http://pmse.scu.edu.cn

温度和疲劳共同作用对溴化丁基橡胶气体阻隔性能的影响

张 帆[1]，张力伟[2]，熊 英[2]，郭少云[2]
（1. 成都理工大学 商学院，四川 成都 610059；2. 四川大学 高分子研究所，四川 成都 610065）

摘要：溴化丁基橡胶（BIIR）因其出色的气体阻隔性能成为轮胎内衬层首选材料，但轮胎使用过程中因摩擦生热产生的高温和滚动过程中的屈挠疲劳作用，其性能和使用寿命将会受到很大的影响，因此，探索温度和疲劳作用对BIIR气体阻隔性能的影响具有重要意义。文中对比研究了温度和屈挠疲劳单因素作用以及双因素作用下，BIIR气体阻隔性能的变化情况；通过交联密度测试、动态力学热分析及透射电镜等手段，探寻了BIIR在温度和疲劳双因素作用下其分子交联网络和填料分布情况的变化。结果表明，热老化作用使BIIR交联度增加，气体阻隔性能提高；疲劳作用对其气体阻隔性能的影响也较小；但温度和疲劳共同作用下，BIIR在较高温度下形成的交联网络又经屈挠疲劳的作用，更易发生裂解，并带动填料粒子的“移动”，导致了BIIR橡胶气体阻隔性能的大幅降低。

关键词：溴化丁基橡胶；热老化；屈挠疲劳；气体阻隔性能
中图分类号：TQ333.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0134-07

交通运输业的飞速发展对交通工具提出了更高的性能要求，轮胎作为车辆、飞机与地面接触的唯一部件，起着承担负载、保证正常行驶等重要作用。而轮胎在承受高负载的同时要保持安全的工作状态，这就要求轮胎的内衬层能保证其内压一直处于正常范围。普通汽车轮胎的内压为1~3个大气压，航空轮胎的内压高达15个大气压，在使用过程中保证轮胎内的气体不外泄是安全行驶的关键，此时内衬层气体阻隔性能的优劣就显得至关重要。

然而在轮胎的使用过程中，温度、氧气和疲劳作用等外部因素都会对内衬层的性能产生影响，从而影响其气密性[1,2]。汽车轮胎在高速行驶中，每分钟要承受300次以上的周期性变形，这个过程中，轮胎与地面以及轮胎自身的摩擦生热使其温度最高可达200 ℃[3]。由此可见，对轮胎内衬层性能影响最大的因素是温度和疲劳作用。温度的升高会使橡胶基本的物理、化学性能在更短的时间内发生变化；而对轮胎而言，在受到摩擦生热影响的同时，还长期受到周期性的循环应力作用，二者的共同作用无疑会加速内衬层气密性的劣化。虽然关于橡胶耐疲劳性能的研究早在18世纪50年代便已开始，但研究主体大都为天然橡胶，且研究内容集中在疲劳机理探讨、裂口分析以及寿命预测等方面[4~7]；而关于轮胎内衬层常用的丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶的耐疲劳性能研究报道很少，关于疲劳作用对其气体阻隔性能影响的研究更是还未见报道。对轮胎内衬层而言，橡胶的耐疲劳性能和气体阻隔性能缺一不可且互相影响。因此，研究屈挠疲劳作用，尤其是温度和屈挠疲劳共同作用对轮胎内衬层常用橡胶的气密性影响，具有非常重要的指导意义和实用价值。

BIIR具有优异的气密性、耐老化性、耐候性，广泛作为轮胎内衬层、医用瓶塞、密封元件、减震支架和垫片以及蒸汽软管、化学药品管的衬里和耐热传送带等零部件[8]。当作为内衬层使用时，其优异的气密性可得到充分的发挥，同时其耐老化性能、与高度化学不饱和橡胶共硫化的能力，也使得BIIR能够满

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0028
收稿日期：2023-04-18
基金项目：国家自然科学基金重大项目子课题（51790501）
通讯联系人：熊英，主要从事高分子材料的老化及寿命推算研究，E-mail: xiongying@scu.edu.cn

足轮胎使用时的高摩擦生热、高负载、高内压要求以及实现与胎面胶的良好结合[9~11]，已成为轮胎内衬层用首选的橡胶材料。因此，本文针对轮胎内衬层用BIIR的常规配方体系，系统地研究了温度和动态疲劳作用对BIIR气体阻隔性能的影响，考察了不同老化温度、老化时间以及疲劳程度对BIIR气体阻隔性能的影响，初步探索了其阻隔性能变化的机理。

1　实验部分

1.1　主要原料

溴化丁基橡胶（BIIR）：溴元素含量为1.8%±2.2%，牌号2030，德国朗盛化学有限公司；炭黑（CB）：牌号N550，上海卡博特化工有限公司；氧化锌（ZnO）、氧化镁（MgO）、硬脂酸（SA）、促进剂（DM）、增黏剂（Tackifier）以及硫磺（S）：市售工业级产品，成都市科隆化学品有限公司；环烷油（NO）：市售工业级产品，德州铭圣化工有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　混炼：实验前将炭黑置于(105±2) ℃的烘箱中干燥2 h。按照Tab.1所示的配方称取物料，设置开炼机（LRMR-S-150/W，泰国莱伯泰科有限公司）前后辊温度分别为45 ℃和35 ℃，辊速比为1.25。将BIIR放入开炼机中，包辊后，按照氧化锌、硬脂酸、氧化镁、炭黑、增黏剂、环烷油、硫磺和促进剂的顺序依次添加，充分混合均匀，将辊距调小为0.5 mm，打三角包多次后，调节辊距出片。

1.2.2　硫化：胶料出片后裁剪为适当大小的胶片，在160 ℃，15 MPa的平板硫化机中硫化15 min，制得试验所需的BIIR胶片。

1.3　老化试验

1.3.1　热空气加速老化试验：将热空气老化烘箱温度分别设定为60 ℃，90 ℃和150 ℃，样品悬挂于烘箱中并待温度稳定10 min开始计时。60 ℃和90 ℃烘箱中的试样老化时间为63 d和92 d；150 ℃烘箱中的试样老化时间设置较短，分别为6 h，12 h，3 d和6 d。老化样品命名为x-y，x代表热空气老化温度，y代表热空气老化时间。

1.3.2　疲劳老化试验：通过课题组根据国标GB/T 13934-2006以及试验需求定制的卧式橡胶疲劳龟裂试验机进行试样疲劳老化试验，疲劳拉伸应变分别为20 %和40 %。疲劳试验在室温下进行，频率50 Hz。疲劳样品命名为x-y-z，x代表热空气老化温度，y代表热空气老化时间，z代表疲劳次数。

1.4　测试与表征

1.4.1　气体阻隔性能测试：采用VAC-V2型气体渗透仪（济南兰光机电技术有限公司）对BIIR进行气密性测试。实验气体为氮气，实验温度为40 ℃，测试压力为1.5 MPa。

1.4.2　BIIR分子结构变化：采用动态力学热分析仪（Thermal Analysis Q800, USA.）对溴化丁基橡胶的动态力学性能进行测试。选用双悬臂模式，样品尺寸为60 mm ×13 mm ×1.5 mm，测试温度范围为－80~ 40 ℃，升温速率为3 ℃/min，动态应变设置为0.1%，测试频率设置为10 Hz。

1.4.3　填料分布分析：将样品在－80 ℃超薄切片后放置于铜网上，然后采用透射电子显微镜（TEM, FEI Tecnai G2 F20, 美国）观察体系中填料的分布情况；采用皮安表（KEITHLEY 6487,美国）测试老化前后BIIR/CB复合橡胶的体积电阻值，通过体积电阻的变化推断体系中炭黑的分布变化。样品正反两面都需均匀涂抹导电银胶，静置24 h后，放入专用模具中测试电阻值，测试电压1 V，电流25 mA。

1.4.4　交联密度测试：根据HG/T 3870-2008 硫化橡胶溶胀指数测定方法，采用平衡溶胀法测定老化前

Tab. 1 Basic formulation of BIIR

Materials	Loading/phr	Materials	Loading/phr
BIIR	100	Tackifier	4
CB	60	NO	8
ZnO	3	DM	1.5
SA	0.5	S	0.5
MgO	0.5		

后BIIR的交联密度变化。称取样品40~50 mg(精确至0.1 mg)2个,分别浸没在50 mL环己烷中,盖紧瓶塞后放置在(30±1) ℃恒温水浴中充分溶胀3.5~4 h。待溶胀平衡后取出试样,使用滤纸擦去其表面溶剂转入称量瓶中并旋紧瓶盖在30 s内称量。每组样品的质量取2个试样质量的算术平均值。溶胀指数计算公式如式(1)

$$Q = \frac{M_2 - M_0}{M_1} \quad (1)$$

式中:Q——溶胀指数;M_0——称量瓶质量,g;M_1——试样初始质量,g;M_2——溶胀后样品加称量瓶的总质量,g。

交联密度计算公式如式(2)

$$v = -\frac{1}{V}\left[\frac{\ln(1-V_R)+V_R+\mu V_R^2}{V_R^{1/3}-\frac{V_R}{2}}\right] \quad (2)$$

式中:v——交联密度,mol/cm³;V——溶剂的摩尔体积,cm³/mol;V_R——溶胀指数的倒数;μ——高分子-溶剂相互作用系数。

2 结果与讨论

2.1 温度和疲劳作用对BIIR气体阻隔性能的影响

2.1.1 温度:前期研究结果表明,在60 ℃以下进行热空气老化时,BIIR的基本性能变化较小,但当温度进一步提高后,BIIR会发生不同程度的降解和交联反应,其三维网络结构将产生一定的变化。BIIR分子结构的变化必然会影响其气体阻隔性能的改变,Fig.1是在不同老化温度和老化时间下,BIIR透气量和气体渗透系数的变化情况。当BIIR胶片在60 ℃老化63 d后,其渗透系数从2.13×10⁻¹⁴ cm³·cm/(cm²·s·Pa)下降到2.05×10⁻¹⁴ cm³·cm/(cm²·s·Pa),仅下降了3.7 %;在90 ℃老化63 d后,BIIR的渗透系数下降至1.99×10⁻¹⁴ cm³·cm/(cm²·s·Pa),下降了6.6 %,这说明在较低温度下热老化对BIIR性能的影响较小;而老化温度继续升高至150 ℃时,仅老化6 h,BIIR的渗透系数和透气量就分别下降了27.0 % (1.56×10⁻¹⁴ cm³·cm/(cm²·s·Pa))和31.0 % (9.01 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa));这意味着在150 ℃时,短时间的热老化就会使BIIR的阻隔性能快速上升,这是由于BIIR交联反应使得三维网络得到加强,降低了气体小分子透过的效率。

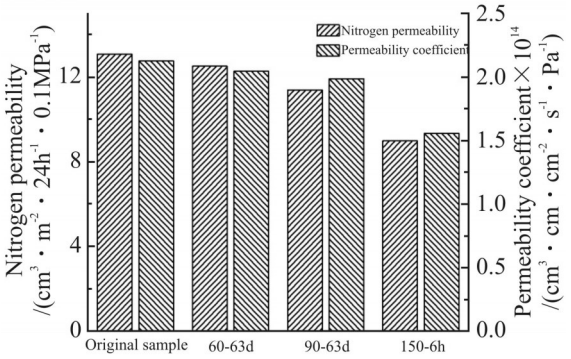


Fig. 1 Effect of temperature on BIIR air tightness

2.1.2 屈挠疲劳:Fig.2展示了不同拉伸应变程度和疲劳次数的作用下,BIIR橡胶在1.5 MPa的压力下氮气渗透系数的变化情况。从图中可以看出,当拉伸应变为20 %时,随着动态疲劳次数的增加,BIIR的气体渗透系数先略有上升后又所降低。此外,通过对比20 %和40 %应变程度下BIIR的阻隔性能发现,疲劳作用后,BIIR的渗透系数与疲劳前相比变化不大;说明常温下单一的疲劳作用对BIIR的气体阻隔

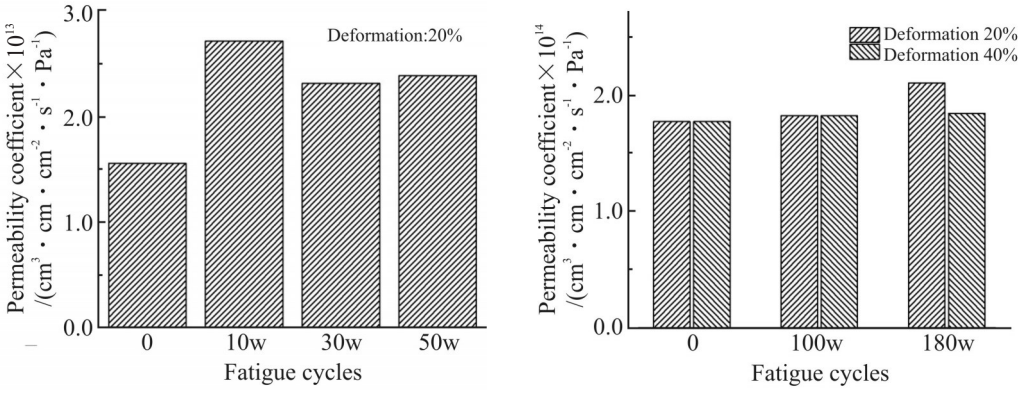


Fig. 2 Influence of stress on BIIR air tightness

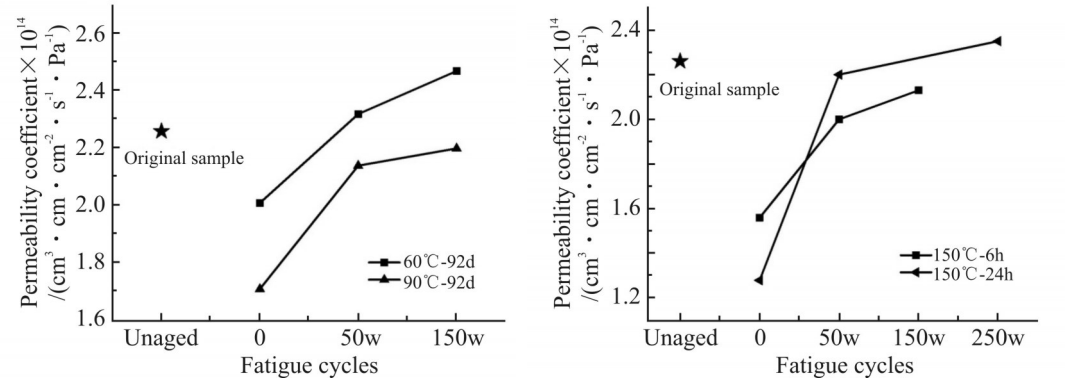


Fig. 3 Effects of fatigue and temperature on BIIR gas barrier performance

Tab. 2 Crosslinking degree of BIIR

Sample code	Unaged	150-3d	150-6d	150-3d-50w
Crosslinking density×10^4 /(mol·cm^{-3})	5.80	7.39	7.70	7.29

性能影响较小。

2.1.3 *温度和疲劳双因素作用*:在实际使用过程中航空轮胎阻隔性能的影响因素错综复杂,往往会受到温度和动态交变应力的共同作用。Fig.3显示了在不同温度下,屈挠疲劳作用对BIIR气体阻隔性能的影响(拉伸应变为40%)。

在温度和疲劳双重因素的影响下,BIIR的渗透系数随着疲劳次数的增加而增加。在60 ℃老化92 d后,随着疲劳程度的增加,BIIR的渗透系数从未疲劳的2.01×10^{-14} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$增加至150万次疲劳的$2.47\times10^{-14}$ $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$,上升了22.89 %,远高于原始样品的气体渗透系数,而90 ℃和150 ℃时,渗透系数随疲劳程度的变化与60 ℃热老化后的样品相当。同时,随着老化温度的升高以及老化时间的延长,疲劳作用对BIIR气体阻隔性能的影响逐渐增加。50万次的疲劳作用后,相比于60 ℃,150 ℃下老化6 h的BIIR,其渗透系数从1.56×10^{-14} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$增加至$2\times10^{-14}$ $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$,上升了28.2 %;老化时间增加至24 h时,其渗透系数从1.28×10^{-14} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$增加至$2.35\times10^{-14}$ $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$,上升了83.59 %。这是由于热空气老化作用下,BIIR发生了断链和交联反应,原本的交联网络被破坏,通过断链、交联形成了许多小的分子链交联网络。这样的交联网络在疲劳作用下很容易受到破坏导致阻隔性能下降。并且随着老化温度的升高和老化时间的延长,断链和交联反应程度加深,疲劳作用对BIIR阻隔性能的影响程度增加。

2.2 温度和疲劳作用对BIIR橡胶微观结构的影响

2.2.1 *交联密度*:Tab.2是未老化、150 ℃老化3 d和6 d,150 ℃老化3 d再经50万次屈挠疲劳后的BIIR橡胶交联密度值。未老化的BIIR的交联密度为5.80×10^{-4} mol/cm^3。当BIIR在150 ℃的烘箱中分别老化3 d和6 d后,交联密度分别上升为7.39×10^{-4} mol/cm^3和7.70×10^{-4} mol/cm^3,老化时间越长交联密度越大,从性能上表现为BIIR的气体渗透系数下降,阻隔性能的提高[12,13]。再将老化3 d后的BIIR胶片施加50万次疲劳作用后,BIIR的交联密度反而下降,这表明BIIR在热空气老化后发生再交联使交联密度提高,但交联网络在疲劳应力的作用下会发生一定程度的破坏,使再交联网络部分断链,交联密度下降;从而使气体阻隔性能降低。

2.2.2 *动态力学热分析*:橡胶的动态力学性能很好地反映了分子链的变化情况。损耗因子的大小代表了材料在动态变形下能量损耗的大小,Fig.4中展示了不同老化程度的BIIR在不同疲劳程度下,其损耗因子的变化情况。当受到不同程度的疲劳作用后,BIIR的损耗因子随着疲劳程度的加深而有所增加,且老化温度越高,BIIR的损耗因子越大,疲劳后的变

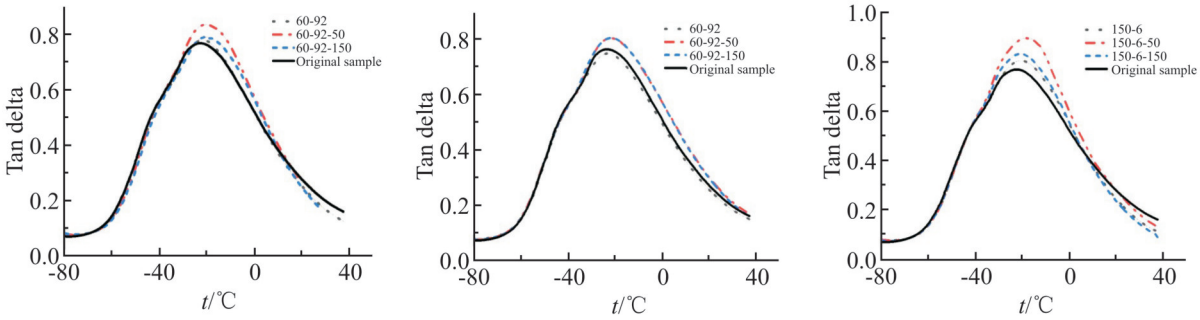


Fig. 4 Loss factors of BIIR before and after fatigue at different aging temperatures

化幅度也更大。这可能存在两方面的原因，首先是交联度的影响，老化后的BIIR由于发生了不同程度的交联与断链反应，在这个过程，交联反应占据主导地位，因此原本的交联网络裂解为一个个小的交联网络，但整体交联密度上升，同时也形成了相对多的分子链末端，老化后形成的交联网络在疲劳作用下更容易发生断裂，从而形成更多的分子链末端，导致了损耗因子大幅度增加；其次，较高的温度作用以及持续的疲劳过程会使BIIR中的填料分布情况发生改变造成填料的“团聚”、“空洞”等状态，这也会造成内摩擦增大，损耗因子也随之增大。

2.2.3 *炭黑的分布情况*：BIIR体系中添加了大量用于补强的炭黑粒子，炭黑具有一定的导电性能，材料电阻值的变化可间接反映炭黑分布情况的变化[14,15]。如Fig.5所示，未老化的BIIR的体积电阻为$7\times10^{10}\,\Omega$，在150 ℃老化24 h后，BIIR的电阻值上升为$2\times10^{11}\,\Omega$，再经过50万次的疲劳作用后，电阻值进一步上升到$1\times10^{12}\,\Omega$，随着疲劳次数的增加，其体积电阻继续增大。这是说明在热空气老化和疲劳老化过程中，BIIR体系中的炭黑分布发生了明显变化，从而导致导电通路发生了改变。

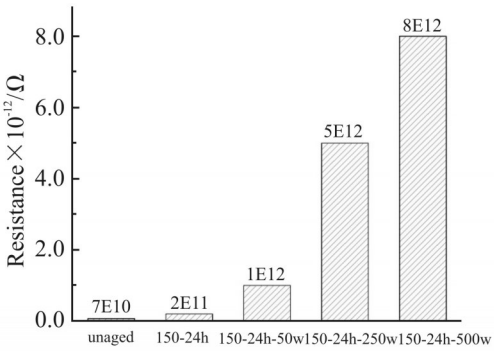


Fig. 5 BIIR surface resistance before and after aging

为了能更清楚地观察炭黑的分布变化情况，本文使用透射电镜来直观地观察BIIR体系中炭黑粒子的分布情况。Fig.6展示了未老化的BIIR和150 ℃，6 h老化后再经150万次疲劳作用后的BIIR体系中炭黑的分布变化情况。从图中可以看出，未老化的BIIR中，炭黑分布较均匀，未出现明显团聚或空洞现象。而150万次疲劳作用之后的BIIR中，炭黑发生了聚集，部分区域出现了尺寸较大的空洞。橡胶内部可以分为已经交联的橡胶相和与填料互相纠缠的结合胶2种状态，在不断循环的疲劳作用下，分子链

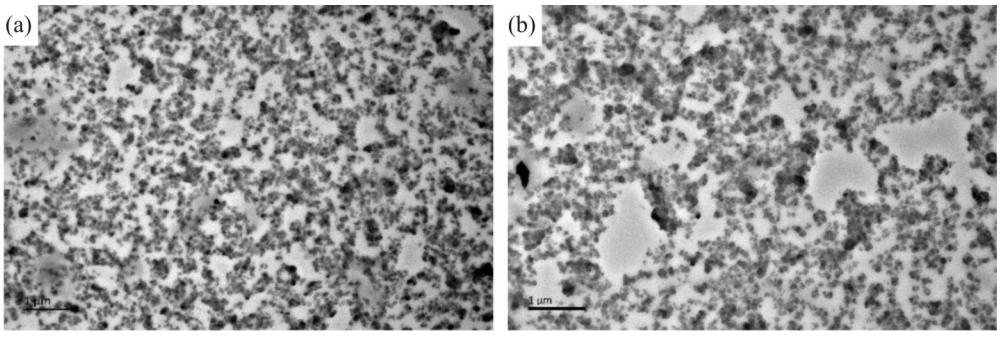


Fig. 6 Distribution of carbon black in BIIR (a)before and (b)after aging

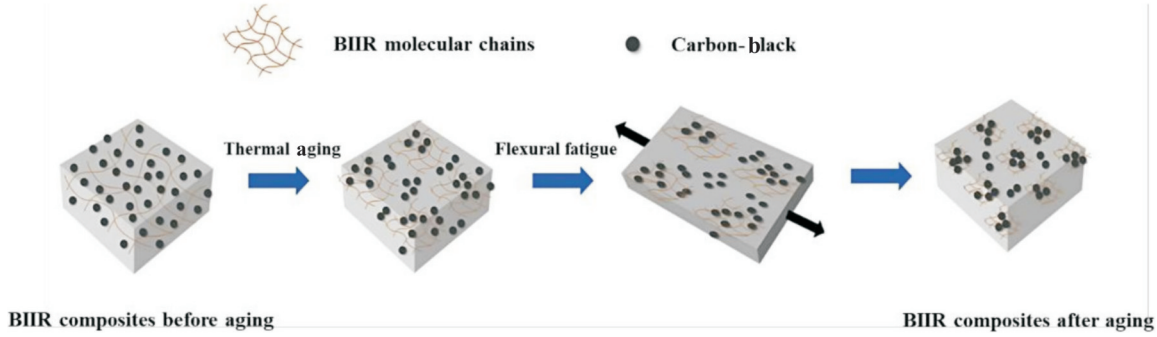


Fig. 7 Schematic diagram of BIIR microstructure change under the joint action of temperature and fatigue

不断经历“伸长”和“卷曲”状态，随着分子链的不断运动，分子链周围的填料部分也会随之运动，炭黑分布由均匀分散到不均匀分布，从而将使材料的气体阻隔性能下降。

2.3 BIIR老化机理初探

结合上述实验结果分析，BIIR橡胶分子交联网络能够较好地抵抗周期性应力，从而能够在单一的疲劳作用下保持良好的气体阻隔性能；而BIIR在热老化过程中发生了不同程度的交联和断链反应导致其完整的交联网络发生部分裂解，在这个过程中BIIR交联度上升，气体阻隔性能有所提高，但热老化后的交联网络抵抗周期性应力的能力较差，在疲劳作用下随着分子链的不断“伸展-卷曲”，炭黑粒子随着分子链的运动而发生“移动”，不断聚集形成“团聚”和“空洞”（如Fig.7所示），从而使BIIR气体阻隔性能降低。

3 结论

本文针对航空轮胎内衬层的使用特点，系统研究了老化温度、屈挠疲劳作用对航空轮胎内衬层用BIIR气体阻隔性能的影响。结果表明，单一的疲劳作用对BIIR橡胶的气体阻隔性能影响较小，单一的热老化作用会提高BIIR橡胶的气体阻隔性能；但在温度与疲劳的共同作用下，BIIR分子链的交联网络结构和填料的分布情况会发生显著改变，从而使BIIR橡胶气体阻隔性能明显降低。在热老化过程中，BIIR交联度增加，但形成的交联网络在疲劳作用下更容易发生裂解，并带动填料粒子的“移动”，从而破坏填料粒子的分布状态，二者的共同作用导致了BIIR橡胶气体阻隔性能的降低；且热老化温度越高，疲劳时间越长，阻隔性能降低幅度越大。

参考文献：

[1] Upreti S R, Mehrotra A K. Experimental determination of gas diffusivity in liquids—a review[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 3: 1-29.

[2] Lanča M, Pilnáčeka K, Masonc C R, *et al*. Gas sorption in polymers of intrinsic microporosity: the difference between solubility coefficients determined via T-lag and direct sorption experiments[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 3: 522-536.

[3] 傅政. 橡胶材料性能与设计应用[M]. 北京：化学工业出版社, 2003.

[4] Le Cam J B, Huneau B, Verron E, *et al*. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber[J]. Macromolecules, 2004, 37: 5011-5017.

[5] Ayoub G, Naït-Abdelaziz M, Zaïri F, *et al*. Fatigue life prediction of rubber-like materials under multiaxial loading using a continuum damage mechanics approach: effects of two-blocks loading and R ratio[J]. Mechanics of Materials,2012, 52: 87-102.

[6] Beurrot S, Huneau B, Verron E. In situ SEM study of fatigue crack growth mechanism in carbon black - filled natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117: 1260-1269.

[7] 杨新华, 陈传尧. 疲劳与断裂[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2018.

[8] Gehrmann O, Kröger N H, Muhr A. Displacement-controlled fatigue testing of rubber is not strain-controlled[J]. International Journal of Fatigue, 2021, 145: 1-15.

[9] 左培艳. 国产溴化丁基橡胶的结构和性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
Zuo P Y. Study on microstructure and basic properties of domestic brominated butyl rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.

[10] Kuraishi T, Takizawa K, Tezduyar T E. Tire aerodynamics with actual tire geometry, road contact and tire deformation[J]. Computational Mechanics, 2019, 63: 1165-1185.

[11] Wang L Y, Zhang J T, Sun Y Y, *et al*. Green preparation and enhanced gas barrier property of rubber nanocomposite film based on graphene oxide- induced chemical crosslinking[J]. Polymer, 2021, 225:1-12.

[12] Aswathy T R, Bhattacharya A B, Dash B, *et al*. Assessment of various nano - clays in bromobutyl rubber hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber blend for improved gas barrier applications[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2020, 138: 50086.

[13] Guo Y Y, He X T, Huang W Z. Microstructure effects on effective gas diffusion coefficient of nanoporous materials[J]. Transport in Porous Media, 2019, 126: 431-453.

[14] Kim J H, Jeong H Y. A Study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks[J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27: 263-272.

[15] 吴菊英, 黄渝鸿, 郭静,等. 炭黑用量对硅橡胶基力敏复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2012, 59(5): 276-281.
Wu J Y, Huang Y H, Guo J, *et al*. Effect of addition level of carbon black on properties of force-sensitive composite based on silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2012, 59(5): 276-281.

Effect of Temperature and Fatigue on Gas Barrier Properties of Brominated Butyl Rubber

Fan Zhang[1], Liwei Zhang[2], Ying Xiong[2], Shaoyun Guo[2]

（1.*Business School of Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China*；
2. Polymer Research Institute of Sichuan University，*Chengdu 610065, China*）

ABSTRACT: Butyl rubber bromide(BIIR) has become the preferred material for tire inner liner due to its excellent gas barrier properties. However, its performance and service life will be greatly affected by high temperature generated by frictional heating and fatigue effect under rolling. Therefore, it is of great significance to explore the effect of temperature and fatigue on gas barrier properties of BIIR. In this paper, the changes in the gas barrier properties of BIIR under the single-factor effects of temperature and flexural fatigue, as well as under the dual- factor effects were studied. And through analysis methods such as crosslinking density testing, dynamic mechanical analysis, and transmission electron microscopy, the changes in the molecular crosslinking network and filler distribution of BIIR under the dual-factor effects of temperature and fatigue were explored. The results show that the thermal aging increases the crosslinking density of BIIR and improves its gas barrier properties. The effect of fatigue on its gas barrier properties is also relatively small. However, under the joint action of temperature and fatigue, the crosslinking network formed by BIIR at higher temperatures is more prone to cracking under the effect of flexural fatigue, which drives the "movement" of filler particles and leads to a significant reduction in the gas barrier properties of BIIR rubber.

Keywords: brominated butyl rubber; thermal aging; flexing fatigue; gas barrier performance