



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013130296/05, 06.12.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.12.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.01.2011 US 13/013,551

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2015 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 20.07.2016 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2009/0151839 A1, 18.06.2009. WO
2010044776 A1, 22.04.2010. RU 2346961
C1, 20.02.2009. RU 2008126740 A, 10.01.2010.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.07.2013(86) Заявка РСТ:
US 2011/063551 (06.12.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/102788 (02.08.2012)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

ВЭН Вэйцин (US),
РОДЖЕРС Майкл Б. (US),
АПТОН Молли У. (US),
СОЙССОН Джон Патрик (US),
УЭББ Роберт Н. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
ИНК. (US)(54) ЭЛАСТОМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, НАНОКОМПОЗИТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБЫ
ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к эластомерным наноккомпозитам, которые используют в качестве барьера для воздуха. Эластомерный наноккомпозит содержит: (а) эластомер, включающий звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, и имеет средневязкостную молекулярную массу от 400000 до 2000000; (б) 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи со средним размером

частиц от 10 до 95 нм; (в) от 5 до 20 част./100 част. каучука смектита или наноглины смектитного типа. Изделие, содержащее наноккомпозит, имеет коэффициент проницаемости, составляющий 80,0 см³ мм/(м²×день) или менее при 40°C. Изобретение позволяет получать изделия с улучшенной газонепроницаемостью. 4 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 ил., 4 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 592 537**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C08L 23/22 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013130296/05, 06.12.2011

(24) Effective date for property rights:
06.12.2011

Priority:

(30) Convention priority:
25.01.2011 US 13/013,551

(43) Application published: 10.01.2015 Bull. № 1

(45) Date of publication: 20.07.2016 Bull. № 20

(85) Commencement of national phase: 03.07.2013

(86) PCT application:
US 2011/063551 (06.12.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/102788 (02.08.2012)

Mail address:

105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
seksija 1, etazh 3, "EVROMARKPAT"

(72) Inventor(s):

VEN Vejtsin (US),
RODZHERS Majkl B. (US),
APTON Molli U. (US),
SOJSSON Dzhon Patrik (US),
UEBB Robert N. (US)

(73) Proprietor(s):

ExxonMobil Chemical Patents Inc. (US)

(54) ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES, NANOCOMPOSITE COMPOSITIONS AND METHODS FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to elastomeric nanocomposites, which are used as a barrier for air. Elastomeric nanocomposite contains: (a) an elastomer, containing links based on isoolefins containing 4 to 7 carbon atoms, and has a viscosity-average molecular weight from 400,000 to 2,000,000; (b) 10 parts/100 parts rubber graphitised carbon black with average

particle size from 10 to 95 nm; (c) from 5 to 20 parts/100 parts rubber smectite or nanoclay of smectite type. Product containing nanocomposite has permeability coefficient equal to $80.0 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ or less at 40 °C.

EFFECT: invention enables to obtain articles with improved gas impermeability.

14 cl, 2 dwg, 4 tbl, 2 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к эластомерным нанокомпозитам, композициям, включающим эластомерные композиции, способам получения нанокомпозитов и применению нанокомпозитов в изделиях. Более конкретно, настоящее изобретение направлено на нанокомпозиты на основе C_4 -изоолефинов, обладающие улучшенными свойствами при применении и лучшими характеристиками в отношении смешивания.

Предпосылки создания изобретения

Каучукоподобные сополимеры, содержащие преимущественно изобутиленовые звенья, хорошо известны благодаря низкой газопроницаемости, уникальным амортизирующим свойствам и низкой поверхностной энергии; эти свойства делают такие сополимеры особенно желательными при применении в таких изделиях, как внутренняя обшивка шин. Чтобы они обладали лучшей совместимостью или лучшей способностью к совместной вулканизации с другими эластомерными компонентами в конечных применениях, в изобутиленовый каучукоподобный мономер вводят ненасыщенный сомономер и/или сомономер, содержащий реакционноспособные функциональные группы. Известные ранее сомомеры включают, например, изопрен и параметилстирол. Сополимер может быть частично бромированным для обеспечения лучшей совместимости.

В шинной промышленности существует потребность в улучшении барьерных свойств эластомеров, применяемых в качестве внутренних камер и внутренних покрытий шин. Были разработаны эластомерные нанокомпозиты, которые удовлетворяют эту потребность. Нанокомпозиты представляют собой полимерные системы, содержащие неорганические частицы, по меньшей мере один размер которых находится в нанометровом диапазоне. Некоторые примеры таких нанокомпозитов описаны в патентах US 6060549; 6103817; 6034164; 5973053; 5936023; 5883173; 5807629; 5665183; 5576373 и 5576372. Обычные типы неорганических частиц, применяемых в нанокомпозитах, представляют собой филлосиликаты, неорганические вещества из общего класса так называемых наноглин. В идеальном случае в нанокомпозите должна протекать интеркаляция, при которой полимер входит в пространство или продольный канал между слоями глины.

Слоистая глина может находиться в основном полимере в пяти основных состояниях. Первое состояние представляет собой «дисперсию частиц», в которой частицы глины имеют микронные размеры, но они однородно распределены в основном полимере. Для описания такого состояния применяют выражения «агрегат» или «агломерат». Второе состояние представляет собой «интеркалированное» состояние, в котором полимерные цепи внедрены в слоистую структуру глины, они расположены регулярно в кристаллографическом отношении, независимо от отношения полимера к глине. Интеркалированные состояния обычно могут содержать несколько слоев полимера между плоскостями органоглины. Увеличение расстояния между плоскостями продольного канала в наноглине, которая разбухает при добавлении каучука, от исходного состояния, в котором эта величина составляет от примерно 0,3 до 0,7 нм до величины, составляющей от примерно 2,0 до 6,0 нм, можно рассматривать как создание интеркалированных условий. Третье состояние представляет собой «флоккулированное» состояние. Оно принципиально не отличается от интеркалированных состояний; однако, отдельные слои глины иногда флоккулированы или агрегированы благодаря гидроксилированным краям или межкраевым взаимодействиям слоев глины. Четвертое состояние представляет собой «интеркалированное-флоккулированное» состояние. Слои глины в этом интеркалированном-флоккулированном состоянии могут быть

разделены; однако могут формироваться тактоиды или агломераты, которые имеют толщину в интервале от 100 до 500 нм. Пятое состояние представляет собой «расшелушенное» состояние. В расшелушенном состоянии индивидуальные слои глины разделены в сплошном полимере и находятся друг от друга на среднем расстоянии, которое зависит от концентрации глины или ее содержания в полимере. Следовательно, желательно обеспечивать расшелушивание, предпочтительно такое, при котором полимер полностью диспергирован с отдельными пластинками глины нанометровых размеров.

Также желательно иметь нужную ориентацию пластинок в составе, чтобы они были перпендикулярны к потоку газа. Такое состояние особенно желательно в качестве регулярного расположения пластинок, считается, что такое расположение эффективно для блокировки диффузии молекул газа. Следовательно, желательно получать изделия, содержащие составы, в которых глина присутствует в расшелушенном состоянии, и/или пластинки глины ориентированы перпендикулярно потоку газа. Соответственно, существует потребность в составах, в которых глина присутствует в расшелушенном состоянии и/или частицы глины ориентированы перпендикулярно потоку газа, с целью улучшения барьерных свойств.

Кроме того, в эластомерных составах, содержащих добавки и сажи, и неорганических глин, взаимодействие между полярными поверхностными группами в саже и гидрофильными наноглинами может сделать затруднительным достижение хорошей дисперсии глины или расшелушивания в эластомере, или достижение желаемой ориентации пластинок наноглины в эластомере. Соответственно, существует особая потребность в снижении взаимодействия между нанонаполнителями в эластомерных нанокompозитах, что в конечном счете позволяет улучшить барьерные свойства.

Краткое изложение сущности изобретения

Настоящее изобретение направлено на нанокompозит, имеющий улучшенные свойства для применения в изделиях, для которых требуется газонепроницаемость, например, в качестве внутренней облицовки шин, внутренних камер шин, вулканизирующих камер шин, шлангов, медицинских пробок, пластин для обеспечения газонепроницаемости и других аналогичных изделиях.

В настоящем описании описан эластомерный нанокompозит на основе наноглины, включающий: (а) по меньшей мере один эластомер, содержащий звенья - производные изоолефинов, включающих от 4 до 7 атомов углерода; (б) по меньшей мере 10 част./100 частей каучука графитизированной сажи; и (в) по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины; причем если эластомер компаундирован для применения в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{день})$ или менее при 40°C .

Также описан способ снижения газопроницаемости изделия, включающего эластомерный нанокompозит на основе наноглины, способ включает следующие стадии: (а) смешивание эластомера, включающего звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; (б) добавление по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины к полимерной смеси; (в) добавление по меньшей мере 10 част./100 частей каучука графитизированной сажи к полимерной смеси; и (г) получение нанокompозита. Если нанокompозит компаундируют для применения в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{день})$ или менее при 40°C .

Также описан способ снижения газопроницаемости изделия, включающего эластомерный композит на основе наноглины, способ включает (а) смешивание

эластомера, содержащего звенья на основе изоолефинов, включающих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; (б) добавление по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины к полимерной смеси; (в) затем каландрирование и/или экструдирование полимерной смеси; и (г) получение таким образом ориентированного эластомерного композита на основе наноглины, имеющего показатель ориентации в направлении к краю, P_2 , составляющий более 0,15.

Чертежи

На фиг.1 представлена типичная ориентация частиц наноглины в эластомерной матрице.

На фиг.2 представлено определение ориентации частиц наноглины с применением рентгеновского рассеивания при малых углах (PPМУ).

Подробное описание сущности изобретения

Различные конкретные предпочтительные варианты, версии и примеры настоящего изобретения будут описаны далее, включая особенно предпочтительные варианты и определения, которые приспособлены в настоящем описании для целей понимания приложенной формулы изобретения. Хотя иллюстративные предпочтительные варианты описаны конкретно, будет понятно, что различные другие модификации очевидны и могут быть легко осуществлены лицами, квалифицированными в данной области техники, без отклонения от духа и буквы изобретения. Для определения нарушений, сфера действия изобретения будет относиться к любому одному или более пунктам приложенной формулы изобретения, включая их эквиваленты и элементы или ограничения, которые равноценны приведенным в явном виде.

Определения

Ниже описаны определения, применимые к описываемому изобретению.

Выражение «каучук» означает любой полимер или композицию полимеров, которые согласуются с определением, данным в стандарте ASTM D1566: «материал, который способен восстанавливаться после больших деформаций, и может быть, или уже является, модифицированным до состояния, в котором он по существу нерастворим (но может набухать) в кипящем растворителе...». Далее, каучук представляет собой аморфный материал. Выражение «эластомер» можно применять взаимозаменяемо с выражением «каучук». Выражение «эластомерная композиция» означает любую композицию, включающую по меньшей мере один эластомер, как он определен выше.

Выражение «вулканизированное каучукоподобное соединение», как оно определено в стандарте ASTM D1566, означает «сшитый эластичный материал, компаундированный из эластомера, способный к большим деформациям при воздействии небольшой силы, способный к быстрому и эффективному восстановлению до примерно исходных размеров и формы при прекращении воздействия деформирующей силы». Под выражением «вулканизированная эластомерная композиция» понимают любую эластомерную композицию, которая была подвергнута процессу вулканизации и/или включает или получена с применением эффективного количества вулканизатора или набора для вулканизации, это выражение применяют взаимозаменяемо с выражением «вулканизированное каучукоподобное соединение».

Выражение «част./100 частей каучука» означает количество частей на сто частей каучука, или частей, и представляет собой известную в данной области техники единицу измерения, когда компоненты состава измеряют по их массе относительно общей массы всех эластомерных компонентов. Общее содержание в част./100 част, каучука или частях для всех эластомерных компонентов, не зависимо от того, присутствует ли в данном составе один, два, три или более различных каучуковых компонентов, всегда

составляет 100 част./100 част. каучука. Все другие не каучуковые компоненты относят по массе к массе 100 частей каучука и выражают в част./100 част. каучука. Этим способом легко сравнивать, например, содержание вулканизирующих добавок или наполнителей в различных составах на основе одинаковой относительной пропорции каучука без необходимости пересчета процентов для каждого компонента после регулирования содержания в смеси одного или более компонентов.

Выражение «алкил» означает парафиновую углеводородную группу, которая может быть получена из алкана путем отрыва одного или более атомов водорода от молекулы, примерами служат метильная группа (CH_3), или этильная группа (CH_3CH_2), и т.д.

Выражение «арил» обозначает углеводородную группу, которая образует кольцевую структуру, характерную для ароматических соединений, таких, например, как бензол, нафталин, фенантрен, антрацен и т.д., и обычно содержит в структуре чередующиеся двойные связи (ненасыщенные связи). Таким образом, арильной группой считается такая, которую можно получить отрывом одного или более атомов водорода от ароматического соединения, с получением, например, фенильной группы, или C_6H_5 .

Под выражением «замещенные» понимают такие молекулы, в которых по меньшей мере один атом водорода замещен по меньшей мере одной замещающей группой, выбранной, например, из галогена (хлора, брома, фтора или иода), amino-группы, нитро-группы, сульфоксильной (сульфоната или алкилсульфоната), тиольной, алкилтиольной и гидроксильной группы; алкильной группы, линейной или разветвленной, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, такие группы включают метил, этил, пропил, изопропил, нормальный бутил, изобутил, вторичный бутил, третичный бутил и т.д.; алкоксильной группы, линейной или разветвленной, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, такие группы включают, например, метоксил, этоксил, пропоксил, изопропоксил, бутоксил, изобутоксил, вторичный бутоксил, третичный бутоксил, пентилоксил, изопентилоксил, гексилоксил, гептилоксил, октилоксил, нонилоксил и децилоксил; галогеналкил, что означает линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, который замещен по меньшей мере одним атомом галогена, и включает, например, хлорметил, бромметил, фторметил, иодметил, 2-хлорэтил, 2-бромэтил, 2-фторэтил, 3-хлорпропил, 3-бромпропил, 3-фторпропил, 4-хлорбутил, 4-фторбутил, дихлорметил, дибромметил, дифторметил, диiodметил, 2,2-дихлорэтил, 2,2-дибромэтил, 2,2-дифторэтил, 3,3-дихлорпропил, 3,3-дифторпропил, 4,4-дихлорбутил, 4,4-дибромбутил, 4,4-дифторбутил, трихлорметил, трифторметил, 2,2,2-трифторэтил, 2,3,3-трифторпропил, 1,1,2,2-тетрафторэтил и 2,2,3,3-тетрафторпропил. Так, например, замещенной стирольной группой является пара-метилстирол, пара-этилстирол и т.д.

В настоящем описании выражение «мас.%» означает массовые проценты, выражение «мольн.%» означает мольные проценты, выражение «об.%» означает объемные проценты, все молекулярные массы приведены в единицах «г/моль», если не указано иное.

Снижение газопроницаемости

В шинной промышленности существует потребность в эластомерных наноккомпозитах, которые можно применять в применениях, связанных с непроницаемостью для газа. Любые улучшения технологии, которые приводят к снижению газопроницаемости, могут вызывать значительную экономию затрат при получении изделий, которые применяют для обеспечения газобарьерных свойств, а также увеличивают срок службы таких изделий. Как таковое, снижение газопроницаемости выгодно и желательно как для производителей, так и для потребителей таких изделий.

В настоящем описании изложены некоторые способы снижения газопроницаемости.

Один из таких способов направлен на улучшение эластомерного нанокompозита на основе наноглины путем добавления графитизированной сажи, способ включает следующие стадии: (а) смешивание эластомера, включающего звенья, которые являются производными изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; (б) добавление по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины к полимерной смеси; (в) добавление по меньшей мере 10 част./100 частей каучука графитизированной сажи к полимерной смеси; и (г) получение нанокompозита. Если эластомер компаундируют для применения в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{день})$ или менее при 40°C .

Также в настоящем описании описан улучшенный эластомерный нанокompозит на основе наноглины, который содержит: (а) по меньшей мере один эластомер, включающий звенья, которые являются производными изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода; (б) по меньшей мере 10 част./100 частей каучука графитизированной сажи; и (в) по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины; причем нанокompозит подвергнут компаундированию для применения в изделии, а изделие имеет коэффициент газопроницаемости $80,0 \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{день})$ или менее при 40°C .

Когда улучшенные эластомерные нанокompозиты на основе наноглины подвергали компаундированию для применения в изделиях, авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что эти изделия обладают пониженной газопроницаемостью по сравнению с таким же нанокompозитом, который отличался тем, что в нем вместо графитизированной сажи применяли неграфитизированную форму или марку сажи.

Также описан способ снижения газопроницаемости изделия, включающего эластомерный нанокompозит на основе наноглины, путем ориентации наноглины, способ включает следующие стадии: (а) смешивание эластомера, включающего звенья, которые являются производными изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; (б) добавление по меньшей мере 1 част./100 частей каучука наноглины к полимерной смеси; (в) после этого каландрирование и/или экструдирование полимерной смеси; и (г) получение таким образом эластомерного нанокompозита на основе ориентированной наноглины, показатель ориентации которой в направлении к краю, P_2 , выше 0,15. Способ может дополнительно включать добавление по меньшей мере 10 част./100 частей каучука графитизированной сажи к полимерной смеси перед осуществлением стадии (в).

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что ориентация частиц глины улучшает обрабатываемость смеси. Конкретно, улучшенная ориентация частиц глины улучшает направленную обработку смеси, например, каландрирование и/или экструзию. Улучшенная ориентация частиц глины может приводить к снижению газопроницаемости, как описано ниже. Дополнительно, применение графитизированной сажи может приводить к снижению взаимодействия между наноглиной и сажой, что позволяет достигать более высокой степени ориентирования пластинок наноглины, что определяют измерением параметра ориентации P_2 при направленной обработке смеси.

Такие улучшенные эластомерные нанокompозиты на основе наноглины можно компаундировать для применения в любом изделии, для которого желательны газонепроницаемые свойства; такое изделие может представлять собой внутреннюю облицовку шины, внутреннюю камеру шины, пластырь для вулканизирующей камеры, шланг, медицинские пробки, непроницаемую пластину и другие аналогичные изделия.

Эластомерный нанокompозит на основе наноглины, включающий графитизированную

сажу

В некоторых предпочтительных вариантах настоящего изобретения эластомерные наноккомпозиты на основе наноглины в общем включают (а) по меньшей мере одну графитизированную сажу (ГС); (б) по меньшей мере одну наноглину; и (в) по меньшей мере один эластомер. Эластомерные наноккомпозиты по настоящему изобретению могут также включать другие наполнители и добавки. Каждый из этих компонентов описан далее.

Графитизированная сажа

Эластомерные наноккомпозиты по настоящему изобретению включают графитизированную сажу (ГС). ГС можно получать из сажи путем нагревания в печи до температур 200°C или выше, 350°C или выше, 500°C или выше, 800°C или выше, 1000°C или выше, или 2500°C или выше в течение времени, составляющего по меньшей мере 4 ч, по меньшей мере 8 ч, по меньшей мере 16 ч, по меньшей мере 24 ч, или по меньшей мере 36 ч. Можно применять любую комбинацию температур и времен, перечисленных выше. Также подразумевается, что при более высоких температурах (выше 1000°C) для графитизирования сажи может потребоваться менее 4 часов. Сажу можно нагревать в по существу инертной атмосфере, например, в атмосфере азота, с получением графитизированной сажи. Марки сажи, подходящей для графитизации, включают марки в интервале от N110 до N990, предпочтительно N660.

Сажу применяют в промышленности для обеспечения упрочнения эластомерных наноккомпозитов путем повышения прочности на разрыв и модуля эластомерной фазы, обычно путем формирования трехмерной сети в ходе вулканизации. Частицы сажи имеют средний размер в интервале от примерно 10 до примерно 95 нм, измерение проводят в соответствии со стандартом ASTM D3265. Размер частиц сажи обычно обратно пропорционален площади удельной поверхности. Соответственно, частицы сажи маленького размера имеют более высокую удельную поверхность, что измеряют согласно стандарту ASTM D3037, по сравнению с более крупными частицами сажи.

Удельная поверхность и природа поверхности имеет тенденцию к воздействию на интерактивное поведение сажи, то есть на то обстоятельство, образуют ли частицы сажи агломераты друг с другом или с другими компонентами эластомерного наноккомпозита. Химическая природа поверхности сажи может меняться, обычно она включает разнообразные кислородсодержащие группы, например, карбоксильные, фенольные, хиноновые, лактонные, кето-группы и/или альдегидные группы. Эти кислородсодержащие группы придают поверхности сажи полярные свойства и гидрофильность.

В эластомерных наноккомпозитах, включающих сажу и наноглины, авторы настоящего изобретения наблюдали присутствие агрегатов, которые указывают на возможную ассоциацию наноглины и сажи. Не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что наблюдаемые агрегаты образуются благодаря взаимодействию между полярными группами на поверхности частиц сажи и гидрофильной поверхностью наноглины. Авторы настоящего изобретения дополнительно предположили, что образование таких агрегатов снижает степень расшелушивания наноглины, и, следовательно, уменьшает эффективность воздействия частиц глины при блокировании пути для диффузии молекул газа. Соответственно, авторы настоящего изобретения предположили, что образование таких агрегатов может отрицательно воздействовать на газопроницаемость изделий, изготовленных из эластомерных наноккомпозитов, включающих такие агрегаты.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что изделия,

изготовленные из эластомерных нанокомпозитов, включающих ГС и наноглины, имеют более низкие коэффициенты газопроницаемости по сравнению с изделиями, изготовленными из эластомерных нанокомпозитов, включающих неграфитизированную форму той же марки сажи и ту же наноглину. Не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что сниженная газопроницаемость, наблюдаемая при использовании ГС, может быть обусловлена удалением или пассивацией полярных групп на поверхности путем нагревания до температур 200°C или выше. Удаление или пассивация поверхностных групп ГС должна приводить к тому, что в ГС присутствует меньшее количество полярных поверхностных групп по сравнению с аналогичной неграфитизированной сажой, и, следовательно, поверхность ГС более гидрофобная по сравнению с неграфитизированной формой.

Соответственно, в этом случае степень взаимодействия между гидрофобной поверхностью ГС и гидрофильными поверхностными группами наноглин будет меньше по сравнению с тем случаем, когда применяют неграфитизированную аналогичную сажу, что может, в свою очередь, привести к образованию меньшего количества агрегатов. Снова, не желая ограничиваться конкретной теорией, авторы настоящего изобретения относят пониженную газопроницаемость, которая наблюдается для эластомерных нанокомпозитов, включающих ГС и наноглины, к образованию меньшего количества агрегатов и, следовательно, к лучшему расшелушиванию наноглины. Присутствие агрегатов можно определить методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием способов, известных в данной области техники.

В конкретных предпочтительных вариантах, когда ГС получают нагреванием до температуры 300°C в течение 8 часов под азотом, эластомерный нанокомпозит по настоящему изобретению содержит по меньшей мере на 5% меньше агрегатов; по меньшей мере на 10% меньше агрегатов; по меньшей мере на 20% меньше агрегатов; по меньшей мере на 40% меньше агрегатов; по меньшей мере на 60% меньше агрегатов; по меньшей мере на 90% меньше агрегатов по сравнению с таким же эластомерным нанокомпозитом, в котором применяют неграфитизированную форму сажи вместо графитизированной, что определяют методом ПЭМ.

ГС можно применять в тех же количествах, что и обычные наполнители для беговых дорожек протектора и боковых стенок шин, на основе неграфитизированной сажи упрочняющих марок. В предпочтительных вариантах настоящего изобретения ГС присутствует в количестве по меньшей мере 10 част./100 частей каучука, предпочтительно в интервале от 10 до 100 част./100 частей смеси, более предпочтительно от 30 до 80 част./100 частей каучука в другом предпочтительном варианте, и от 50 до 80 част./100 частей каучука в еще одном предпочтительном варианте.

Авторы настоящего изобретения полагают, что применение ГС не воздействует отрицательным образом на упрочняющие свойства эластомерных композиций, вместо этого они снижают газопроницаемость изделий, изготовленных из эластомерных нанокомпозитов по настоящему изобретению. В предпочтительных вариантах настоящего изобретения изделия, изготовленные из эластомерных нанокомпозитов по настоящему изобретению, имеют коэффициент газопроницаемости, составляющий 80,0 см³*мм/(м²*день) или менее при 40°C; 75 см³*мм/(м²*день) или менее; или 70 см³*мм/(м²*день) или менее.

(2) Слоистая глина

Чтобы получить желаемый эластомерный нанокомпозит, слоистую глину вводят в эластомерный полимер. Толщина отдельных пластинок наноглины обычно составляет примерно один нанометр, однако поверхностные размеры обычно составляют от 70

до более чем 600 нм, что приводит к необычно высокому соотношению размеров. В этом состоит различие с сажей с мелким размером зерен, которые могут иметь очень маленький максимальный размер, но низкое отношение площади поверхности к объему в расчете на зерно. Такое высокое соотношение размеров обеспечивает наноглину с плоскостной структурой. Такие материалы обычно агломерируют с получением слоистой глины.

Слоистая глина предпочтительно относится к общему классу глинистых минералов с расширяющимися кристаллическими решетками, которые обычно называют смектитами или глинами смектитного типа. В качестве примера, такие глины могут включать двухоктаэдрические смектиты, которые включают монтмориллонит, бейделлит и нонтронит, и трехоктаэдрические смектиты, которые включают сапонит, гекторит и сауконит. Также в эту группу входят искусственно приготовленные смектитные глины.

В других предпочтительных вариантах наноглину выбирают из природных или синтетических филлосиликатов, например, монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита и подобных, а также вермикулита, галлоизита, оксидов алюминия, гидротальцита и подобных глин. Также можно применять комбинации любых изложенных выше предпочтительных вариантов.

Количество глины или расшелушенной глины, введенной в эластомерные нанокompозиты, обычно таково, что его достаточно для обеспечения улучшенных механических или барьерных свойств эластомерного нанокompозита, например, прочности на разрыв или газопроницаемости. Обычно количества находятся в интервале от 0,5 до 10 мас.% в одном из предпочтительных вариантов, и в интервале от 1 до 5 мас.% в другом предпочтительном варианте, в расчете на содержание полимера в эластомерном нанокompозите. Если выразить эти количества в частях на сто частей каучука, глина или расшелушенная глина может присутствовать в количествах выше 1 част./100 частей каучука, предпочтительно в интервале от 1 до 30 част./100 частей каучука в одном из предпочтительных вариантов, и в интервале от 5 до 20 част./100 частей каучука в другом предпочтительном варианте.

Для применения в качестве газового барьера, газопроницаемость зависит от коэффициента диффузии газа и равновесной абсорбции газа. Соответственно, чтобы улучшить барьерные свойства и снизить газопроницаемость посредством применения составов, включающих эластомерные нанокompозиты на основе наноглины, необходимо предпринимать меры для замедления потока газа через состав. Эти меры могут включать улучшение ориентации частичек глины, снижение образования агрегатов или тактоидов, и/или повышение однородности дисперсии.

Ориентация частиц глины

В барьерных применениях частицы наноглины служат для замедления потока газа через состав путем увеличения длины пути, по которому должны проходить молекулы газа. Эта увеличенная длина пути, которая замедляет скорость потока газа через нанокompозит, называется в настоящем описании «извилистый путь», и степень снижения скорости потока газа по сравнению с составом, в котором не содержится наноглина, в настоящем описании обозначают выражением «степень извилистости». Ориентация частиц глины в образце изделия, например, пленке, можно описать по отношению к направлению потока газа, или по отношению к плоскости образца пленки.

Частицы глины могут быть расположены перпендикулярно к потоку газа, параллельно к нему или ориентированы случайным образом. На фиг.1 показаны некоторые возможные ориентации частиц наноглины (50) в пленках 1-1, 1-2 и 1-3.

Пленка (20) расположена так, что плоскость пленки перпендикулярна потоку газа (10). Соответствующая секция пленки (40) увеличена для того, чтобы показать путь молекул газа (30) через пленку. В пленке 1-1 частицы наноглины ориентированы параллельно потоку газа (и перпендикулярно плоскости образца пленки). Изделия, в которых ориентация частиц наноглины соответствует представленной на фиг.1-1, обычно обладают плохими барьерными свойствами и могут быть легко проницаемыми для газа. На фиг.1-2 частицы наноглины ориентированы случайным образом по отношению к направлению потока газа и плоскости пленки. Изделия, в которых ориентация частиц наноглины соответствует представленной на фиг.1-2, обычно обеспечивают средние барьерные свойства. На фиг.1-3 частицы наноглины ориентированы перпендикулярно к направлению потока газа, и параллельно плоскости образца пленки. Изделия, в которых ориентация частиц наноглины соответствует представленной на фиг.1-3, оптимально соответствуют требованиям и должны обеспечивать превосходные барьерные свойства при минимальной газопроницаемости.

В составах, которые также включают сажу или ГС, стопки наноглины можно анализировать с помощью таких методов определения, как рентгеновское рассеивание при малых углах (РРМУ), рентгеновское рассеивание при широких углах (РРШУ), или рассеивание нейтронов при малых углах (РИМУ). Для целей приложенной формулы изобретения применяли РРМУ. Измерения методом РРМУ свойств образцов нанокмпозитов проводили при ориентировании образца таким образом, чтобы поток излучения падал на образец при двух различных углах по отношению к плоскости пленки, то есть в направлении «на край» и в направлении «на плоскость», как показано на фиг.2 и описано ниже.

На фиг.2 представлено определение ориентации частиц наноглины в составе с применением дифракционного способа, например, РРМУ. Состав находился в виде образца пленки (100), причем плоскость пленки (200) представляла собой плоскость x-z. Поток рентгеновского излучения направляли на образец 100 в направлении «на край» или плоскость z (300), и в направлении «на плоскость» или на плоскость y (400). Данные по рассеиванию излучения собирали и анализировали с получением диаграммы рассеивания для каждой плоскости. Видно, что в диаграмме рассеивания для плоской поверхности вектор перпендикулярен к первичной плоской поверхности частицы наноглины. Для образца с более линейной формой вектор направлен скорее параллельно к краю пластинки наноглины, т.е. поверхностный перпендикуляр к неплоской поверхности (например, стопок наноглины) в точке Р на поверхности представляет собой вектор, перпендикулярный касательной к плоскости этой поверхности в точке Р.

Ориентацию пластинок можно также математически описать с помощью параметра ориентации. Полагая, что стопки наноглины имеют цилиндрическую симметрию, ориентацию наноглины можно описать в виде функции распределения ориентации $g(\beta)$, в зависимости от единичного угла β , который определяют как угол между перпендикуляром к стопке наноглины и перпендикуляром к пленке вдоль ее плоскости. Анализ азимутальных сканов интенсивности рассеяния при анализе методом рентгеновского рассеяния при малых углах (РРМУ) участков ламеллярных стопок можно проводить с использованием модифицированной функции распределения Онзагера $g(\beta)$, представленной формулой 1 ниже

$$g(\beta) = p_0 + (1 - p_0) * (p / \sinh p) * (\cosh(p \cos \beta)) \quad \text{формула 1}$$

в которой β определено выше; p относится к ширине распределения ориентации

стопок наноглины в системе, обычно p составляет 0 или более (чем выше величина p , тем выше степень ориентации по отношению к плоскости пленки). Для изотропных систем p составляет 0; p_0 представляет собой изотропный вклад, p_0 меняется от 0 до 1,0.

Степень предпочтительной ориентации этих стопок органоглины можно рассчитать с помощью параметра ориентации Германа (P_2), представленного формулой 2, приведенной ниже

$$\bar{P}_2 = 0.5 * [3 * \int_0^{\pi/2} g(\beta) \cos^2(\beta) \sin(\beta) d\beta - 1] \quad \text{формула 2}$$

в которой β определено выше; $g(\beta)$ представляет собой модифицированное распределение ориентации Онзагера, как оно определено выше.

P_2 представляет собой распределение ориентации пластинок наноглины в образце по отношению к плоскости образца и составляет от примерно -0,5 до примерно 1. Пластины наноглины рассматривают как расположенные параллельно к плоскости пленки, если $P_2=1$, как на фиг.1-3. Пластины наноглины рассматривают как перпендикулярные к плоскости образца пленки, если $P_2=-0,5$, как на фиг.1-1, и расположенные случайным образом, если $P_2=0$, как на фиг.1-2.

Можно также установить связь между ориентацией пластинок наноглины и количеством наноглины (в мас.%), добавленной в качестве нанонаполнителя к эластомеру. Можно провести трехмерное моделирование стопок наноглины в этих нанокompозитах, и степень ориентации выразить как показатель ориентации Германа, как показано в формуле 3, приведенной ниже.

$$P_2 = (1 - p_0) \left(1 - 3p^{-1} \left[\coth(p) - p^{-1} \right] \right) \quad \text{формула 3.}$$

в которой p относится к ширине распределения ориентации стопок наноглины в системе, обычно p составляет 0 или более (чем выше величина p , тем выше степень ориентации относительно плоскости пленки). Для изотропных систем $p=0$, а p_0 представляет изотропный вклад, p_0 составляет от 0 до 1,0.

Для применения в газобарьерных изделиях желаемая ориентация пластинок наноглины в составе такова, что самое большое продольное измерение перпендикулярно потоку газа, таким образом увеличивается длина пути, по которому должны проходить молекулы газа, как показано на фиг.1, 1-3. Эта ориентация приводит к наиболее извилистому пути. Следовательно, в предпочтительных вариантах настоящего изобретения показатель ориентации P_2 в направлении к краю составляет более 0, более 0,5, более 0,15, более 0,25, более 0,50, более 0,75 и наиболее предпочтительно P_2 составляет 1,0.

Однако часто трудно достичь этой желаемой ориентации вследствие повторной агрегации пластинок глины и ассоциации пластинок с другими материалами, например, сажей, в компаундированном нанокompозите. Любое отклонение от этой предпочтительной ориентации, то есть когда ориентация пластинок наноглины не параллельна к плоскости пленки, может приводить к отрицательному воздействию на барьерные свойства. Авторы изобретения выгодным образом обнаружили, что взаимодействия между наноглиной и сажей можно снизить при применении графитизированной сажи (ГС). Авторы настоящего изобретения дополнительно предполагают, что компаундирование с ГС вместо неграфитизированной сажи может

привести к улучшению R_2 и в конечном счете к улучшению барьерных свойств изделия. Более того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что направленная обработка компаундированного материала приводит к улучшению R_2 и может в конечном счете улучшать барьерные свойства изделия.

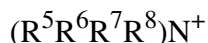
Модифицирующие или расщелушивающие добавки

Слоистые глины, описанные выше, можно модифицировать путем интеркалирования или расщелушивания с помощью по меньшей мере одного агента, добавки или ПАВ, способного подвергаться ионообменным реакциям с анионами, присутствующими в межслоевых пространствах слоистого наполнителя, с целью придания глине более гидрофобных свойств. Агенты, добавки или ПАВ выбирают на основании их способности подвергаться ионообменным реакциям с анионами, присутствующими в межслоевых пространствах слоистого наполнителя. Подходящими веществами являются катионные ПАВ, предпочтительно четвертичные аммониевые соединения, в которых по меньшей мере две группы с большими молекулярными массами и до двух групп с меньшими молекулярными массами связаны с азотом.

Подходящие четвертичные аммониевые соединения включают, но не ограничиваются перечисленным, бензилтриалкиламмоний, метилбензилдиалкил аммоний, метилбензил ди-гидрированный жирный аммоний, диметилбензил гидрированный жирный аммоний, диметилдигирный и дибензилдиалкиламмоний.

Примеры подходящих модифицирующих добавок включают катионные ПАВ, например, аммониевые, алкиламиновые или алкиламмониевые (первичные, вторичные, третичные и четвертичные), фосфониевые или сульфониевые производные алифатических, ароматических или арилалифатических аминов, фосфинов и сульфидов. Например, аминовые соединения (или соответствующий ион аммония) имеют структуру $R^2R^3R^4N$, в которой R^2 , R^3 и R^4 представляют собой C_{1-30} алкилы или C_{2-30} алкены в одном из предпочтительных вариантов, C_{1-20} алкилы или C_{2-20} алкены в другом предпочтительном варианте, они могут быть одинаковыми или различными. В одном из предпочтительных вариантов расщелушивающая добавка представляет собой третичный амин с длинной цепью, в котором по меньшей мере R^2 представляет собой C_{14-20} алкил или алкен.

В конкретных предпочтительных вариантах слоистые глины могут содержать бензильную группу, которая обеспечивает улучшение разделения слоев глины в полимере, таким образом улучшается газонепроницаемость эластомерного нанокompозита, как описано в патентной заявке US 12/851264. Таким образом, одна из групп с меньшей молекулярной массой, связанная с четвертичным аммониевым ионом, представляет собой звено на основе бензильной группы. Аммониевый ион структурно можно описать следующим образом:



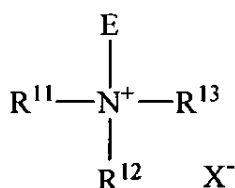
В этой формуле R^5 представляет собой группу на основе бензильной, которая может быть замещенной или незамещенной, причем R^6 выбирают из C_{1-26} алкилов, C_{2-26} алкенов, и C_{3-26} арилов, R^7 и R^8 одинаковые или различные, и их независимо выбирают из C_{9-26} алкилов, C_{9-26} алкенов и C_{9-26} арилов.

В других предпочтительных вариантах класс расщелушивающих добавок включает такие добавки, которые можно ковалентно связывать с межслоевым пространством.

Эти добавки включают полисиланы структуры $-\text{Si}(\text{R}^9)_2\text{R}^{10}$, в которой R^9 представляют собой в каждом случае одинаковые или различные группы, их выбирают из алкильных, алкоксильных или оксисилановых групп, а R^{10} представляет собой органический радикал, совместимый с матричным полимером композита. Другие подходящие расщелушивающие добавки включают протонированные аминокислоты и их соли, содержащие от 2 до 30 атомов углерода, например, 12-аминододекановую кислоту, эпсилон-капролактамы и подобные материалы.

В конкретном предпочтительном варианте расщелушивающая добавка или добавки способны реагировать с галогеновыми центрами галогенированного эластомера с получением комплексов, которые облегчают расщелушивание глины. В определенных предпочтительных вариантах добавки включают все первичные, вторичные и третичные амины и фосфины; алкил и арилсульфиды и тиолы, а также их полифункциональные версии. Желаемые добавки включают третичные амины с длинной цепью, например, N,N-диметилоктадециламин, N,N-диоктадецилметиламин, так называемый дигидрированный жирный алкилметиламин, и подобные, а также терминированный аминовой группой политетрагидрофуран; тиол с длинной цепью и тиосульфатные соединения, например, гексаметилентиосульфат натрия.

В других предпочтительных вариантах модифицирующие добавки включают по меньшей мере одну полимерную цепь, включающую углеродную цепь длиной от C25 до C500, причем полимерная цепь также включает функционализированную аммонием группу, подвешенную к полимерной цепи E, как показано ниже:



В этой формуле каждый из радикалов R^{11} , R^{12} и R^{13} является одинаковым или различным, и их независимо выбирают из водорода, C_{1-26} алкилов, алкенов или арилов, замещенных C_{1-26} алкилов, алкенов или арилов, C_{1-26} алифатических спиртов или простых эфиров, C_{1-26} карбоновых кислот, нитрилов, этоксилированных аминов, акрилатов и сложных эфиров; причем X^- представляет собой противоион к иону аммония, например, Br^- , Cl^- или $(\text{PF}_6)^-$.

Модифицирующий агент может присутствовать в композиции в количестве, которое позволяет достичь оптимальных воздухоудерживающих свойств, что измеряется на основании испытаний на воздухопроницаемость. Например, можно применять добавки в количестве в интервале от 0,1 до 40 част./100 част. каучука в одном из предпочтительных вариантов, в интервале от 0,2 до 20 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, и в интервале от 0,3 до 10 част./100 част. каучука в еще одном предпочтительном варианте.

Модифицирующий агент можно добавлять в качестве добавки в композицию на любой стадии; например, добавку можно добавлять в эластомер, а затем прибавлять слоистую глину; или можно добавлять комбинацию по меньшей мере одного эластомера и по меньшей мере одной слоистой глины; или добавку можно сначала смешать со слоистой глиной, а затем прибавить эластомер, в еще одном предпочтительном варианте.

Эластомеры

Предпочтительные эластомеры, подходящие для применения настоящего изобретения, включают полимеры на основе C_{4-7} изоолефиновых мономеров. Эти полимеры могут представлять собой гомополимеры или сополимеры. В некоторых предпочтительных вариантах полимеры C_{4-7} изоолефиновых мономеров включают а) сополимеры на
 5 основе по меньшей мере одного C_{4-7} изоолефинового мономера и по меньшей мере одного полиолефинового мономера и/или б) гомополимеры C_{4-7} изоолефиновых мономеров. Такие полимеры обычно называют бутиловыми каучуками. Для сополимеров содержание изоолефиновых производных составляет от 70 до 99,5 мас.%;
 10 или от примерно 85 до 99,5 мас.% в расчете на массу всех звеньев на основе мономера. Содержание полиолефиновых производных в сополимере составляет от 30 до 0,5 мас.%, от 15 до 0,5 мас.% или от 8 до 0,5 мас.%.

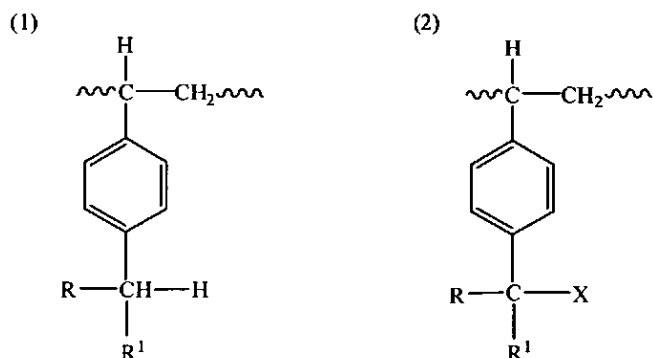
C_{4-7} изоолефин можно выбирать из таких соединений, как изобутилен, изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 1-бутен, 2-бутен, метилвиниловый
 15 эфир, индол, винилтриметилсилан, гексен и 4-метил-1-пентен. Полиолефин представляет собой C_{4-14} полиолефин, например, изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен и пиперилен, а также другие мономеры, например, описанные в патентах US 5506316 и 5162425. Другие способные к
 20 полимеризации мономеры, например, стирол и дихлорстирол, также подходят для гомополимеризации или сополимеризации с получением бутиловых каучуков.

Если изоолефин представляет собой изобутилен, эластомеры можно называть эластомерами на основе изобутилена, и описать как эластомер или полимер, включающий по меньшей мере 70 мольн.% звеньев на основе изобутилена. Один из
 25 предпочтительных вариантов бутилового каучука на основе изобутилена, подходящий для применения в настоящем изобретении, получают по реакции от 92 до 99,5 мас.% изобутилена с изопреном в количестве от 0,5 до 8 мас.%, или от 95 до 99,5 мас.% изобутилена с изопреном в количестве от 0,5 до 5,0 мас.% в еще одном предпочтительном варианте.

Эластомер в желаемом предпочтительном варианте настоящего изобретения является галогенированным, предпочтительно хлором или бромом. Галогенированный бутиловый
 30 каучук получают галогенированием любого из бутиловых сополимеров, описанных выше. Галогенирование можно проводить любым способом, настоящее изобретение не ограничено способом галогенирования. Содержание галогена в мас.% составляет от 0,1 до 10 мас.% в расчете на массу галогенированного бутилового каучука в одном
 35 из предпочтительных вариантов, и от 0,5 до 5 мас.% в другом предпочтительном варианте. В еще одном предпочтительном варианте содержание галогена в галогенированном бутиловом каучуке составляет от 1,0 до 2,5 мас.%.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом настоящего изобретения сополимер является статистическим сополимером, включающим звенья на основе
 40 C_{4-7} изоолефинов и звенья на основе алкилстирола, сополимер содержит по меньшей мере 85 мас.%, более альтернативно по меньшей мере 86,5 мас.% изоолефиновых звеньев, от примерно 8 до примерно 12 мас.% алкилстирольных звеньев, и от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена. В одном из предпочтительных вариантов полимер может
 45 представлять собой статистический эластомерный сополимер C_{4-7} альфа-олефина и метилстирола, содержащий от примерно 8 до примерно 12 мас.% метилстирола, и от 1,1 до 1,5 мас.% брома или хлора. Типичные материалы можно охарактеризовать как полимеры, содержащие следующие мономерные звенья, статистически распределенные

по полимерной цепи:



В этих формулах R и R¹ независимо представляют собой водород, низший алкил, например, C₁₋₇алкил, и первичные или вторичные алкилгалогениды, а X представляет собой галоген. В одном из предпочтительных вариантов каждый из R и R¹ представляет собой водород.

В одном из предпочтительных вариантов до 25 мольн.% общего содержания алкилзамещенного стирола (суммарно структур (1) и (2)), присутствующего в статистической полимерной структуре, может представлять собой галогенированную алкилзамещенную структуру (2), описанную выше, а в другом предпочтительном варианте от 10 до 25 мольн.%. В еще одном предпочтительном варианте содержание функционализированной структуры (2) в статистическом сополимере само по себе составляет от примерно 0,8 до примерно 1,10 мольн.%.

В одном из предпочтительных вариантов эластомер включает статистический сополимер изобутилена и пара-метилстирола, содержащий от примерно 5 до примерно 10 мас.% пара-метилстирола. От примерно 17 до примерно 40% метальных групп в пара-метилстирольных сомономеров могут быть бромированными (BIMSM или бромированный изобутилен-пара-метилстирольный каучук, буква М в аббревиатуре означает, что полимерная цепь насыщенная, как определено в стандарте ISO1629).

В другом предпочтительном варианте функциональные группы выбирают так, чтобы они могли реагировать или образовывать полярные связи с функциональными группами, присутствующими в матричном полимере, например, они представляют собой кислотные, amino- или гидроксильные функциональные группы, если полимерные компоненты смешивают при высокой температуре.

В определенных предпочтительных вариантах статистические сополимеры имеют по существу гомогенное распределение состава, например, по меньшей мере 95 мас.% полимера имеет содержание пара-алкилстирола в пределах до 10% от среднего содержания пара-алкилстирола в полимере. Типичные полимеры характеризуются узким распределением молекулярных масс Mw/Mn, составляющим менее 4,0, альтернативно менее 2,5. Сополимеры имеют типичную средневязкостную молекулярную массу в интервале от 400000 до 2000000, а их типичная среднечисленная молекулярная масса составляет от 100000 до 750000, что определяют методом гелевой проникающей хроматографии.

В некоторых предпочтительных вариантах полимер представляет собой сополимер, имеющий по существу гомогенное распределение состава и включающий от примерно 8 до примерно 12 мас.% алкилстирольных групп и от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена, и имеющий Mw/Mn менее чем примерно 6.

Статистический сополимер, обсуждаемый выше, можно получать путем суспензионной полимеризации, обычно в разбавителе, включающем галогенированный

углеводород (углеводороды), например, хлорированный углеводород и/или фторированный углеводород (см. патент US 7232872), с применением катализатора на основе кислоты Льюиса, и необязательно каталитического инициатора, с последующим необязательным проведением галогенирования, предпочтительно бромирования, в
 5 растворе в присутствии галогена и радикального инициатора, например, тепла и/или света и/или химического инициатора, и, необязательно, с последующим электрофильным замещением галогена различными функциональными группами.

В одном из предпочтительных вариантов галогенированные поли(изобутилен-пара-метилстирольные) полимеры обычно содержат от примерно 0,8 до примерно 1,1 мольн.%
 10 галогенметилстирольных групп по отношению к общему содержанию звеньев на основе мономера в сополимере. В другом предпочтительном варианте содержание галогенметилстирольных групп составляет от 0,80 до 1,10 мольн.%, и от 0,80 до 1,00 мольн.% в еще одном предпочтительном варианте, от 0,85 до 1,1 мольн.% в еще одном предпочтительном варианте, причем желаемый интервал может представлять собой любую комбинацию
 15 любого верхнего предела с любым нижним пределом. Иными словами, сополимеры по настоящему изобретению содержат от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена, в расчете на массу полимера, от 1,1 до 1,5 мас.% галогена в другом предпочтительном варианте, и от 1,15 до 1,45 мас.% в другом предпочтительном варианте. В особенно
 20 предпочтительном варианте галоген представляет собой бром или хлор; в наиболее предпочтительном варианте галоген представляет собой бром.

В другом предпочтительном варианте сополимеры по существу не содержат галогенов в кольце или галогенов в полимерной основной цепи. В одном из предпочтительных вариантов статистический полимер представляет собой сополимер звеньев на основе
 25 C_{4-7} -изоолефина (или изомоноолефина), звеньев на основе пара-метилстирола и звеньев на основе пара-галогенметилстирола, причем звенья на основе пара-галогенметилстирола присутствуют в полимере в количестве от примерно 10 до примерно 22 мольн.%, в расчете на общее содержание пара-метилстирола, причем
 30 звенья на основе пара-метилстирола присутствуют в количестве от 8 до 12 мас.%, в расчете на общую массу полимера в одном из предпочтительных вариантов, и от 9 до 10,5 мас.% в другом предпочтительном варианте. В другом предпочтительном варианте пара-галогенметилстирол представляет собой пара-бромметилстирол.

Другие эластомеры, содержащие звенья на основе C_{4-7} -изоолефина, подходящие для
 35 применения в настоящем изобретении, включают полимеры, содержащие изоолефин и по меньшей мере два полиолефина, причем перед полимеризацией полиолефины имеют различные структуры основной цепи. Такие полимеры включают блок- и статистические полимеры звеньев на основе C_{4-8} -изоолефина, звеньев на основе C_{4-14} -полиолефина и звеньев на основе алкилстирола. Один такой полимер может быть
 40 получен из изобутиленового, изопренового и алкилстирольного, предпочтительно метилстирольного, мономеров. Другой подходящий полимер может быть получен полимеризацией изобутиленового, циклопентадиенового и алкилстирольного мономеров. Такие полимеры получают в условиях катионной полимеризации.

Способы снижения газопроницаемости

В настоящем описании описан способ снижения газопроницаемости изделий,
 45 включающих эластомерный нанокомпозит на основе наноглины, способ включает следующие стадии: (а) смешивание эластомера, включающего звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси;

(б) добавление по меньшей мере 1 част./100 част. каучука наноглины к полимерной смеси; (в) добавление по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи к полимерной смеси; (г) получение нанокompозита. Если композит компаундируют для применения в изделии, оно имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий

5 80,0 см³ мм/(м²×день) или менее при 40°C. В некоторых предпочтительных вариантах изделие имеет показатель ориентации P_2 , составляющий более 0,15.

Также описан способ снижения газопроницаемости изделия, включающего эластомерный нанокompозит на основе наноглины, путем ориентации наноглины, способ включает следующие стадии: (а) смешивание эластомера, включающего звенья

10 на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; (б) добавление по меньшей мере 1 част./100 част. каучука наноглины к полимерной смеси; (в) затем каландрирование и/или экструдирование полимерной смеси; (г) получение таким образом ориентированного нанокompозита на основе

15 наноглины и эластомера, имеющего показатель ориентации P_2 в направлении к краю, составляющий более 0,15. Способ может дополнительно включать прибавление по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи к полимерной смеси перед проведением стадии (в).

В изложенных в настоящем описании предпочтительных вариантах эластомерный нанокompозит на основе наноглины получают только путем смешивания в расплаве, смешивания в растворе, смешивания в эмульсии, или путем комбинации этих способов. Однако, перечисленные процессы ни в коем случае не исчерпывают возможные способы

20 получения нанокompозита.

Смешивание в расплаве

Эластомерный нанокompозит по настоящему изобретению можно получать в процессе смешивания полимера в расплаве. Смешивание компонентов можно проводить путем соединения полимерных компонентов, глины в виде интеркалята и ГС в любом

25 подходящем смесителе, например, смесителе Banbury™, в смесителе Brabender™ или предпочтительно в смесителе/экструдере, при температурах смешивания в интервале

30 от 120 до 300°C, при условиях сдвигового усилия, достаточного для расшелушивания интеркалята глины и ее однородного диспергирования в полимере с получением эластомерного нанокompозита. После диспергирования и расшелушивания глины в эластомере в смеситель добавляют ГС в течение периода времени, достаточного для осуществления адекватного диспергирования ГС в эластомерной смеси. Нанокompозит

35 наноглины с эластомером можно затем дополнительно компаундировать в смесителе в соответствии с обычными методиками смешивания эластомеров, известными лицам, квалифицированным в данной области техники.

Эмульсионное смешивание

Смесь глины и эластомера, до введения ГС, можно получить в эмульсионном процессе. В эмульсионном процессе водную суспензию неорганической глины смешивают

40 с полимером, растворенным в растворителе (связующее). Смешивание должно быть достаточно интенсивным для получения эмульсий или микроэмульсий. В некоторых предпочтительных вариантах эмульсии можно получать в виде водного раствора или суспензии в органическом растворе. Для получения полимерных нанокompозитов по

45 настоящему изобретению можно применять стандартные способы и оборудование лабораторного и крупного масштаба, включая периодические и непрерывные процессы.

В определенных предпочтительных вариантах эластомерный нанокompозит получают способом, включающим контактирование раствора А, включающего воду и по меньшей

мере одну слоистую глину, с раствором Б, включающим растворитель и по меньшей мере один эластомер; и удаление растворителя и воды из продукта контакта растворов А и Б, с выделением эластомерного нанокompозита. В определенных предпочтительных вариантах эмульсия образуется путем интенсивного перемешивания смеси с применением

5 смесителя с высоким сдвиговым усилием.

В некоторых предпочтительных вариантах нанокompозит получают способом, включающим контактирование раствора А, включающего воду и по меньшей мере одну слоистую глину, с раствором Б, включающим растворитель и по меньшей мере один эластомер, причем контактирование осуществляют в присутствии эмульгатора

10 или ПАВ.

Эмульсии получают перемешиванием при достаточном сдвиговом усилии смеси углеводорода, воды и ПАВ, если его применяют, в коммерческом смесителе или его эквиваленте в течение периода времени, достаточного для получения эмульсии, например, обычно в течение по меньшей мере нескольких секунд. Эмульсии можно

15 дать возможность оставаться в эмульгированном виде, с применением или без применения непрерывного или периодического слабого или сильного перемешивания, с использованием или без использования нагревания или другого способа регулирования температуры, в течение периода, достаточного для повышения степени расшелушивания глины, от 0,1 до 100 часов или более в одном из предпочтительных вариантов, от 1 до

20 50 часов в другом предпочтительном варианте, и от 2 до 20 часов в другом предпочтительном варианте.

Если его применяют, концентрация ПАВ достаточна для образования относительно стабильной эмульсии. Предпочтительно количество применяемого ПАВ составляет по меньшей мере 0,001 мас.% от всей эмульсии, более предпочтительно от примерно 0,001

25 до примерно 3 мас.%, и наиболее предпочтительно от 0,01 до менее чем 2 мас.%.

Катионные ПАВ, применимые при получении эмульсий по настоящему изобретению, включают третичные амины, диамины, полиамины, амины, а также четвертичные аммониевые соединения. Неионные ПАВ, подходящие для получения эмульсий по настоящему изобретению, включают алкилэтоксилаты, линейные этоксилаты спиртов,

30 алкилглюкозиды, этоксилированные амиды, этоксилированные амины (например, этоксилированные кокосовый, таловый и олеиламины), этоксилированный фенол, а также этоксилированный нонилфенол.

Смешивание в растворе

Эластомер и глину можно также смешивать в процессе смешивания в растворе с

35 достижением начального расшелушивания глины в эластомере. В этом растворном способе нанокompозит получают при контактировании раствора А, включающего углеводородный растворитель и по меньшей мере одну слоистую глину, с раствором Б, включающим растворитель и по меньшей мере один эластомер, и удалении растворителей из продукта контакта растворов А и Б с получением нанокompозита.

Слоистый нанонаполнитель может представлять собой слоистую глину, обработанную органическим веществом, как описано выше. В еще одном

40 предпочтительном варианте нанокompозит получают способом, включающим контактирование по меньшей мере одного эластомера и по меньшей мере одной слоистой глины в растворителе; и удаление растворителя из продукта контакта с получением

45 нанокompозита.

В другом предпочтительном варианте нанокompозит получают способом, включающим контактирование по меньшей мере одного эластомера с по меньшей мере одной слоистой глиной в смеси растворителей; и удаление смеси растворителей из

продукта контакта с получением нанокompозита.

В другом предпочтительном варианте нанокompозит получают способом, включающим получение продукта контакта, способ включает растворение по меньшей мере одного эластомера и затем диспергирование по меньшей мере одной слоистой глины в растворителе или смеси растворителей; и удаление смеси растворителей из продукта контакта с получением нанокompозита. В еще одном предпочтительном варианте нанокompозит получают в процессе получения продукта контакта, способ включает диспергирование по меньшей мере одной слоистой глины и растворение по меньшей мере одного эластомера в растворителе или смеси растворителей; и удаление смеси растворителей из продукта контакта с получением нанокompозита.

В предпочтительных вариантах, описанных выше, растворители могут присутствовать при получении нанокompозитной композиции в количестве от 30 до 99 мас.%, альтернативно от 40 до 99 мас.%, альтернативно от 50 до 99 мас.%, альтернативно от 60 до 99 мас.%, альтернативно от 70 до 99 мас.%, альтернативно от 80 до 99 мас.%, альтернативно от 90 до 99 мас.%, альтернативно от 95 до 99 мас.%, в расчете на общую массу композиции.

Кроме того, в определенных предпочтительных вариантах, когда при получении нанокompозитной композиции получают два или более растворителей, каждый растворитель может составлять от 0,1 до 99,9 об.%, альтернативно от 1 до 99 об.%, альтернативно от 5 до 95 об.%, альтернативно от 10 до 90 об.%, если общий объем всех растворителей составляет 100 об.%.

Подходящие растворители включают углеводороды, например, алканы, включающие C_{4-22} линейные, циклические, разветвленные алканы, алкены, ароматические соединения и смеси перечисленного. Примеры включают пропан, изобутан, пентан, метилциклопентан, изогексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилпентан, 2,2-диметилпентан, 2,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, 2-метилгептан, 3-этилгексан, 2,5-диметилгексан, 2,2,4-триметилпентан, октан, гептан, бутан, этан, метан, нонан, декан, додекан, ундекан, гексан, метилциклогексан, циклопропан, циклобутан, циклопентан, метилциклопентан, 1,1-диметилциклопентан, цис-1,2-диметилциклопентан, транс-1,2-диметилциклопентан, транс-1,3-диметилциклопентан, этилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилол, орто-ксилол, пара-ксилол, мета-ксилол и смеси перечисленного.

В другом предпочтительном варианте подходящие растворители включают один или более из нитроалканов, включая C_{2-22} линейные, циклические или разветвленные нитроалканы. Нитроалканы включают, но не ограничиваются перечисленным, нитрометан, нитроэтан, нитропропан, нитробутан, нитропентан, нитрогексан, нитрогептан, нитрооктан, нитродекан, нитрононан, нитрододекан, нитроундекан, нитроциклометан, нитроциклоэтан, нитроциклопропан, нитроциклобутан, нитроциклопентан, нитроциклогексан, нитроциклогептан, нитроциклооктан, нитроциклодекан, нитроциклононан, нитроциклододекан, нитроциклоундекан, нитробензол, и содержащие две и три нитрогруппы версии перечисленного выше, а также их смеси.

В другом предпочтительном варианте подходящие растворители включают по меньшей мере один оксигенат, включая C_{1-22} спирты, кетоны, простые эфиры, карбоновые кислоты, сложные эфиры и смеси перечисленного. Другие подходящие растворители дополнительно описаны в WO 2006/085957.

Можно также применять галогенированные версии всех перечисленных выше веществ, например, хлорированные углеводороды, например, метилхлорид, метиленхлорид, этилхлорид, пропилхлорид, бутилхлорид, хлороформ и смеси перечисленного.

В полностью составленных смесях, если для смешивания сополимера и наноглины применяли эмульсионный или растворный способ с получением предварительно смешанного нанокompозитного эластомера, содержание основного эластомера в нанокompозите выражают в частях на сто частей нанокompозита (част./100 част. нанокomp.). Тогда получаемый нанокompозит будет содержать определенное количество глины.

При использовании эмульсионного или растворного способов после выделения эластомерного нанокompозита добавляют сажу в процессе смешивания эластомера совместно, до или после добавления в смесь других компаундирующих добавок; важно, чтобы сажу добавляли до прибавления к смеси любых вулканизирующих добавок.

Компаундирующие добавки

Эластомерный нанокompозит можно смешивать с дополнительными компонентами с получением полностью компаундированного эластомера. Возможные дополнительные компоненты включают обычные наполнители, нанонаполнители, технологические добавки и масла и вулканизирующие добавки.

Обычные наполнители для эластомеров представляют собой, например, карбонат кальция, оксид кремния, неорганическую глину, тальк, диоксид титана и неграфитизированную углеродную сажу. Можно применять один или более наполнителей. В настоящем описании под выражением «оксид кремния» понимают любой тип оксида кремния или другого производного кремниевой кислоты, или саму кремниевую кислоту, с любым размером частиц, обработанные в растворе, пироженным или подобными методами, и имеющие определенную удельную поверхность, включая необработанный, осажденный оксид кремния, кристаллический оксид кремния коллоидный оксид кремния, силикаты алюминия или кальция, пироженный оксид кремния и подобные вещества.

Другие наполнители и добавки

Эластомерные композиции по настоящему изобретению могут также содержать другие компоненты и добавки, обычно применяемые в каучуковых смесях, например, эффективные количества других технологических добавок, пигментов, ускорителей, сшивающих и вулканизирующих материалов, антиокислителей, и антиозонантов. Например, эластомерные композиции могут необязательно включать другие подходящие технологические добавки, например, пластомеры, полибутены или смеси перечисленного.

Кроме по меньшей мере одного эластомера, эластомерные композиции могут также необязательно включать по меньшей мере один наполнитель, например, карбонат кальция, слюду, оксид кремния, силикаты, тальк, диоксид титана, оксид алюминия, оксид цинка, крахмал, древесную муку, неграфитизированную сажу, или смеси перечисленного. Частицы наполнителей могут быть любого размера, обычно в шинной промышленности размеры их частиц находятся в интервале от примерно 0,0001 до примерно 100 мкм.

В настоящем описании под выражением «оксид кремния» понимают любой тип оксида кремния или другого производного кремниевой кислоты, или самку кремниевую кислоту, с любым размером частиц, обработанные в растворе, пироженным или подобными способами, включая необработанный, осажденный оксид кремния, кристаллический оксид кремния, коллоидный оксид кремния, силикаты алюминия или кальция, пироженный оксид кремния и подобные вещества. Осажденный оксид кремния

может представлять собой обычный или хорошо поддающийся диспергированию оксид кремния.

Сшивающие агенты, вулканизирующие добавки и способы вулканизации

Обычно смеси полимеров, например, те, которые применяют при получении шин, подвергают сшивке, таким образом улучшаются механические свойства полимера. Известно, что физические свойства, рабочие характеристики и долговечность вулканизированных каучуковых смесей напрямую связаны с числом (плотность сшивки) и типом мостиков, образующихся во время реакции вулканизации.

В определенных предпочтительных вариантах настоящего изобретения эластомерные композиции и изделия, полученные из этих композиций, могут включать по меньшей мере одну вулканизирующую добавку или сшивающий агент, дающий эластомеру возможность претерпевать процесс вулканизации в составе эластомерной композиции. В настоящем описании выражение «вулканизирующая добавка или набор» означает любой материал или способ, способный придавать каучуку свойства вулканизированного каучука, как их обычно понимают в промышленности. Вулканизирующий набор или система может включать по меньшей мере одну из перечисленных ниже систем.

Подходящие компоненты включают серу, оксиды металлов, металлоорганические соединения и радикальные инициаторы. Можно также применять пероксидные вулканизирующие системы или смолистые вулканизирующие системы. Однако, если эластомер предназначен для соединения с термопластиком с получением ДВС (в котором нежелательно осуществление сшивки термопластика), применения пероксидной вулканизирующей добавки лучше избегать, если термопластичная смола выбрана из тех, которые подвергаются сшивке в присутствии пероксида.

Сера представляет собой наиболее распространенный химический вулканизирующий агент для содержащих диены эластомеров. Она существует в ромбической форме, состоящей из восьмичленных колец, или в аморфных полимерных формах. Типичные системы для вулканизации на основе серы включают ускоритель, предназначенный для активизации серы, активатор и замедлитель, который помогает регулировать скорость вулканизации. Ускоритель служит для регулирования начала и скорости вулканизации, а также числа и типа образующихся серных сшивок. Активаторы можно применять в комбинации с вулканизирующей добавкой и ускорителем. Активатор сначала реагирует с ускорителем для получения растворимых в смоле комплексов, которые затем реагируют с серой с получением сульфидирующих агентов. Общие классы активаторов включают амины, диамины, гуанидины, тиомочевины, тиазолы, тиурамы, сульфенамиды, сульфенимиды, тиокарбаматы, ксантаты и подобные вещества. Замедлители можно применять для замедления начала вулканизации, чтобы обеспечить достаточное время для обработки не вулканизированного каучука.

Если эластомер содержит галоген, например, как в предпочтительном варианте, включающем галогенированный поли(изобутилен-пара-метилстирол), эластомер можно подвергать сшивке посредством осуществления реакции галогена с оксидами металлов. Оксид металла, как полагают, реагирует с галогеновыми группами в полимере с получением активного интермедиата, который затем реагирует с образованием углерод-углеродных связей. Галогениды металлов выделяются в качестве побочного продукта и могут служить в качестве автокатализаторов для этой реакции. Обычные вулканизирующие добавки включают ZnO , CaO , MgO , Al_2O_3 , CrO_3 , FeO , Fe_2O_3 и NiO . Эти оксиды металлов можно применять отдельно или в сочетании с соответствующим комплексом металла с жирной кислотой (например, стеаратами Zn , Ca , Mg и Al), или

со стеариновой кислотой, а также соединением серы или алкилпероксидом.

В эластомерных композициях по настоящему изобретению предпочтительно применяют один или более сшивающих агентов, конкретно если основным наполнителем является оксид кремния, или он присутствует в комбинации с другим наполнителем. В
 5 конкретных предпочтительных вариантах в эластомерных композициях применяют один или более силановых сшивающих агентов. Сшивающий агент может представлять собой бифункциональный кремнийорганический сшивающий агент. Выражение «кремнийорганический сшивающий агент» обозначает любой сшитый силановыми группами наполнитель и/или сшивающий активатор и/или силановый упрочняющий
 10 агент, известный лицам, квалифицированным в данной области техники, включая, но не ограничиваясь перечисленным, винилтриэтоксисилан, винил-трис-(бета-метоксиэтокси)силан, метакрилоилпропилтриметоксисилан, гамма-аминопропилтриэтоксисилан, гамма-меркаптопропилтриметоксисилан и подобные вещества, а также смеси перечисленного. В конкретном предпочтительном варианте
 15 применяют бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид.

Механизм ускоренной вулканизации эластомеров включает комплексные взаимодействия между вулканизатором, ускорителем, активаторами и полимерами. В идеальном случае вся имеющаяся вулканизирующая добавка расходуется на образование эффективных сшивок, которые соединяют две полимерные цепи и улучшают общую
 20 прочность полимерной матрицы. В данной области техники известны многочисленные ускорители, они включают, но не ограничиваются перечисленным, следующие вещества: стеариновая кислота, дифенилгуанидин, тетраметилтиурамдисульфид, 4,4'-дитиодиморфолин, тетрабутилтиурамдисульфид, бензотиазилдисульфид, дигидрат
 25 динамической соли гексаметилен-1,6-бистиосульфата (имеется в продаже под маркой DURALINK™ HTS, поставляется фирмой Flexsys), 2-морфолинтиобензотиазол (МБС или МОР), смеси 90% МОР и 10% МБТС (МОР-90), сульфенамид N-третарилбутил-2-бензотиазола и сульфенамид N-оксидиэтилен тиокарбамил-N-оксидиэтилена, 2-этилгексаноат цинка и тиомочевины.

Эластомерные композиции обычно содержат другие компоненты и добавки, обычно
 30 применяемые в каучуковых смесях, например, эффективные количества других не обесцвеченных и необесцвечивающих технологических добавок, технологических масел, пигментов, антиокислителей и/или антиозонантов.

Вторичные полимеры

В одном из предпочтительных вариантов эластомерные нанокомпозиты, обсужденные
 35 выше, могут представлять собой единственный эластомерный компонент смеси; таким образом извлекаются все преимущества, упомянутые выше. Альтернативно в других предпочтительных вариантах нанокомпозит по настоящему изобретению может быть смешан с другим/вторичным полимером с получением смеси, имеющей желаемые свойства или характеристики.

В некоторых предпочтительных вариантах вторичный полимер представляет собой эластомер. Примеры вторичных эластомерных полимеров включают природные каучуки (ПК), полибутадиеновый каучук (БК), полиизопреновый каучук (ИК), поли(стирол-бутадиеновый) каучук (СБК), поли(изопрен-бутадиеновый) каучук (ИБК), стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК), этилен-пропиленовый каучук (ЭПК), этилен-пропилен-диеновый каучук (ЭПДК) и смеси перечисленного.
 45

В других предпочтительных вариантах нанокомпозит смешивают с термопластичным полимером, выбранным из группы, включающей полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, поли-сложные эфиры, полисульфоны, полилактоны, полиацетали,

акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры, полифениленоксид, полифениленсульфид, полистирол, стирол-акрилонитрильные полимеры, полимеры на основе стирола и малеинового ангидрида, ароматические поликетоны, полифениленовый простой эфир и смеси перечисленного, с получением полимерной смеси или композиции.

5 Предпочтительно наноккомпозит и термопластичный полимер подвергают совместной динамической вулканизации.

При смешивании полимерной смеси вторичный полимер, отдельно или в виде смеси различных полимеров (то есть реакторные смеси, физические смеси, например, полученные смешиванием в расплаве), может присутствовать в композиции в количестве

10 от 10 до 90 част./100 част. каучука в одном из предпочтительных вариантов, и от 10 до 80 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, от 30 до 70 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, от 40 до 60 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, от 5 до 50 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, от 5 до 40 част./100 част. каучука в другом

15 предпочтительном варианте, от 20 до 60 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, от 20 до 50 част./100 част. каучука в другом предпочтительном варианте, выбранный предпочтительный вариант зависит от желаемого конечного применения композиции.

Такие вторичные полимеры могут присутствовать в конечной композиции в

20 количествах от 5 до 90 част./100 част. каучука. Чтобы добиться большей газонепроницаемости, применение в полимерной смеси полимеров, имеющих худшие характеристики в отношении проницаемости, следует ограничить до незначительных количеств, то есть менее 50 част./100 част. каучука.

Полимерную композицию можно затем экструдировать и/или каландрировать.

25 Экструдирование и/или каландрирование можно осуществлять с применением любых конфигураций экструдеров и/или каландров, известных в данной области техники, при условии, что наноглина достигает желаемого показателя ориентации P_2 .

Например, полимерную композицию можно экструдировать с помощью

30 экструзионной системы с горячим потоком, системы холодной экструзии или комбинации перечисленного. Полимерную композицию можно каландрировать с помощью каландрирующей системы, как известно в данной области техники. Каландры могут иметь различные конфигурации различной сложности. В конкретных предпочтительных вариантах содержащееся внутри соединение подают в каландр посредством экструдера.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения предполагают,

35 что во время процессов смешивания, представленных выше (в расплаве, в растворе и в эмульсии) глина, по-видимому, подвергается расшелушиванию. Это расшелушивание может приводить к снижению взаимодействий глины с глиной, таким образом синергетически направляет ориентацию отдельных пластин выгодным образом. При нагревании и в результате приложения сдвиговых усилий во время экструзии и/или

40 каландрирования пластинки глины могут выгодным образом ориентироваться так, что их поверхность становится перпендикулярной к плоскости экструдированного и/или каландрированного листа. Более того, если используется графитизированная сажа, взаимодействие между ГС и пластинками глины может снижаться, что обеспечивает возможность лучшего расшелушивания пластинок наноглины, оптимальную их

45 ориентацию, что в конечном счете приводит к улучшению барьерных свойств.

Промышленная применимость

В предпочтительных вариантах настоящего изобретения предпочтительно коэффициент газопроницаемости составляет $80,0 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже при 40°C ,

что измеряют для изделий или вулканизированных нанокомпозитных композиций, как описано в настоящем описании. Альтернативно коэффициент газопроницаемости может составлять $75 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже при 40°C , $70 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже при 40°C , что измеряют для изделий или вулканизированных нанокомпозитных смесей, как описано в настоящем описании.

Проникновение газа или проникновение через изделие в виде мембраны, например, внутреннюю облицовку шины, включает три отдельных процесса. Сначала молекулы газа должны раствориться на одной стороне мембраны, затем должна произойти их диффузия через мембрану или внутреннее покрытие на противоположную сторону, за которой концентрация газа ниже, скорость этого процесса зависит от величины диффузионного градиента, и затем газ испаряется или диспергируется в примыкающем к мембране компоненте шины, или в другой среде. Размер молекул кислорода и азота составляет 2,9 и 3,1 ангстрем соответственно, энергия активации диффузии составляет, по сообщениям, 49,8 и 50,6 кДж/моль соответственно для кислорода и азота. Эти величины ясно показывают, что кислород диффундирует более легко по сравнению с азотом, а величины проницаемости для кислорода будут выше, чем для азота.

Соответственно, изобретение обеспечивает следующие предпочтительные варианты:

1. Нанокомпозит, включающий:

(а) по меньшей мере один эластомер, включающий звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода; предпочтительно полимер представляет собой сополимер, включающий звенья на основе C_{4-7} изоолефинов и по меньшей мере одного полиолефина; необязательно полимер является галогенированным хлором или бромом; альтернативно полимер представляет собой сополимер, имеющий по существу гомогенное распределение состава и включающий от примерно 8 до примерно 12 мас.% алкилстирольных групп и от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена, и имеющий Mw/Mn , составляющее менее чем примерно 6;

(б) по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи; предпочтительно от 10 до 100 част./100 част. каучука; от 30 до 80 част./100 част. каучука; от 50 до 80 част./100 част. каучука; или 60 част./100 част. каучука; в одном из предпочтительных вариантов сажу нагревают до температуры 200°C или выше, 350°C или выше; 500°C или выше; 800°C или выше; 1000°C или выше, или 2500°C или выше в течение времени, составляющего по меньшей мере 4 часа, по меньшей мере 8 часов, по меньшей мере 16 часов, по меньшей мере 24 часа, по меньшей мере 36 часов, необязательно в по существу инертной атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота, с получением графитизированной сажи;

(в) по меньшей мере 1 част./100 част. каучука наноглины; предпочтительно от 1 до 50 част./100 част. каучука; от 5 до 20 част./100 част. каучука; от 5 до 10 част./100 част. каучука; 5 или 10 част./100 част. каучука; предпочтительно наноглину выбирают из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскоита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита, вермикулита, галлоизита, алюминатных оксидов, гидротальцита и смесей перечисленного;

(г) необязательно, вторичный полимер, предпочтительно вторичный эластомерный полимер выбирают из группы, включающей природные каучуки, полибутадиеновый каучук, полиизопреновый каучук, поли(стирол-бутадиеновый) каучук, поли(изопрен-бутадиеновый) каучук, стирол-изопрен-бутадиеновый каучук, этилен-пропиленовый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, а также смеси перечисленного;

(д) необязательно, по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, включающей наполнители, технологические масла и вулканизирующие добавки; и

причем когда наноккомпозит применяют в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ при 40°C , $75 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже, или $70 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже.

2. Наноккомпозит по п.1, в котором алкилстирол представляет собой параметилстирол, а изоолефин включает изобутилен; предпочтительно алкилстирол функционализирован галогеном, такой функционализации подвергнуто до 25 мольн.% алкилстирола; еще более предпочтительно, чтобы от 10 до 25 мольн.% алкилстирола было функционализировано галогеном.

3. Наноккомпозит по пп.1 и 2, который смешан с термопластичным полимером, выбранным из группы, включающей полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, сложные полиэферы, полисульфоны, полилактоны, полиацетали, акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры, полифениленоксид, полифениленсульфид, полистирол, стирол-акрилонитрильные полимеры, полимеры стирола с малеиновым ангидридом, ароматические поликетоны, поли(фениленовый простой эфир), а также смеси перечисленного; предпочтительно наноккомпозит и термопластичный полимер совместно подверглись динамической вулканизации.

4. Изделие, включающее наноккомпозит по п.1-3; предпочтительно изделие имеет абсолютную скорость проникновения кислорода, которая на величину от 0,5 до 20% меньше, от 3 до 15% меньше, от 4 до 10% меньше по сравнению с тем же изделием, в котором применяли неграфитизированную форму сажи вместо графитизированной, причем графитизированную сажу получают путем нагревания до температуры 248°C в течение 8 часов в атмосфере азота.

5. Изделие по п.4, которое представляет собой внутреннюю облицовку или пленку.

6. Способ снижения газопроницаемости изделия, в котором улучшенное изделие представляет собой изделие по пп.4 и 5, или улучшенное изделие включает эластомерный наноккомпозит по пунктам с 1 по 3, способ включает следующие стадии:

(а) получение полимера, включающего звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; предпочтительно полимер представляет собой сополимер, включающий звенья на основе по меньшей мере одного C_{4-7} -изоолефина и по меньшей мере одного полиолефина; необязательно полимер является галогенированным хлором или бромом; предпочтительно полимер представляет собой сополимер, имеющий по существу гомогенное распределение состава и включающий от примерно 8 до примерно 12 мас.% алкилстирольных звеньев и от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена, и имеющий M_w/M_n , составляющее меньше чем примерно 6;

(б) добавление к полимеру по меньшей мере 1 част./100 част. каучука наноглины; предпочтительно от 1 до 50 част./100 част. каучука; от; от 5 до 20 част./100 част. каучука; от 5 до 10 част./100 част. каучука; 5 или 10 част./100 част. каучука; предпочтительно наноглину выбирают из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскоита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита, вермикулита, галлоизита, алюминатных оксидов, гидротальцита и смесей перечисленного; предпочтительно смешивание наноглины и полимера путем смешивания в расплаве, смешивания в растворе или смешивания в эмульсии с получением эластомерного наноккомпозита;

(в) добавление по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи к эластомерному наноккомпозиту; предпочтительно от 10 до 100 част./100 част. каучука, от 30 до 80 част./100 част. каучука, от 50 до 80 част./100 част. каучука, или 60 част./100

част. каучука; предпочтительно сажу нагревают до температуры 200°C или выше, 350°C или выше; 500°C или выше; 800°C или выше; 1000°C или выше, или 2500°C или выше в течение времени, составляющего по меньшей мере 4 часа, по меньшей мере 8 часов, по меньшей мере 16 часов, по меньшей мере 24 часа, по меньшей мере 36 часов,
 5 необязательно в по существу инертной атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота, с получением графитизированной сажи;

(г) необязательно добавление вулканизатора, по меньшей мере одного дополнительного наполнителя и/или технологического масла;

(д) необязательно, добавление вторичного полимера, предпочтительно вторичный
 10 полимер выбирают из группы, включающей природные каучуки, полибутадиеновый каучук, полиизопреновый каучук, поли(стирол-бутадиеновый) каучук, поли(изопрен-бутадиеновый) каучук, стирол-изопрен-бутадиеновый каучук, этилен-пропиленовый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, а также смеси перечисленного;

(е) необязательно подмешивание по меньшей мере одного термопластичного
 15 полимера, выбранного из группы, включающей полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, сложные полиэферы, полисульфоны, полилактоны, полиацетали, акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры, полифениленоксид, полифениленсульфид, полистирол, стирол-акрилонитрильные полимеры, полимеры стирола с малеиновым ангидридом, ароматические поликетоны, поли(фениленовый простой эфир), а также смеси
 20 перечисленного; предпочтительно подмешивание термопластичного полимера включает динамическую вулканизацию;

(ж) получение нанокомпозита наноглины и эластомера, причем когда нанокомпозит применяют в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий
 25 $80,0 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ при 40°C, $75 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже, или $70 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже.

7. Способ снижения газопроницаемости изделия, включающий следующие стадии:

(а) получение полимера, включающего звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, с получением полимерной смеси; предпочтительно полимер
 30 представляет собой сополимер, включающий звенья на основе по меньшей мере одного C_4 -изоолефина и по меньшей мере одного полиолефина; необязательно полимер является галогенированным хлором или бромом; предпочтительно полимер представляет собой сополимер, имеющий по существу гомогенное распределение состава и включающий от примерно 8 до примерно 12 мас.% алкилстирольных групп
 35 и от примерно 1,1 до примерно 1,5 мас.% галогена, и имеющий Mw/Mn, составляющее менее чем примерно 6;

(б) добавление к полимеру по меньшей мере 1 част./100 част. каучука наноглины; предпочтительно от 1 до 50 част./100 част. каучука; от; от 5 до 20 част./100 част. каучука; от 5 до 10 част./100 част. каучука; 5 или 10 част./100 част. каучука; предпочтительно
 40 наноглину выбирают из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскоита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита, вермикулита, галлоизита, алюминатных оксидов, гидротальцита и смесей перечисленного; предпочтительно смешивание наноглины и полимера путем смешивания в расплаве, смешивания в растворе или смешивания в эмульсии с получением
 45 эластомерного нанокомпозита;

(в) добавление по меньшей мере 10 част./100 част. каучука сажи к нанокомпозиту; предпочтительно от 10 до 100 част./100 част. каучука, от 30 до 80 част./100 част. каучука, от 50 до 80 част./100 част. каучука, или 60 част./100 част. каучука; предпочтительно, сажа представляет собой графитизированную сажу; предпочтительно сажу нагревают

до температуры 200°C или выше, 350°C или выше; 500°C или выше; 800°C или выше; 1000°C или выше, или 2500°C или выше в течение времени, составляющего по меньшей мере 4 часа, по меньшей мере 8 часов, по меньшей мере 16 часов, по меньшей мере 24 часа, по меньшей мере 36 часов, необязательно в по существу инертной атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота, с получением графитизированной сажи;

(г) необязательно добавление вулканизатора, по меньшей мере одного наполнителя и/или технологического масла;

(д) необязательно, добавление вторичного полимера, предпочтительно вторичный полимер выбирают из группы, включающей природные каучуки, полибутадиеновый каучук, полиизопреновый каучук, полистирол-бутадиеновый) каучук, поли(изопрен-бутадиеновый) каучук, стирол-изопрен-бутадиеновый каучук, этилен-пропиленовый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, а также смеси перечисленного;

(е) необязательно подмешивание по меньшей мере одного термопластичного полимера, выбранного из группы, включающей полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, сложные полиэфиры, полисульфоны, полилактоны, полиацетаты, акрилонитрил-бутадиен-стирольные полимеры, полифениленоксид, полифениленсульфид, полистирол, стирол-акрилонитрильные полимеры, полимеры стирола с малеиновым ангидридом, ароматические поликетоны, поли(фениленовый простой эфир), а также смеси перечисленного; предпочтительно подмешивание термопластичного полимера включает динамическую вулканизацию;

(ж) получение эластомерного нанокомпозита;

(з) затем каландрирование и/или экструдирование нанокомпозита;

(и) получение таким образом ориентированного эластомерного нанокомпозита, имеющего показатель ориентации P_2 в направлении к краю, составляющий более 0,15, предпочтительно более 0, более 0,5, более 0,15, более 0,25, более 0,50, более 0,75 и наиболее предпочтительно P_2 составляет 1,0; и предпочтительно, когда нанокомпозит применяют в изделии, изделие имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ при 40°C, $75 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже, или $70 \text{ см}^2 \text{ мм}/(\text{м}^2 \text{ день})$ или ниже.

Композиции, включающие нанокомпозиты по настоящему изобретению, можно экструдировать, подвергать литью под давлением, литью с раздувом, заливке под давлением и ламинированию с получением изделий различной формы, включая волокна, пленки, ламинаты, слои, части промышленных изделий, например, части автомобилей, шланги для бытовых приборов, потребительские товары, упаковку и подобные изделия.

Нанокомпозитные составы, описанные выше, можно применять при производстве воздушных мембран, например, в качестве внутренней облицовки, боковых стенок внутренних камер шин, беговой дорожки (протекторов) шин, камер, и подобных изделий, применяемых при производстве шин. Способы и оборудование, применяемые для производства внутренней облицовки и шин, хорошо известны в данной области техники. Изобретение не ограничено каким-либо конкретным способом производства изделий, таких как внутренняя облицовка или шины. Конкретно, нанокомпозиты подходят для применения в составах, применяемых в изделиях, предназначенных для многочисленных применений в шинах, например, в шинах для грузовиков, автобусов, автомобилей, мотоциклов, внедорожников, самолетов и подобных изделиях.

В другом применении эластомерные композиции, включающие нанокомпозит, можно применять в надувных подушках, пневматических рессорах, пневматических опорах, шлангах, корпусах аккумуляторов, и лентах, например, конвейерных лентах или ремнях

для автомобилей. Их можно применять в литых каучуковых частях, они находят широкое применение в амортизаторах подвески для автомобилей, для закрепления выхлопной системы автомобилей, и для опоры кузова.

Кроме того, эластомерные композиции, включающие нанокompозит, можно также применять в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и оконной замазки. Они также подходят в качестве пластификаторов в каучуковых составах, в качестве компонентов композиций, из которых производят растягивающиеся пленки; в качестве дисперсионной среды для смазок; а также при получении герметиков и материалов для заполнения электрических кабелей.

Пример 1

Графитизированную сажу готовили так, как показано ниже, и применяли в нанокompозитах, что тоже показано ниже.

Углеродную сажу N 660 помещали в фарфоровую чашку для выпаривания и нагревали в печи до температуры 300°C в течение 8 часов с получением графитизированной сажи.

Графитизированную сажу охлаждали до комнатной температуры и применяли в нанокompозитах, представленных ниже.

Были изготовлены три нанокompозита, как описано в общей методике, приведенной ниже, и их применяли в композициях, состав которых описан в табл.1. Образцы готовили смешиванием маточной смеси каучука/наноглины с необязательно присутствующей сажей, необязательно присутствующей графитизированной сажей, нефтяным маслом, обрабатывающей смолой (Struktol® 40 MS) и фенольной смолой (SP1068) в смесителе Brabender™ при 135°C при перемешивании со скоростью 60 об./мин в течение 7 мин. Добавляли вулканизаторы, включающие стеариновую кислоту, оксид цинка, серу и МБТС, перемешивание продолжали при 45°C в течение 4 мин при скорости перемешивания 40 об./мин. Образцы вулканизировали при 170°C.

Нанокompозит 1 (НК 1) не содержал сажи, нанокompозит 2 (НК 2) содержал сажу N660 (не графитизированную) а нанокompозит 3 (НК 3) содержал графитизированную сажу. НК 1 и НК 2 применяли как сравнительные образцы для образца НК 3 по настоящему изобретению. Составы НК 1, НК 2 и НК 3 представлены в приведенной ниже табл.1.

| Таблица 1 | | | |
|--|-------------------------|-------|-------|
| Состав нанокompозитов 1, 2 и 3 | | | |
| Материал | Част./100 част. каучука | | |
| | НК1 | НК2 | НК3 |
| БИМСМ ¹ маточная смесь с глиной (100 частей каучука + x частей глины) | 109 | 109 | 109 |
| Сажа N660 | 0 | 60 | 0 |
| Графитизированная сажа (N660) | 0 | 0 | 60 |
| Нафтяное масло | 8 | 8 | 8 |
| Технологическая смола (Struktol® 40 MS) | 7 | 7 | 7 |
| Фенольная смола (SP1068) | 4 | 4 | 4 |
| Стеариновая кислота | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| ZnO (Kadox 911) | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| МБТС | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Сера | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Всего (част./100 част. каучука) | 132,0 | 192,0 | 192,0 |

¹ БИМСМ представляет собой эластомер на основе бромированного изобутил-пара-метилстирола, как определено в ISO1629.

Образцы нарезали для измерений газопроницаемости Мосон, как описано ниже.

Способы определения газопроницаемости

Проницаемость для кислорода измеряли на приборе для испытания скорости проникновения кислорода Mocon Ox-Tran Model 2/61 с применением операционной системы Perm-Net (ASTM D3985). Испытания проводили с применением шести ячеек на один прибор, причем проникновение газа через каждый испытуемый образец в ячейке измеряли индивидуально. Тонкие вулканизированные испытуемые образцы, изготовленные из испытуемых композиций, помещали в диффузионные ячейки. Размер испытуемого образца составлял примерно 1,5×1,5 дюйма (3,81×3,81 см), общая площадь поверхности составляла 10 см². Ошибка (2σ) при определении проницаемости для кислорода составляла ±0,245 (×10⁸) единиц. Получали нулевые показания прибора для установления базовой линии, и затем тестировали образцы при 40°C. Проникновение кислорода измеряли детектором O₂. Данные представляли в виде коэффициента проникновения в размерности см³ мм/(м²×день) и коэффициента проницаемости в размерности см³ мм/(м²×день×мм рт.ст.).

Коэффициенты проникновения приведены в табл.2 ниже.

| Таблица 2 Скорости проникновения кислорода для образцов НК1, НК2 и НК3 | | |
|---|---|---|
| Название образца | Коэффициент проникновения (см ³ мм/ (м ² ×день), 40°C) | Средний коэффициент проникновения, (см ³ мм/(м ² ×день), 40°C) |
| Образец НК1 (сравнительный) | 137,94 | 137,00 |
| | 136,06 | |
| Образец НК2 (сравнительный) | 82,63 | 82,71 |
| | 82,79 | |
| Образец НК3 (по настоящему изобретению) | 78,53 | 79,34 |
| | 80,14 | |

Как видно из приведенных выше данных, коэффициент проникновения для образцов по настоящему изобретению существенно ниже, чем для сравнительных образцов. Не желая ограничиваться конкретной теорией, полагают, что нагревание сажи до температуры 200°C и выше обеспечивает по существу удаление полярных поверхностных групп, что приводит к снижению взаимодействия между гидрофильными поверхностными группами глины и поверхностью графитизированной сажи. Пониженное взаимодействие между глиной и сажой может приводить к лучшему диспергированию, а это может обеспечивать лучшее расшелушивание и диспергирование глины, что приводит к обеспечению наблюдаемых более низких коэффициентов проникновения.

Пример 2

Были приготовлены три нанокompозита (НК4, НК5 и НК6) так, как указано в общем способе, описанном ниже, с применением составов, представленных в табл.3.

Нанокompозиты готовили смешиванием маточной смеси каучука и наноглины с сажой, нефтяным маслом, технологической смолой (Struktol® 40 MS) и фенольной смолой (SP1068), а также необязательно дициклопентадиеновой углеводородной смолой в смесителе Vanbury™ Kobelo №27 на 200 кг при 135°C при скорости перемешивания 40 об./мин в течение 4 мин. Добавляли вулканизаторы, включающие стеариновую кислоту, оксид цинка, серу и МБТС, и смеситель работал при 100°C при 30 об./мин в течение времени не менее 2 мин. Образцы вулканизировали при 180°C.

НК4 представлял собой бромбутиловый сравнительный композит. НК5 и НК6 включали нанокompозит наноглины с эластомером (100 частей Exxpro™ и 9 частей

наноглины).

| Таблица 3 | | | |
|--|-------------------------|--------|--------|
| Составы нанокомпозитов | | | |
| Материал | Част./100 част. Каучука | | |
| | НК4 | НК5 | НК6 |
| Бромбутил 2222 (Вязкость по Муни ¹ =56 ед. массы) | 100 | 0 | 0 |
| Нанокомпозит А (Вязкость по Муни ¹ =74 ед. массы) | 0 | 100 | 0 |
| Нанокомпозит Б (Вязкость по Муни ¹ =63 ед. массы) | 0 | 0 | 100 |
| Сажа N660 | 60 | 60 | 50 |
| Нафтовое масло | 8 | 3,5 | 3,5 |
| Технологическая смола (Struktol 40 MS) | 7 | 7 | 7 |
| Фенольная смола (SP1068) | 4 | 4 | 4 |
| Дициклопентадиеновая углеводородная смола | 0 | 0 | 8 |
| Стеариновая кислота | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| ZnO (Kadox 911) | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| МБТС | 1,25 | 1,25 | 1,25 |
| Сера | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Всего (част./100 част. каучука) | 182,75 | 178,25 | 175,25 |

¹ Вязкость по Муни измеряли в соответствии со стандартом ASTM D164

Композиции на основе нанокомпозитов (НК4, НК5 и НК6) переносили из смесителя Banbury™ в линию каландрирования для шин. Композицию пропускали через систему вальцов, в которой она нагревалась, и затем переносили по конвейерной ленте в четырехвальцовый каландр Z-типа. Вальцы каландра поддерживали при температуре 80°C. По мере того, как из вальцов каландра выходил лист желаемого калибра для построения шины, его пропускали через серию натяжных валков, охлаждали воздухом и затем переслаивали термореактивной смолой.

Образцы сравнительных смесей НК4, НК5 и НК6 отбирали на первой не производительной стадии (1я НП стадия), на стадии окончательного смешивания (продуктивной), и после экструдирования и каландрирования внутренней облицовки. В отобранных образцах изучали дисперсность глины и расположение пластинок глины с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Дисперсность и ориентацию пластинок глины в этих образцах определяли методом рентгеновского рассеяния при малых углах (РРМУ). Коэффициент проницаемости образцов измеряли также с использованием способов Moco OX-TRAN, описанных выше.

Приготовление образцов для анализа методом ПЭМ

Нанокомпозитные соединения подвергали микротомированию в криогенных условиях при -150°C с использованием алмазного ножа с получением срезов толщиной 100 нм для характеристики методом ПЭМ. Образцы не подвергали окрашиванию.

Методы ПЭМ

2D изображения ПЭМ получали на приборе JEOL 2000FX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Получали большое количество изображений в различных местах при различном увеличении с целью обеспечения общей оценки однородности диспергирования.

Для получения 3D изображений ПЭМ применяли прибор FEI Tecnai (G2 F20 Super Twin TMP). Все образцы исследовали с помощью томографии с применением сканирующей ПЭМ микроскопии (СПЭМ) - кольцевого темного поля при высоких углах (HAADF), при которой образцы подвергали исследованию в этих режимах с целью минимизации повреждения образца при увеличении контрастности до максимума. Во время измерений образец наклоняли от угла 0° до -60°, что занимало примерно 90

минут, а затем образцы наклоняли обратно от 0 до 60°, что также занимало 90 минут, и это дает общее время экспозиции, составляющее 3 часа. Изображения реконструировали с применением интерпретирующего 3D изображения программного обеспечения Voltex 3D.

5 Результаты исследования методом ПЭМ

Микрофотографии ПЭМ количественно оценивали для каждого из нанокompозитов НК5 и НК6. Микрофотографии образцов на каждой стадии обработки сравнивали для определения тенденций изменения микроструктуры.

(1) НК5 (по настоящему изобретению, высокая вязкость по Муни)

10 Количественная оценка изображений, собранных для образцов НК5 показывает, что размер стопок наноглины снижается в процессе обработки образца. Стопки наноглины в образце, отобранном на 1й НП стадии, были крупнее, чем стопки наноглины в образце, отобранном после каландрирования и экструзии. Также, в образце, отобранном на 1й НП стадии, наблюдались крупные агломераты, и они явно пропадали в образцах, 15 отобранных после каландрирования и экструзии. Не желая ограничиваться теорией, авторы изобретения полагают, что снижение размера стопок наноглины достигалось в результате действия упругих и сдвиговых сил во время смешивания, каландрирования и экструзии. Авторы изобретения дополнительно полагают, что снижение размера стопок наноглины может происходить вследствие уменьшения степени взаимодействия 20 наноглина-наноглина, а также лучшего расшелушивания наноглины.

(2) НК6 (по настоящему изобретению, низкая вязкость по Муни)

Микрофотографии ПЭМ для состава для внутренней облицовки шин, имеющего низкую вязкость по Муни, показывают присутствие крупных агрегатов глины размером до 200 мкм в диаметре в образце, отобранном на непроизводительной стадии. Однако 25 в образце, взятом на продуктивной стадии, пластинки глины, как видно, разделены и находятся в интеркалированном состоянии (оно близко к расшелушенному состоянию). Также наблюдалось объединение пластинок глины с частицами сажи.

Способы рентгеновского рассеяния при малых углах (РРМУ)

Спектры РРМУ 2D с разрешением по времени снимали с применением Advanced 30 Polymers Beamline (X27C) на Национальном источнике синхротронного излучения (НИСИ), Брукхэвенская национальная лаборатория (БНЛ). Длина волны рентгеновского пучка составляла 1,371 ангстрем. Размер пучка составлял 0,4 мм в диаметре в месте расположения образца. Синхротронное рентгеновское излучение коллимировали с применением состоящей из трех частей коллиматорной системы с 35 танталовой диафрагмой малого сечения. Расстояние между образцом и детектором составляло 1,73 м. Угол рассеивания РРМУ калибровали с помощью бегената серебра, интенсивность нормализовали с помощью флуктуации падающего луча. Изображения РРМУ корректировали на флуктуации луча, поглощение образцом и фоновое рассеяние.

Относительная неопределенность, связанная с рентгеновскими измерениями, 40 составляла $\pm 5\%$. Изображения РРМУ анализировали далее с получением профилей РРМУ, и получали показатель ориентации P_2 .

Результаты РРМУ

Показатель ориентации P_2 , полученный на основании данных РРМУ, приведен в 45 табл.4 ниже.

| Таблица 4 | | |
|---------------------------------|---|-------|
| Показатель ориентации (P_2) | | |
| Образец | Стадия, на которой проводили отбор образцов | P_2 |
| | | |

| | | К поверхности | К краю |
|---|------------------------------------|---------------|--------|
| НК4 (Сравнительный) | Производительная | 0,0224 | 0,0810 |
| | Экструдированная облицовка | 0,0255 | 0,0408 |
| НК5 (По настоящему изобретению, высокая вязкость по Муни) | 1я НС | - | 0,1672 |
| | 3я НС | 0,0226 | 0,1805 |
| | Производительная | 0,0217 | 0,2554 |
| | Внутренняя облицовка | 0,0158 | 0,0293 |
| НК6 (По настоящему изобретению, низкая вязкость по Муни) | 1я НС | 0,0192 | 0,2719 |
| | Производительная | 0,0166 | 0,2198 |
| | Экструдированный образец (0,95 мм) | 0,0251 | 0,1607 |
| | Экструдированный образец (1,6 мм) | 0,0200 | 0,1756 |
| | Экструдированный образец (2,2 мм) | 0,0201 | 0,2050 |
| | Каландрированный образец | 0,0363 | 0,2021 |
| | Внутренняя облицовка | 0,0163 | 0,0775 |

Образцы по настоящему изобретению, по-видимому, имеют аналогичное или более предпочтительное расположение по сравнению со сравнительным образцом НК4. Авторы изобретения признают, что взаимодействия между наноглиной и сажей могут отрицательным образом воздействовать на ориентацию пластинок в образцах НК5 и НК6.

Проницаемость для газов

Коэффициент проницаемости определяли для образцов, содержащих НК 5. Коэффициент проницаемости конечного производственного состава составляет 136 см³ мм/(м²×день). После экструзии он снижается до 130 см³ мм/(м²×день). Такое повышение газонепроницаемости может происходить благодаря улучшенному расположению пластинок в экструдированной внутренней облицовке шины. Чтобы дополнительно улучшить ориентацию пластинок (что вызывает снижение проницаемости), вместо сажи марки N660 можно применять графитизированную сажу N660.

Все описанные в настоящем описании документы включены в него в качестве ссылки, включая любые приоритетные документы и/или методики испытаний, в той степени, в которой они согласуются с текстом, при условии, однако, что любые документы в отношении приоритета, не названные в поданных изначально заявках или заявочных документах НЕ включены в настоящее описание в качестве ссылки. Как очевидно из предшествующего общего описания и конкретных предпочтительных вариантов, хотя были проиллюстрированы и описаны формы изобретения, можно сделать различные модификации без отклонения от духа и буквы изобретения. Соответственно, авторы не имели намерения ограничить изобретение этим способом. Аналогично, выражение «включающий» рассматривается как синоним с выражением «содержащий» для целей австралийской юрисдикции. Аналогично, выражение «включающий» охватывает выражения «состоит по существу из», «является» и «состоит», и в любом месте описания можно взаимно заменять эти выражения.

Формула изобретения

1. Эластомерный нанокомпозит, подходящий для применения в качестве барьера для воздуха, включающий:

(а) по меньшей мере один эластомерный полимер, включающий звенья на основе изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода, указанный эластомерный полимер имеет средневязкостную молекулярную массу в интервале от 400000 до 2000000;

(б) по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи со средним размером частиц в интервале от 10 до 95 нм; и

(в) от 5 до 20 част./100 част. каучука смектита или наноглины смектитного типа, причем когда нанокомпозит применяют в изделии, изделие имеет коэффициент

проницаемости, составляющий $80 \text{ см}^3 \times \text{мм}/(\text{м}^2 \times \text{день})$ или менее при 40°C .

2. Нанокомпозит по п. 1, в котором сажу нагревают до температуры 200°C или выше в течение времени, составляющего по меньшей мере 8 часов, необязательно по существу в инертной атмосфере, с получением графитизированной сажи.

3. Нанокомпозит по п. 1 или 2, в котором полимер включает звенья на основе по меньшей мере одного C_4 -изоолефина и по меньшей мере одного полиолефина.

4. Нанокомпозит по п. 1 или 2, в котором наноглину выбирают из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита, вермикулита, галлоизита, оксидов алюминия, гидротальцита и смесей перечисленного.

5. Нанокомпозит по п. 1, в котором эластомерный полимер галогенирован хлором или бромом.

6. Эластомерное изделие, включающее воздухоудерживающий слой, содержащий нанокомпозит по п. 1 или 2.

7. Изделие по п. 6, которое представляет собой внутреннюю облицовку или пленку.

8. Способ получения эластомерного изделия, включающего эластомерный нанокомпозит, включающий следующие стадии:

(а) обеспечение эластомерного полимера, включающего звенья на основе (i) изоолефинов, содержащих от 4 до 7 атомов углерода и (ii) от 5 до 10 мас. % алкилстирола или от 0,5 до 8 мас. % изопрена;

(б) смешивание от 5 до 20 част./100 част. каучука смектита или наноглины смектитного типа с указанным полимером с получением эластомерного нанокомпозита; и

(в) добавление по меньшей мере 10 част./100 част. каучука графитизированной сажи со средним размером частиц в интервале от 10 до 95 нм к указанному эластомерному нанокомпозиту.

9. Способ по п. 8, в котором сажу нагревают до температуры 200°C или более в течение времени, составляющего по меньшей мере 8 часов, необязательно в азоте, с получением графитизированной сажи.

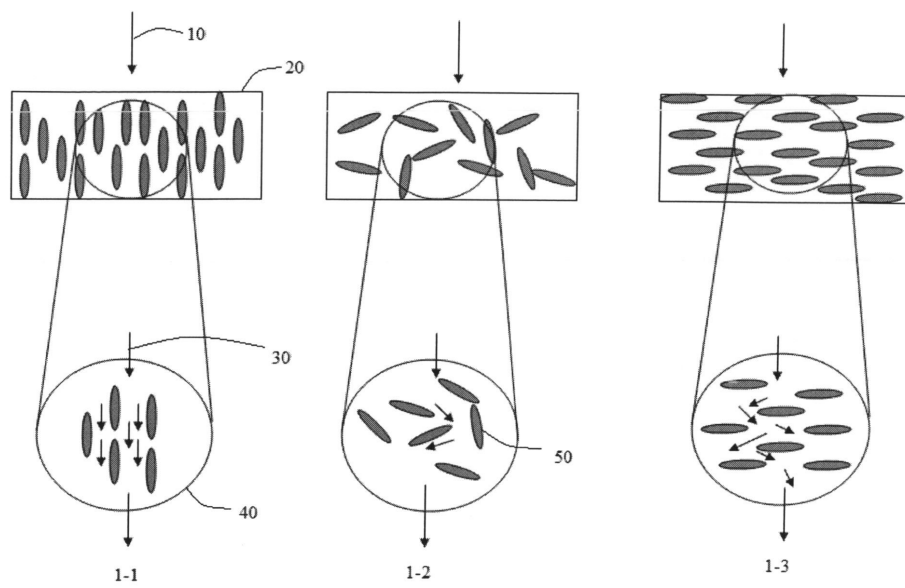
10. Способ по п. 8 или 9, в котором смешивание производят в расплаве, в растворе или в эмульсии.

11. Способ по п. 8 или 9, в котором наноглина представляет собой по меньшей мере одну глину из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита, бентонита, волконскита, лапонита, гекторита, сапонита, сауконита, магадита, кенияита, стевенсита, вермикулита, галлоизита, оксидов алюминия и гидротальцита.

12. Способ по п. 11, в котором эластомерный полимер галогенирован хлором или бромом.

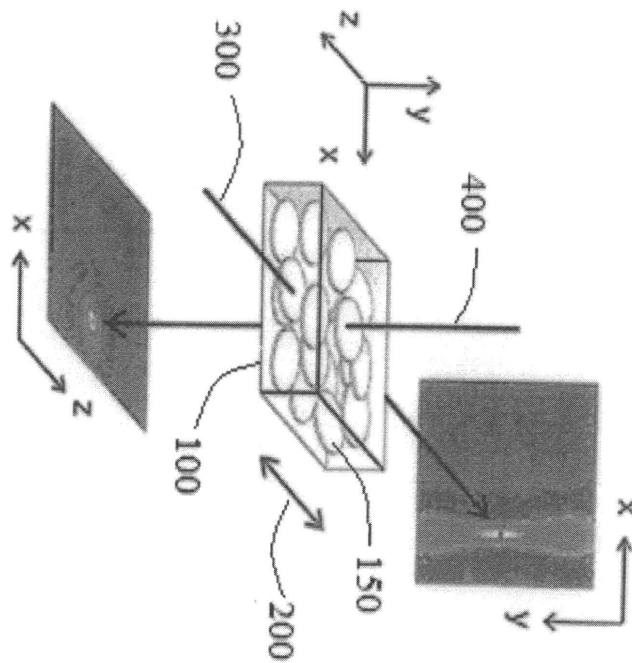
13. Эластомерное изделие, включающее нанокомпозит, полученное способом по п. 8 или 9.

14. Изделие по п. 13, которое имеет коэффициент газопроницаемости, составляющий $80,0 \text{ см}^3 \times \text{мм}/(\text{м}^2 \times \text{день})$ или менее при 40°C .



ФИГ. 1

Ориентация узора пластинок наноглины



ФИГ. 2

Определение ориентации пластинок наноглины с применением РРМУ