 ℃, 填料用量为 20 份。
1—碳酸钙; 2—炭黑 N330; 3—普通粘土; 4—纳米级粘土

2.4 温度对气密性的影响

在一定范围内, 纯胶的透气率随温度的变化规律符合阿累尼乌斯定律^[7], 其主要原因在于扩散因数符合阿累尼乌斯定律, 随温度的升高, 分子链活动能力增大, 透气性提高。

Fitch M W 等^[8]研究了气体在不同聚合物中的扩散因数随温度的变化规律, 结果发现, 大部分聚合物的扩散因数与温度的关系几乎在同一条直线上, 而 IIR 和加入填料的橡胶除外。

温度对胶料透气率的影响见图 3。

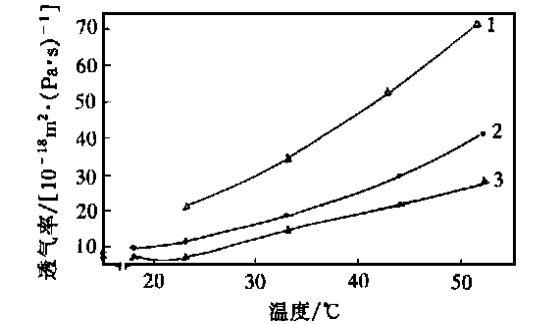


图 3 温度对胶料透气率的影响

透过气体为氧气, 测试温度为 23.5 ℃。1—NR/SBR 内胎; 2—20 份纳米粘土 SBR; 3—30 份纳米粘土 SBR

从图3可以看出,随温度的升高,透气率均增大,但不同胶种增大的趋势并不一致。NR/SBR内胎的曲线斜率比SBR大,填充20份纳米粘土与30份纳米粘土的曲线斜率也不一致。可以认为,加入填料量越多,橡胶相越少,特别是填料与分子链的结合较强时,硫化胶的气密性随温度变化将越不明显,高温下气压保持率越高。这也是SBR粘土纳米复合材料的一个优点。

2.5 SBR粘土纳米复合材料的气密性

NR/SBR内胎与SBR粘土纳米复合材料的气密性比较见图4。

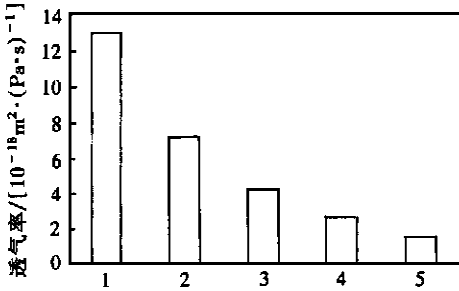


图4 NR/SBR内胎与SBR粘土纳米复合材料气密性的比较

透过气体为氧气,测试温度为23.5℃。1—A厂NR/SBR内胎;2—B厂NR/SBR内胎;3—20份纳米粘土SBR;4—40份纳米粘土SBR

从图4可以看出,SBR粘土纳米复合材料的气密性优于NR/SBR内胎,填料用量增大,气密性有显著提高。另外,不同厂家NR/SBR内胎的气密性也有较大的差别。

IIR内胎与SBR粘土纳米复合材料的气密性比较见图5。

从图5可以看出,填充20份粘土的纳米复合材料的气密性与IIR内胎相比还有一定的差距,且IIR内胎的气密性比纯IIR降低近1/2,其原因在于在IIR内胎的加工过程中加入了软化剂,使分子链活动能力增强,影响了填料对其气密性的效应。

3 结论

(1)SBR粘土纳米复合材料的气密性优于

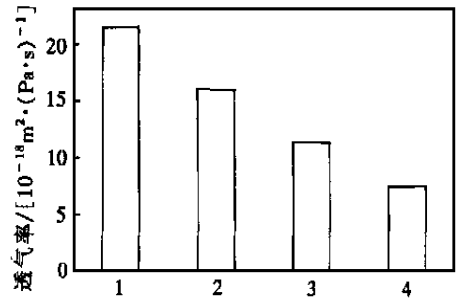


图5 IIR内胎与SBR粘土纳米复合材料的气密性比较

透过气体为氮气,测试温度为40℃。1—20份纳米粘土干混法SBR;2—20份纳米粘土乳液法SBR;3—A厂IIR内胎;4—B厂IIR内胎;5—纯IIR

传统填料填充的硫化胶。

(2)填料的用量、形状以及与橡胶的结合活性是影响气密性的主要因素。

(3)SBR粘土纳米复合材料的气密性随温度的变化比较小,高温下有良好的气压保持率。

(4)填充20份粘土的纳米复合材料气密性优于NR/SBR内胎,但比IIR内胎差。

参考文献:

- [1] 付连兴,吕志冬,丁爱东. 轮胎气压与轮胎的合理使用[J]. 轮胎工业,1999,19(6):372
- [2] 高东平,李承民. 气压是轮胎的生命[J]. 轮胎工业,1999,19(1):37
- [3] 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
- [4] 张立群,王一中,王益庆,等. 粘土/SBR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
- [5] 李继蓉. 影响密封胶料透气率的因素[J]. 橡胶工业,1990,37(3):132-135
- [6] 于亚莉,刘亚东. 硫化胶交联密度与其气密性的关系[J]. 橡胶工业,1983,30(10):1-4
- [7] 王贵一. 橡胶中扩散和渗透的测定[J]. 特种橡胶制品,1998,19(4):39-48
- [8] Fitch M W, Koros W J, Nolen R J, et al. Permeation of several gases through elastomers, with emphasis on the deuterium/hydrogen pair[J]. Journal of Applied Science, 1993, 47(6):1 033-1 046

收稿日期:2001-04-07

Air-tightness of clay/SBR nanocomposite

ZHANG Hui-feng, FENG Yu-xing, WU You-ping, LIU Li, TIAN Ming, ZHANG Li-qun

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

Abstract: The air-tightness of the clay/SBR nanocomposite prepared by mixing clay and SBR latex was investigated. The results showed that the air-tightness of clay/SBR nanocomposite was better than that of the traditional filler-filled SBR vulcanizate, and changed fewer with the temperature; the air-tightness was mainly influenced by the factors, such as addition level, shape and reaction activity to rubber of filler; and the tightness of inner tube made from nanocomposite filled with 20 phr of clay was better than that of NR/SBR inner tube, but inferior to that of IIR inner tube.

Keywords: SBR; clay; nanocomposite; air-tightness; inner tube

2002 年《弹性体》征订启事

《弹性体》是由国家科委和新闻出版署批准、中国石油天然气集团公司主管、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司及全国合成橡胶信息总站主办、国内外公开发行的中央级弹性体行业技术期刊, 国家火炬计划项目《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊, 已被 CA, EI, SCI 等国际学术界公认的权威检索期刊刊载。《弹性体》1998 年的影响因子以 0.333 位于化工类 118 种科技期刊第 19 名。

《弹性体》以理论性、实用性与信息性为特色, 主要报道合成橡胶(通用胶和特种胶)、电线电缆、涂料、轮胎、橡塑助剂、聚合物单体、胶乳、天然橡胶及其改性、塑料橡胶共混改性与高分子合金材料的科研、生产、加工应用技术、产品应用; 有关弹性体工业的技术开发、技术改造、技术进展、技术经济评价等方面的专论、综述、预测、讲座、外商技术座谈和出国考察报告; 弹性体行业及相关行业的国内外简讯、专利介绍译文等。

《弹性体》技术含量高、信息量大、适用性强、发行覆盖面广, 遍及全国 30 个省、市、自治区弹性体及相关行业的企事业、科研院所、高等院校、省市级图书馆。欢迎投稿, 欢迎订阅。

《弹性体》编辑部常年开展广告业务, 进行厂家介绍和产品宣传, 欢迎广为利用。

《弹性体》为双月刊, 国内外公开发行。国

际标准刊号为 ISSN 1005-3174, 国内统一刊号为 CN 22-1229/TQ, 邮发代号为 12-110, 每期订价 10 元, 全年 60 元。《弹性体》杂志邮发与自办发行相结合, 需订阅者可随时与编辑部联系。联系电话: (0432) 3973377, 3977797, 汇款由银行、邮局汇来均可。编辑部尚有 1991 ~ 1999 各年度部分《弹性体》期刊, 50 元/年, 欢迎订阅。通过邮局汇款地址: 吉林省吉林市遵义东路 27 号; 收件人: 《弹性体》编辑部; 邮政编码: 132021。

2002 年《特种橡胶制品》征订启事

《特种橡胶制品》是经原国家科委批准出版, 由西北橡胶塑料研究设计院主办的全国性科技期刊。该刊重视理论性、技术性, 突出实用性、先进性。设有: 材料配合、制品、工艺设备、分析测试、国内消息和国外动态等栏目, 是橡胶及相关行业广大科技人员、管理人员和高等院校师生的得力助手。《特种橡胶制品》为双月刊, 逢单月出版。每期 10 元, 全年定价 60 元。国内代号 52-42。国外邮发代号 BM4752。全国各地邮局均可订阅, 也可直接向编辑部订阅。

地址: 陕西省咸阳市 12 号信箱; 邮政编码: 712023; 电话: (0910) 3319370; 传真: (0910) 3319360; E-mail: xbyfsd@mail.sn.cninfo.net; 联系人: 郑春香。帐号: 2604020609024914847; 开户行: 咸阳市工行人西办; 收款单位: 西北橡胶塑料研究设计院《特种橡胶制品》编辑部。