

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.008

高阻隔生物基 PEF 填充丁基橡胶复合材料的结构与性能

张伟,王剑,王林艳,张涛,梁玉蓉,甄建斌

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘要: 丁基橡胶(IIR)由于自身的高阻隔性,成为轮胎内胎、气密层和医用瓶塞的主要原料。为进一步提升 IIR 的力学性能,与传统补强填料无机刚性粒子相比,要求聚合物填料与 IIR 的相互作用更强,因此,采用聚合物补强 IIR 有望进一步提高材料力学性能。生物基聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF)具有优异的阻隔性能、较高的拉伸强度、拉伸弹性模量和良好的热性能,在高阻隔材料领域有着巨大的应用潜力。采用酯化-缩聚法制备的高阻隔生物基 PEF 填充 IIR,研究了 PEF 含量对 PEF/IIR 复合材料硫化性能、力学性能、气体阻隔性及微观结构的影响。结果表明,PEF 能够促进混炼胶的硫化,缩短正硫化时间;增加 PEF 含量,复合材料的力学性能呈现先上升后下降的趋势,当添加 PEF 含量为 5 份时,5PEF/IIR 的分散相分布均匀,拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度最高,较 IIR 分别提高了 168%,49%和 39%;复合材料的气体阻隔性进一步提高,5PEF/IIR 的透气系数较 IIR 下降了 68%。

关键词: 生物基聚酯;丁基橡胶;阻隔性能;力学性能;微观结构

中图分类号:TQ314.2

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2024)10-0046-05

Structure and properties of butyl rubber composites filled with high-barrier biobased PEF

ZHANG Wei, WANG Jian, WANG Linyan, ZHANG Tao, LIANG Yurong, ZHEN Jianbin

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

Abstract : Butyl rubber (IIR) has become the main raw material of tire inner tube, airtight layer and medical bottle stopper due to its high barrier property. In order to further improve the mechanical properties of IIR, compared with the traditional reinforcing filler inorganic rigid particles, a stronger interaction between polymer fillers and IIR is required. Therefore, the use of polymer reinforced IIR is expected to further improve the mechanical properties of the materials. Bio-based polyethylene 2, 5-furandicarboxylate (PEF) has outstanding barrier properties, high tensile strength, tensile modules of elasticity and good thermal properties, and has great application potential in the field of high-barrier materials. The high barrier biobased PEF prepared by esterification-condensation method was filled with IIR. The effects of PEF content on the vulcanization properties, mechanical properties, gas barrier properties and microstructure of PEF/IIR composites were investigated. The results indicate that PEF can promote the vulcanization of rubber compounds and shorten the optimum vulcanization time. With the increase of PEF content, the mechanical properties of the composites show a trend of first increasing and then decreasing. The dispersed phase distribution of 5PEF/IIR is uniform, and the tensile strength, elongation at break, and tear strength reach their highest values, which are 168%, 49%, and 39% higher than IIR, respectively. The gas barrier properties of composites are further improved, and the gas permeability coefficient of 5PEF/IIR decreases by 68% compared with that of IIR.

Keywords : biobased polyester ; butyl rubber ; barrier property ; mechanical property ; microstructure

丁基橡胶(IIR)由异丁烯和少量异戊二烯通过阳离子聚合得到,具有良好的热稳定性、化学稳定性和气体阻隔性能,在轮胎内胎和医用胶塞等领域应用广泛^[1-3]。随着国内汽车工业的高速发展,轮胎

基金项目: 山西省教育厅科技创新项目(2023L343),山西省基础研究计划项目(自由探索类):202203021212328,绿色轻工材料湖北省重点实验室开放课题(202307A05),太原工业学院引进人才科研资助项目(2023KJ021)

通信作者: 甄建斌,博士研究生,副教授,硕士生导师,研究方向为功能高分子材料的设计及性能研究

收稿日期: 2024-07-26

引用格式: 张伟,王剑,王林艳,等.高阻隔生物基 PEF 填充丁基橡胶复合材料的结构与性能[J].工程塑料应用,2024,52(10):46-50.

ZHANG Wei, WANG Jian, WANG Linyan, et al. Structure and properties of butyl rubber composites filled with high-barrier biobased PEF [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 46-50.

生产重要原料之一 IIR 的消耗量呈逐年上升趋势^[4],但 IIR 存在硫化速率慢、与其他弹性体相容性差等不足,需要对其进行改性^[5-6]。通常,对 IIR 的改性方法包括物理法和化学法,其中物理法因操作简便、成本低而受到了广泛关注。研究人员选用碳纳米管(CNT)^[7-8]、氧化石墨烯(GO)^[9-10]、蒙脱土(MMT)^[11]等无机填料对改性 IIR 做了大量研究,改性橡胶复合材料的力学性能和热性能得到有效提高,而提高无机填料的分散性仍是目前亟须解决的主要难题。

高分子材料比无机填料与橡胶基体具有更好的相容性。陈绪煌等^[12]将聚丙烯(PP)与 IIR 熔融共混,共混胶的溶剂阻隔性随 PP 含量的增加得到有效提高,但该实验未测试材料的气体阻隔性。周志峰等^[13]研究了三元乙丙橡胶(EPDM)对 IIR 力学性能的影响,表明 EPDM 能够改善共混胶的拉伸强度。汤琦等^[14]以一维多壁碳纳米管增强 IIR/PP 复合材料,研究了橡塑比对材料性能的影响,发现随着橡塑比的减小,拉伸强度先上升后下降,但物理力学性能达到最优时,所需改性剂含量较高,这将影响到 IIR 的固有性能。聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF)是一种生物基聚酯,原料来源广泛,其拉伸强度、拉伸弹性模量和热性能均高于 PP,且阻隔性能远高于 PP^[15-16],有望在改善 IIR 力学性能的同时,大幅提高其气体阻隔性,进一步扩展 IIR 复合材料在轮胎、医用胶塞等阻隔材料领域的应用。

笔者采用酯化-缩聚法制备出 PEF,将合成的 PEF 与 IIR 混炼,得到 PEF/IIR 复合材料,测试材料的力学性能和气体阻隔性能,并表征其微观结构,研究不同含量 PEF 对 IIR 性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

IIR:1751,中国石油化工集团有限公司;

呋喃二甲酸(FDCA):98%,上海麦克林生化科技有限公司;

乙二醇(EG):99%,广东光华科技股份有限公司;

二丁基氧化锡(DBTO):98%,比利时 Acros Organics 公司;

氘代三氟乙酸(TFA-D):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

其他配合剂均为市售。

1.2 主要仪器及设备

开炼机:89-8175-AL,东莞市宝品精密仪器有限公司;

平板硫化机:TY-6002,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor27,德国 Bruker 公司;

万能试验机:TCS-2000,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):ZEISS Gemini 300,卡尔蔡司(上海)管理有限公司;

气体渗透仪:VAC-V2,济南兰光机电设备有限公司;

核磁共振(NMR)波谱仪:Bruker avance neo400M,德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PEF 的制备

采用酯化-缩聚法制备 PEF,以 FDCA 和 EG (物质的量比为 1:1.8)为原料,DBTO 为催化剂,在氮气氛围下 200 °C 酯化 4 h,随后在 230 °C 下真空缩聚 4 h (反应压力为 100 Pa),得到产物。反应式如图 1 所示。

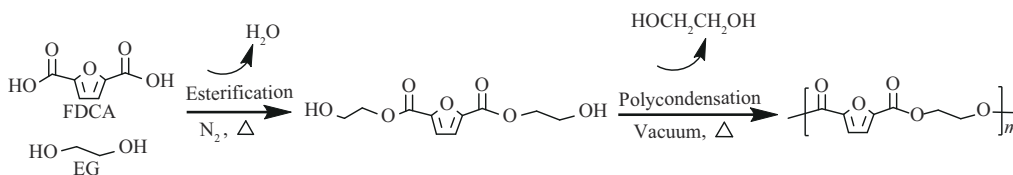


图1 酯化-缩聚法合成PEF的反应式

Fig. 1 PEF synthesized by esterification-polly condensation method

1.3.2 复合材料的制备

将 100 份 IIR 和制备的 PEF (含量为 2.5~10 份)置于双辊开炼机上混炼,按基本配方分别称取并加入 5 份氧化锌、2 份硬脂酸、1 份促进剂二硫化四甲

基秋兰姆(TMTD)、0.5 份促进剂 M 和 1.5 份硫磺,辊温 45 °C 下混炼 10 min。将混炼均匀的混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化温度 170 °C,压力 15 MPa,时间为正硫化时间(T_{90}),所得复合材料分别标记为

2.5PEF/IIR, 5PEF/IIR/, 7.5PEF/IIR 和 10PEF/IIR, 并将未加 PEF 的样品设为空白对照组 IIR。

1.4 测试与表征

(1)采用 NMR 表征合成产物的化学结构,以 TFA-D 为溶剂。根据 GB/T 14190-2008,采用乌氏黏度计测试 PEF 的特性黏度。

(2)采用 FTIR 仪对产物进行表征,测试波数范围为 4 000~500 cm^{-1} 。

(3)采用 SEM 分析 PEF 在基体中的分散性,加速电压 20 kV,测试前对样品进行喷金处理。

(4)复合材料的拉伸性能测试按 ASTM D412-87 执行,撕裂强度按 ASTM D624-81 标准执行,拉伸速率为 500 mm/min。

(5)复合材料的阻隔性采用压差法气体渗透仪测试,测试气体为 N_2 ,样片厚度为 1 mm,测试温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PEF 的 NMR 分析

图2为合成产物的核磁共振氢谱(^1H NMR)图。图2中化学位移 δ 为7.26和4.68的两峰面积比为1:2,分别对应于呋喃环上的氢原子和乙二醇中亚甲基氢原子,表明 PEF 制备成功。通过特性黏度测试可知,产物 PEF 特性黏度为 0.48 dL/g。

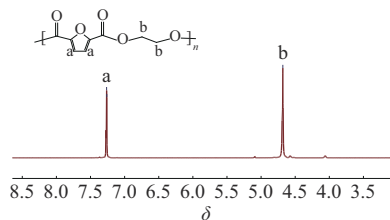


图2 PEF 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of PEF

2.2 FTIR 分析

IIR, PEF 和 5PEF/IIR 的 FTIR 谱图如图3所示。

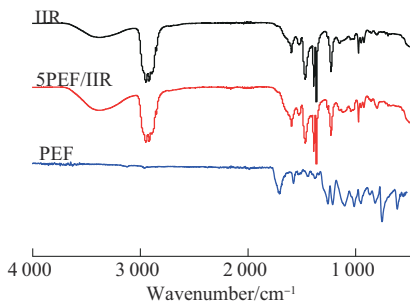


图3 IIR, PEF 和 5PEF/IIR 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of IIR, PEF and 5PEF/IIR

由图3可见,IIR 曲线中,2 950 cm^{-1} 处的强吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动,1 230 cm^{-1} 处峰为分子骨架的振动,1 370 cm^{-1} 峰为 $-\text{CH}_3$ 的对称变形振动,1 467 cm^{-1} 峰对应于 $-\text{CH}_2-$ 面内弯曲振动,1 600 cm^{-1} 峰对应于异戊二烯段 $\text{C}=\text{C}$ 的对称伸缩振动。PEF 的曲线中,3 121 cm^{-1} 和 1 578 cm^{-1} 处峰分别对应于呋喃环 $\text{C}=\text{H}$ 的伸缩振动峰和 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动峰,1 014 cm^{-1} 和 951 cm^{-1} 为呋喃环 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,817 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 为呋喃环的弯曲振动峰,2 962 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰,1 708 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,1 258, 1 214, 1 104 cm^{-1} 对应 $-\text{CO}-$ 的伸缩振动。PEF 结构单元的振动峰均出现,而在 3 590 cm^{-1} 处合成单体的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰几乎消失,进一步证明 PEF 制备成功。5PEF/IIR 曲线与 IIR 相近,这是由于 PEF 含量较低,其特征峰不明显。

2.3 PEF/IIR 混炼胶的硫化性能分析

PEF/IIR 混炼胶的硫化特性数据和硫化曲线分别见表1和图4。由表1可知,PEF 的加入使得混炼胶的最小扭矩(ML)值增大,但随 PEF 的含量增加变化不明显,z最大扭矩(MH)与 ML 差值 (MH-ML)值呈先上升后下降的趋势,表明 PEF 加入使混炼胶的流动性下降,交联密度提高。IIR 的正硫化时间(T_{90})缩短,表明 PEF 的加入促进了混炼胶的硫化。

表1 PEF/IIR 混炼胶的硫化数据

Tab. 1 Sulfurization data of PEF/IIR compound

Sample	MH/ (N·m)	ML/ (N·m)	MH-ML/ (N·m)	T_{90} /min
IIR	4.38	0.60	3.78	11.00
2.5PEF/IIR	4.57	0.81	3.76	9.38
5PEF/IIR	4.75	0.80	3.95	9.12
7.5PEF/IIR	4.74	0.81	3.93	9.06
10 PEF/IIR	4.60	0.82	3.78	8.05

Notes: MH is maximum torque; ML is minimum torque.

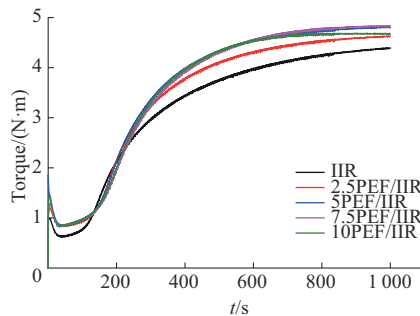


图4 不同 PEF 含量的 PEF/IIR 硫化曲线

Fig. 4 Sulfurization curves of PEF/IIR with different PEF contents

2.4 SEM分析

PEF/IIR复合材料的SEM照片如图5所示。由图5可知,样品2.5PEF/IIR和5PEF/IIR中PEF以2~4 μm 的尺寸较为均匀地分散在基体中,与基体界面

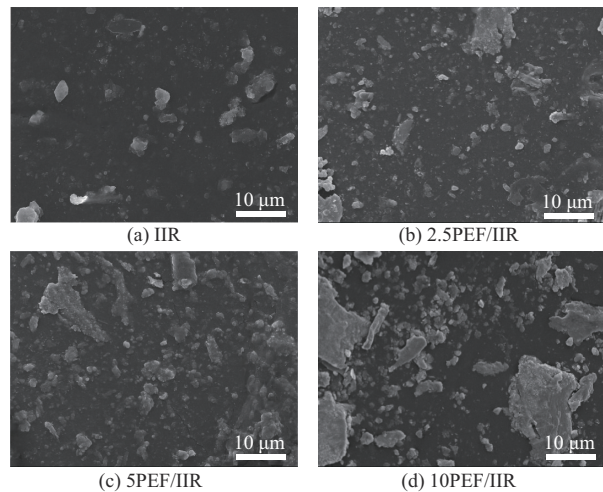


图5 PEF/IIR复合材料的SEM照片

Fig. 5 SEM photos of PEF/IIR composites

表2 PEF/IIR复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of PEF/IIR composites

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Stress at 100% elongation/MPa	Stress at 300% elongation/MPa	Tear strength/(N·mm)
IIR	3.14	394.9	0.60	1.58	10.38
2.5PEF/IIR	7.42	541.9	0.63	1.30	12.28
5PEF/IIR	8.41	588.5	0.68	1.31	14.46
7.5PEF/IIR	8.27	510.1	0.65	1.46	14.14
10PEF/IIR	7.42	506.8	0.62	1.19	13.62
PEF	33.53	7.2	—	—	—

2.6 气体阻隔性能分析

图6为PEF/IIR复合材料的 N_2 阻隔性能。由图6可知,IIR具有较好的阻隔性能,透气系数为 $9.44 \times 10^{-11} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,复合材料的透气系数随PEF含量的增加而显著降低,5PEF/IIR和10PEF/IIR

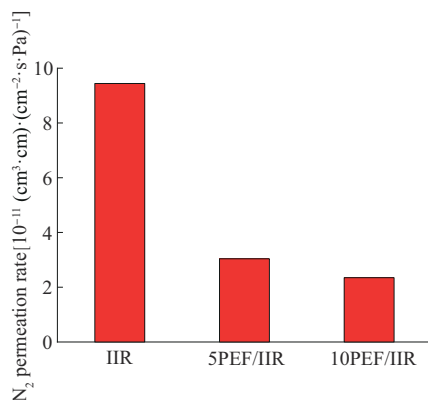


Fig.6 Gas barrier properties of PEF/IIR composites

图6 PEF/IIR复合材料的气体阻隔性能

较模糊,而10PEF/IIR中出现大块的PEF,表明PEF与基体充分混合后具有一定的相容性,其含量对分散性有较大影响,当PEF含量小于5份时分散性较佳,含量过高时PEF聚集,分散性降低。

2.5 力学性能分析

PEF/IIR复合材料的力学性能见表2。由表2可知,随着PEF含量的增加,PEF/IIR复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均得到有效提高,呈现先上升后下降的趋势。当PEF含量为5份时,5PEF/IIR的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别较IIR提高了168%,49%和39%,力学性能最佳。周志峰等^[13]研究发现EPDM/IIR共混胶的拉伸强度和撕裂强度在EPDM含量为5%时无明显变化,断裂伸长率仅提高6%,随EPDM含量增加缓慢上升。结合SEM照片可知,当PEF含量较低时,PEF分散相分布均匀,充当了物理交联点的作用,改善了材料的力学性能;当PEF含量过高时,PEF分散性下降,出现局部聚集现象,导致力学性能有所降低。

IRR的透气系数较IIR分别下降了68%和75%,表明PEF能够进一步提高IIR的气体阻隔性能。这是由于PEF的非线性结构和极性使得聚酯中呋喃环翻转困难,抑制了气体的渗透扩散^[17-18]。

3 结论

(1)采用酯化-缩聚法成功制备了高阻隔生物基PEF,将其用于IIR的增强,能够促进IIR的硫化。

(2)复合材料PEF/IIR的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度等力学性能均得到有效提高,呈现先上升后下降的趋势,其中5PEF/IIR的力学性能最佳,拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别较IIR提高168%,49%和39%。

(3)随着PEF含量的增加,复合材料的气体阻隔性显著提高,5PEF/IIR的透气系数较IIR下降了68%。

参考文献

[1] 冯宗泽,陈铁龙,王孝海,等.丁基橡胶的改性研究进展[J].弹性

- 体, 2023, 33(4):79–85.
- FENG Zongze, CHEN Tielong, WANG Xiaohai, et al. Research progression modification of butyl rubber[J]. *China Elastomerics*, 2023, 33(4):79–85.
- [2] 魏绪玲, 黄庆东, 龚光碧, 等. 丁基橡胶及卤化丁基橡胶阻尼材料的研究进展[J]. *合成橡胶工业*, 2021, 44(2):145–149.
- WEI Xuling, HUANG Qingdong, GONG Guangbi, et al. Research progress of butyl rubber and halobutyl rubber damping materials [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2021, 44(2):145–149.
- [3] 杜明欣, 邢文芳, 刘学通, 等. 丁基橡胶疲劳性能的影响因素及研究进展[J]. *高分子通报*, 2023, 36(2):183–190.
- DU Mingxin, XING Wenfang, LIU Xuetong, et al. Influencing factors and research progress on fatigue properties of butyl rubber [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2023, 36(2):183–190.
- [4] 魏绪玲, 龚光碧, 徐典宏, 等. 丁基橡胶研究进展[J]. *合成橡胶工业*, 2020, 43(5):431–437.
- WEI Xuling, GONG Guangbi, XU Dianhong, et al. Research progress in butyl rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2020, 43(5):431–437.
- [5] 张国杰, 王清才, 周志峰, 等. 丁基橡胶老化与稳定化的研究进展[J]. *橡胶科技*, 2019, 17(1):5–10.
- ZHANG Guojie, WANG Qingcai, ZHOU Zhifeng, et al. Research progress in aging and stabilization of butyl rubber[J]. *Rubber Science and Technology*, 2019, 17(1):5–10.
- [6] 刘莹雪, 韩杨, 王孝海, 等. 高不饱和丁基橡胶的合成与制备技术研究进展[J]. *高分子通报*, 2021, 34(5):14–28.
- LIU Yingxue, HAN Yang, WANG Xiaohai, et al. Research progress and perspectives of in synthesis and preparation technology of high unsaturated butyl rubber[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2021, 34(5):14–28.
- [7] GUO X, LIU G. Electromagnetic shielding enhancement of butyl rubber/single-walled carbon nanotube composites via water-induced modification[J]. *Polymers*, 2023, 15(9). DOI: 10.3390/polym15092101.
- [8] 郭新, 康乐, 田山, 等. 丁基橡胶/单壁碳纳米管导电复合材料新型预分散熔融混炼工艺的研究[J]. *橡胶工业*, 2022, 69(12):939–946.
- GUO Xin, KANG Le, TIAN Shan, et al. Study on new pre-dispersion melt mixing process of conductive II R/SWCNTs composites[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69(12):939–946.
- [9] 王广克, 侯东, 吕运强, 等. 改性氧化石墨烯/丁基橡胶复合材料的制备和隔声性能研究[J]. *橡胶工业*, 2021, 68(1):25–30.
- WANG Guangke, HOU Dong, LV Yunqiang, et al. Preparation and sound insulation performance of modified GO/IIR composites[J]. *China Rubber Industry*, 2021, 68(1):25–30.
- [10] KIM Y M, NAGAPPAN S, JEONG J H, et al. Properties of hydrophobically-modified graphene oxide (HG)/butyl rubber (IIR) nanocomposites prepared by shear mixing process[J]. *Composite Interfaces*, 2016, 23(8):819–829.
- [11] 杨子芹, 刘卫卫, 杨小兵, 等. 蒙脱土有机改性对丁基橡胶复合材料微观结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(9):52–55.
- YANG Ziqin, LIU Weiwei, YANG Xiaobing, et al. Influence of montmorillonite organic modification on the microstructure and properties of IIR composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(9):52–55.
- [12] 陈绪煌, 李纯清. 聚丙烯丁基橡胶共混体系对溶剂阻隔性的研究[J]. *塑料科技*, 2006, 34(4):42–44.
- CHEN Xuhuang, LI Chunqing. Study on barrier properties of IPP/IIR blend system for solvent[J]. *Plastics Science and Technology*, 2006, 34(4):42–44.
- [13] 周志峰, 李花婷, 马维德, 等. IIR/EPDM并用胶性能的研究[J]. *轮胎工业*, 2006, 26(8):477–481.
- ZHOU Zhifeng, LI Huating, MA Weide, et al. Study on properties of IIR/EPDM blend[J]. *Tire Industry*, 2006, 26(8):477–481.
- [14] 汤琦, 李珊珊, 曹兰, 等. 一维多壁碳纳米管增强丁基橡胶/聚丙烯动态硫化热塑性弹性体复合材料的相态结构及热电性能研究[J]. *橡胶科技*, 2022, 20(3):117–121.
- TANG Qi, LI Shanshan, CAO Lan, et al. Phase structure and thermoelectric properties of one-dimensional MWCNTs reinforced II R/PP TPV composites[J]. *Rubber Science and Technology*, 2022, 20(3):117–121.
- [15] KASMI N, PAPAGEORGIOU G, ACHILIAS D, et al. Solid-state polymerization of poly(ethylene furanoate) biobased polyester, II: An efficient and facile method to synthesize high molecular weight polyester appropriate for food packaging applications[J]. *Polymers*, 2018, 10(5):471–492.
- [16] WU J P, XIE H Z, WU L B, et al. DBU-catalyzed biobased poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) polyester with rapid melt crystallization: synthesis, crystallization kinetics and melting behavior [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103):101 578–101 586.
- [17] BURGESS S K, KARVAN O, JOHNSON J R, et al. Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate) [J]. *Polymer*, 2014, 55(18):4 748–4 756.
- [18] BURGESS S K, KRIEGEL R M, KOROS W J. Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate) [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7):2 184–2 193.