

NR/BR/OMMT 纳米复合材料的结构与性能研究及其在轮胎胎面胶中的应用

宋国君,高利,李培耀,谷正,李汉华,单春鹏,杨晓宇

(青岛大学高分子材料研究所,山东青岛266071)

摘要:采用机械混炼法制备了天然橡胶/顺丁橡胶/有机蒙脱土(NR/BR/OMMT)纳米复合材料,并对复合材料的结构与性能进行了表征。OMMT可明显提高橡胶基体的耐油性能和物理机械性能,降低混炼胶的焦烧时间(T_s)和正硫化时间(T_{90}),起到了促进硫化作用。轮胎胎面胶配合显示,OMMT与炭黑并用补强NR/BR共混胶,明显改善其力学性能与耐磨耗性能。

关键词:天然橡胶;顺丁橡胶;有机蒙脱土;纳米复合材料

中图分类号:TQ336.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0060-03

Structure and properties of NR/BR/OMMT nanocomposites and its application in tire tread compounds

SONG Guo-jun, GAO Li, LI Pei-yao, GU Zheng, LI Han-hua, SHAN Chun-peng, YANG Xiao-yu

(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The natural rubber/cis-1,4-polybutadiene rubber/organomontmorillonite(NR/BR/OMMT) nanocomposites are prepared by direct mechanical blending. The introduction of OMMT can remarkably improve the oil resistance properties and mechanical properties of NR/BR hybrids, and accelerate the vulcanization reaction, decreasing the scorch time (T_s) and the optimum cure time (T_{90}) of NR/BR blends. The test of OMMT in the NR/BR tread compound shows outstanding performance especially in its mechanical properties and wearing ability.

Key words: natural rubber; cis-1,4-polybutadiene rubber; organomontmorillonite; nanocomposite

橡胶/黏土纳米复合材料是近年来研究的热点,蒙脱土(MMT)等无机填料储量丰富、价格低廉且环保无污染,经有机改性后的蒙脱土(OMMT)可在橡胶基体中达到纳米级分散,添加少量OMMT(一般少于单体质量的5%),便能明显改善橡胶基体的力学性能^[1]、热稳定性^[2]和气体阻隔性能^[3],并且加入OMMT后,橡胶弹性损失较小,近年来常被用于制备聚合物基纳米复合材料。天然橡胶/顺丁橡胶(NR/BR)共混胶在轮胎工业中具有广泛的应用,但针对OMMT纳米增强NR/BR共混胶的研究却鲜有报道,炭黑与OMMT并用增强NR/BR共混胶应用于轮胎配方中也未见报道。笔者采用机械混炼法制备了不同OMMT含量的NR/BR/OMMT纳米复合材料,对复合材料的亚微观结构、力学性能、硫化特性以及耐油性能进行了研究,并研究了其在载重汽车轮胎胎面胶中的应用。

1 实验部分

1.1 原材料

NR,马来西亚标准3#烟片胶;BR9000,齐鲁石化公司;OMMT,季铵盐改性,改性剂所占质量分数为38%,青岛大学高分子材料研究所;其他配合剂均为市售。

1.2 复合材料的制备

首先将NR与BR在上海轻工股份有限公司生产的SK-160B型双辊开炼机上塑炼5min,加入蒙脱土,待其吃入后薄通4次,然后依次加入其他配合剂,混炼约12min,停放16h后在上海第一橡胶厂生产的25tQLB型平板硫化机上于143℃以正硫化时间硫化。

硫化配方(质量份,phr,以NR/BR总质量为100份):NR/BR 70/30;ZnO 5.0;硬脂酸(SA)1.0;N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)0.7;2-硫醇基苯并

收稿日期:2009-09-22

基金项目:青岛市科技计划基础研究项目(09-1-3-29-jch)

作者简介:宋国君(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事纳米复合材料、聚合物多相优化微复合材料、聚合物改性等方面的研究, songguojun-
du@126.com。

噻唑(M)0.2;S 2.0。

1.3 分析与测试

透射电子显微镜(TEM)分析使用 JEM-2000EX 型透射电镜(日本 JEOL 公司)。X 射线衍射(XRD)采用 D/MAX-RB 型 XRD 分析仪(日本理学)。硫化特性按 ISO 6502—1999 使用 MDR2000 无转子型硫化仪(上海德杰仪器设备有限公司)。力学性能按 GB/T 528—1998 在 DXLL-50000 型电子拉力试验机(上海德杰仪器设备有限公司)上测试。耐油性测试按 GB 7763—1987。耐磨耗性能按 GB/T 1689—1998。

2 结果与讨论

2.1 TEM 与 XRD 分析

图 1 中灰色区域为 BR 分散相,白亮色区域为 NR 连续相,分布于其中的黑色线条为 OMMT 片层。由图 1(b)可知,OMMT 片层均匀分散在橡胶基体中,由图 1(a)图 100 nm 界面可知 OMMT 片层厚度约 10 nm,长度约 100 nm,所得复合材料为纳米复合材料。

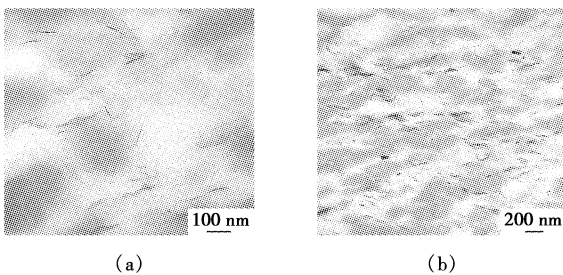
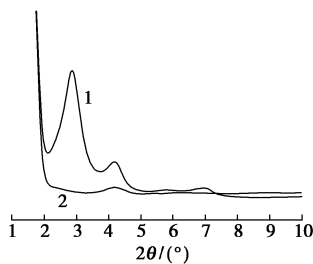


图 1 NR/BR/OMMT(质量份 4)纳米复合物的 TEM

由图 2 可知,OMMT 在 $2\theta = 2.86^\circ$ 处出现 d_{001} 衍射峰,对应层间距为 3.09 nm,而纳米复合材料的 d_{001} 衍射峰在 1° 以下,对应层间距增加到 8.82 nm 以上,这一层间距下 MMT 片层很难保持规整片层结构,这说明 MMT 片层结构已经被破坏,形成了剥离型结构,结合 TEM 结果可知,所得 NR/BR/OMMT 复合材料为剥离型纳米复合材料。



1—OMMT;2—NR/BR/4 phr OMMT

图 2 OMMT 和 NR/BR/OMMT 纳米复合物的 XRD

2.2 硫化特性

表 1 所示为纳米复合材料的硫化特性。由表 1 可知,纳米复合材料的 T_s 和 T_{90} 均随 OMMT 含量的增加逐渐降低,这说明 OMMT 能活化硫化反应,减少正硫化时间,OMMT 能够促进硫化主要是由于插层到 MMT 片层中的铵盐改性剂能够参与 ZnO、S 和促进剂中间络合物的形成^[4-5],这一络合作用能够降低硫化诱导期,提高硫化效率。最小扭矩(ML)的增加说明 OMMT 能够提高复合材料的黏度,最大扭矩(MH)的提高说明 OMMT 可提高共混胶的交联密度。

表 1 纳米复合材料的硫化特性

OMMT 质量份/phr	T_s /min	T_{90} /min	MH/N·m	ML/N·m
0	1.49	11.18	0.662	0.060
2	1.21	10.46	0.863	0.062
4	1.05	10.19	0.911	0.066
6	1.04	9.17	0.966	0.071
8	1.02	9.13	0.984	0.073

2.3 机械性能

由表 2 可以看出,随 OMMT 用量的增加,NR/BR/OMMT 纳米复合材料的 300% 定伸应力与硬度逐渐增加,拉伸强度先增加后下降,OMMT 补强效果极其明显,仅添加 2 份 OMMT,复合材料的拉伸强度便由 10.34 MPa 提高到 16.36 MPa。MMT 硬质片层可明显提高基体硬度,OMMT 与橡胶分子之间的结合力强,拉伸过程中强烈的束缚力限制了橡胶分子的拉伸,提高了橡胶基体的拉伸强度与定伸应力,在 OMMT 6 份时拉伸强度达到最大值,主要原因应该是 OMMT 含量较高时,分散均匀度开始下降,这样逐渐减弱了纳米增强的效果,使强度不再增加,甚至开始降低^[6]。

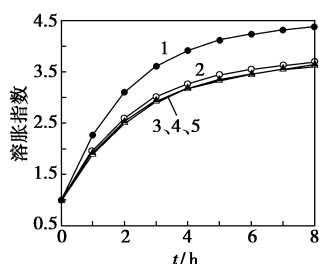
表 2 NR/BR/OMMT 纳米复合物机械性能

机械性能指标	OMMT 质量份/phr				
	0	2	4	6	8
Shore A 硬度	38	45	49	50	52
拉伸强度/MPa	10.3	16.4	17.2	17.4	16.4
300% 定伸应力/MPa	1.5	2.6	2.8	3.0	3.2

2.4 耐油性能

由图 3 可知,NR/BR/OMMT 纳米复合材料在 3# 标准油中的溶胀指数随溶胀时间的增加而增加,并且纳米复合材料的溶胀指数要小于相同溶胀时间

下纯 NR/BR 的溶胀指数,说明 OMMT 的加入提高了橡胶基体的耐油性能。当 OMMT 添加量 > 4 phr 时,复合材料的耐油性能不再提高。纳米复合材料耐油性能的提高有 2 个原因:一是 OMMT 提高了橡胶基体的极性,能够提高非极性橡胶的耐油性;二是剥离良好的 MMT 片层限制溶剂分子的渗透,延长了溶剂分子渗透路径,也有利于提高耐油性能^[6]。在 OMMT 添加量高时,OMMT 的分散变差,这导致当 OMMT 量 > 4 phr 时溶胀指数不再提高。



OMMT 质量份, phr: 1—0; 2—2; 3—4; 4—6; 5—8

图3 NR/BR/OMMT 纳米复合物在 3# 标准油中的溶胀性能

2.5 NR/BR/OMMT 在载重汽车轮胎胎面胶中的应用研究^[7]

表3 OMMT 在轮胎胎面胶配方中的应用研究

成分	样品编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
炭黑 N339/phr	50	48	46	44	42
OMMT/phr	0	2	4	6	8
机械性能指标(143℃ × 30 min)					
Shore A 硬度	58	58	59	60	60
拉伸强度/MPa	24.0	27.3	28.2	28.0	27.5
撕裂强度/kN·m ⁻¹	51	58	57	57	56
300%定伸应力/MPa	8.8	9.4	9.6	9.6	9.1
断裂伸长率/%	580	622	624	617	609
磨损体积/cm ³ ·(1.61 km) ⁻¹	0.41	0.32	0.32	0.34	0.38

注:配方还包括:NR/BR 70/30, ZnO 4.0, SA 2.0, S 1.5, 防老剂 4020 1.0, 防老剂 RD 1.0, 芳烃油 6.0, 促进剂 NOBS 0.7。

由表3可知,在载重汽车轮胎胎面胶配方中用

等量 OMMT 取代炭黑进行补强后,拉伸强度、撕裂强度、300%定伸应力以及断裂伸长率普遍得到提高,OMMT 的加入同时也提高了胎面胶耐磨耗性能,硬度有所增加,但影响较小,可见 OMMT 与炭黑并用补强 NR/BR 共混胶在载重汽车轮胎胎面胶中有较好应用前景。

3 结语

采用机械混炼法制备了 NR/BR/OMMT 复合材料,TEM 与 XRD 证实其为剥离型纳米复合材料。OMMT 可降低 NR/BR 的焦烧时间与正硫化时间,并且能够提高复合材料的交联密度。OMMT 对 NR/BR 共混胶补强效果显著,仅添加 2 phr OMMT,拉伸强度与 300%定伸应力便分别由 10.34 MPa 和 1.52 MPa 提高到 16.36 MPa 和 2.61 MPa,分别提高了 58.2% 和 71.7%。OMMT 还能赋予纳米复合材料优异的耐油性能。载重汽车轮胎胎面胶配合显示,采用等量 OMMT 取代炭黑对 NR/BR 进行补强,能明显提高其物理机械性能和耐磨耗性能,OMMT 在轮胎胎面胶中具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Kim Jin-tae, Oh Taeg-su, Lee Dong-ho. Curing and barrier properties of NBR/organo-clay nanocomposites [J]. Polym Int, 2004, 53(4): 406 - 411.
- [2] Yen V, James M. Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber [J]. Appl Polym Sci, 2001, 82(6): 1391 - 1399.
- [3] Changwoon N, Hyune J, Joong-Hee L. Barrier property of clay/acrylonitrile butadiene copolymer nanocomposites [J]. Polym Adv Technol, 2002, 13(3): 649 - 652.
- [4] 杨晋涛, 范宏. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 38 - 45.
- [5] Kim M S, Kim D W, Chowdhury S R. Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance [J]. J of Appl Polym Sci, 2006, 102(7): 2062 - 2066.
- [6] Gao Jiangming, Gu Zheng, Song Guojun, et al. Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelastomer nanocomposites [J]. Appl Polym Sci, 2008, 42(1/2): 272 - 275.
- [7] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 465 - 466. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。