

用 NBR 胶乳改善 NBR/明胶纺织皮辊胶料的混炼工艺及性能

张殿荣 李建军* 刘 鹏* 杨清芝

(青岛化工学院 266042)

摘要 采用 NBR 胶乳与明胶水溶液共沉的方法对 NBR/明胶纺织皮辊胶料的混炼工艺及性能进行了研究。试验结果表明 采用明胶/NBR 胶乳并用体系可明显改善明胶与 NBR 的混炼工艺, 缩短混炼时间, 提高胶料的弹性。在 NBR 胶乳中加入 10 mL 水稀释, 可改善明胶的分散效果, 胶料综合性能较好。明胶/NBR 胶乳并用体系中填充适量的白炭黑, 可弥补拉伸强度和硬度的损失, 其用量以 6 份为宜。加入表面活性剂对甲苯磺酰胺, 可降低胶料的体积电阻率, 提高皮辊的抗静电性能。

关键词 NBR 胶乳, 明胶, NBR, 表面活性剂, 纺织皮辊

最早的纺织皮辊是采用小牛皮、小羊皮、白呢及软木等材料制成^[1]。1952 年美国阿姆斯特朗软木公司首先采用 NBR/明胶并用体系制造纺织皮辊并获得专利^[2], 由于该体系具有优异的抗压缩变形、抗静电以及良好的吸放湿性能, 因此在制造纺织皮辊中占有重要地位。但是, 由于明胶和 NBR 的混炼工艺十分复杂, 且费时、费力, 分散不良, 因此改进混炼工艺一直是纺织皮辊生产厂家所关注的课题。本试验采用 NBR 胶乳与明胶水溶液共沉的方法对 NBR/明胶纺织皮辊胶料的混炼工艺及性能进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

NBR(NBR-26), 兰州化学工业公司产品; 明胶(工业用), 青岛明胶厂产品; 沉淀法白炭黑, 青岛泡花碱厂产品; NBR 胶乳, 固体质量分数为 0.46, 兰州化学工业公司产品; 其它均为市售工业品。

* 本院 92 届橡胶工程专业毕业生。

作者简介 张殿荣, 男, 61 岁。教授。曾获国家经委颁发的优秀新产品金龙奖 1 项、省科技进步奖 3 项、职务发明专利 1 项。已发表论文 60 余篇, 专著 2 部。

1.2 试验配方

NBR+BR 100; 氧化锌 9.5; 氧化镁 9.5; 硬脂酸 1.43; 钛白粉 19; 增塑剂 DBP 9.5; 抗静电剂 1.43; 防老剂 0.95; 硫黄 7.8; 促进剂 0.48; 表面活性剂 14.3; 明胶、NBR 胶乳和白炭黑均为变量。

1.3 明胶/NBR 胶乳共混物的制备

明胶与水按 1:1 的比例混合, 加热溶解, 过滤(80 目)制成明胶溶液, 于 80℃恒温水浴中加入 NBR 胶乳, 高速搅拌后冷却成冻, 备用。

1.4 混炼和硫化工艺

NBR 经三段塑炼, 门尼粘度[ML(1+4)]_{100℃}控制在 65±5 左右, 生胶包辊后加入除硫黄和明胶共混物以外的其它配合剂, 混炼均匀后制成母胶。当辊温达到 80℃时, 加入明胶/NBR 胶乳共混物, 混炼均匀后于 40~50℃辊温下加入硫黄, 薄通 7 次后下片。胶料停放 24 h 后在 25 t 电热平板硫化机上按硫化仪确定的正硫化时间, 于 150℃和 15 MPa 压力下硫化各种试样。

1.5 性能测试

对于明胶在胶料中的分散情况, 则分别采用 160 倍相差显微镜和电视显微镜(SDTV 1 400 倍)进行观察; 分散等级按

ASTM D 2663—69 评定;其它性能均按相应的国家标准和部颁标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NBR 胶乳与明胶配比的影响

明胶中混入不同用量的 NBR 胶乳,对胶料混炼工艺有不同的影响,试验结果见表 1。

表 1 不同用量的 NBR 胶乳与明胶 * 并用对胶料混炼工艺的影响

项 目	NBR 胶乳用量/ 份				
	0	25	50	75	100
明胶在胶乳中的分散情况	—	较均匀,有颗粒存在,加热易结膜,明胶很快析出	较均匀,颗粒较小,加热结膜较轻	较均匀,颗粒细小,高温蒸发易结膜	均匀的乳浊液,高温长时间蒸发易结膜
明胶加入方式	边混炼边涂抹	直接投入	直接投入	直接投入	直接投入
吃明胶时间/ min	30	15	10	15	15
混炼操作	粘辊,难捣胶,掉胶严重	粘辊,能捣胶,掉胶渣	粘辊,能捣胶,掉胶粒	粘辊,可捣胶,掉胶粒	粘辊,可捣胶,掉胶粒
用相差显微镜观察的明胶分散情况	一般	尚可	较好	较好	均匀
分散等级	2	4	5	5	6

注: * 明胶用量为 25 份。

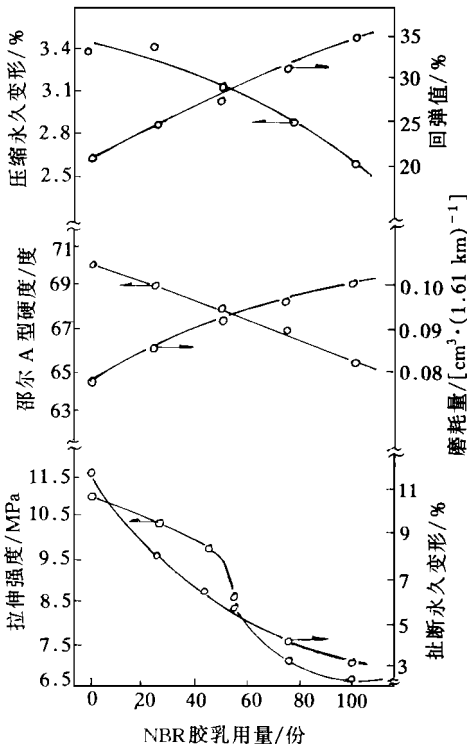


图 1 NBR 胶乳用量对胶料性能的影响

由表 1 可见,加入 NBR 胶乳后,可明显地缩短混炼时间,混炼时基本上不掉胶块,明胶在胶料中的分散情况也明显优于纯明胶。

NBR 胶乳用量对胶料性能的影响如图 1 所示。由图 1 可见,随着 NBR 胶乳用量的增大,胶料的回弹值明显增大,压缩永久变形、扯断永久变形和硬度均减小,耐磨性能下降。

当 NBR 胶乳用量超过 50 份后,胶料的拉伸强度急剧下降。

就纺织皮辊而言,回弹性是一项非常重要的指标,只有足够的弹性才能使罗拉钳口处具有足够的握持力,使纤维牵伸得以顺利进行,从而提高成纱质量。明胶与 NBR 胶乳并用后,胶料弹性得到显著改善,这是由于胶料中的高分子组分增加所致^[3]。

2.2 胶乳含水量的影响

由于明胶是胶乳的增稠剂,因此明胶与胶乳并用易产生结团现象,影响明胶分散及胶料的性能。为了减少胶乳结团现象,可预先用水稀释胶乳,然后再与明胶混合共沉。胶乳含水量对胶料性能及明胶分散效果的影响见表 2。

由表 2 可见,随着胶乳中含水量的增大,胶料的拉伸强度和扯断伸长率略有下降,而其它性能则基本不变。综合考察发现,用 10 mL 水稀释胶乳即可获得较好的综合性能。

表 2 胶乳含水量对胶料性能的影响

性 能	胶乳含水量/mL			
	10	20	30	50
邵尔 A 型硬度/度	79	79	80	80
拉伸强度/MPa	20.8	17.0	17.8	17.4
扯断伸长率/%	169	146	157	142
压缩永久变形(室温× 24 h 压缩 20%)/%	2.82	3.42	3.00	3.10
回弹值/%	22.5	23.0	23.8	24.0
磨耗量*	0.076	0.046	0.043	0.074
体积电阻率/(Ω·cm)	3.08× 10 ¹⁰	3.08× 10 ¹⁰	2.55× 10 ¹⁰	3.40× 10 ¹⁰
明胶在胶料中的 分散情况	较好	较好	均匀	均匀

注: *单位为 cm³·(1.61 km)⁻¹。

2.3 白炭黑用量的影响

明胶与 NBR 胶乳并用后,胶料的混炼工艺性能得到明显改善,但拉伸强度和硬度均下降。为了提高胶料的拉伸强度和硬度,采用白炭黑进行调节,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可见,随着白炭黑用量的增大,胶料的硬度、100%定伸应力和压缩永久变形增大,回弹值减小,拉伸强度在白炭黑用量达到 6 份时出现峰值。这是因为填充了白炭黑后增大了硫化胶的表观交联密度,但同时也束缚了大分子链段运动,使大分子柔性降低,从而导致硬度和定伸应力增大,弹性下降。当白炭黑用量过大时,则抑制了橡胶大分子在外力作用下的滑移和重排,易造成应力集中,形成早期断裂,因此拉伸强度下降。综上所

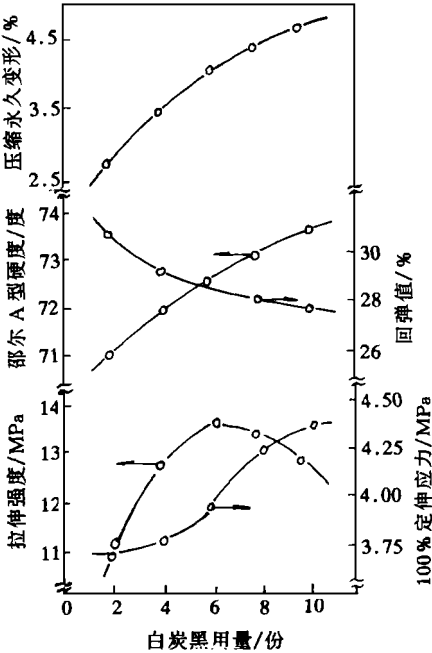


图 2 白炭黑用量对胶料性能的影响
述,当白炭黑用量达到 6 份时,胶料的拉伸强度最大,综合性能较好。

2.4 表面活性剂的影响

由于明胶/NBR 胶乳并用体系为水溶液混合共沉,这就为各种水溶性表面活性剂的使用创造了有利条件。选用羧甲基纤维素(CMC)、对甲苯磺酰胺(MSN)和聚乙烯醇(PVA)进行了试验,结果见表 3。

由表 3 可见,CMC 对胶乳有一定的补强作用,各项性能均较空白样(无表面活性剂的

表 3 不同表面活性剂对胶料性能的影响

性 能	空白样	CMC	低相对分子质量的 高相对分子质量的		MSN
			PVA	PVA	
邵尔 A 型硬度/度	72	76	77	74	69
拉伸强度/MPa	10.2	10.2	6.7	3.5	10.0
扯断伸长率/%	190	200	100	130	150
压缩永久变形(室温× 24 h 压缩 20%)/%	5.12	4.52	4.70	5.26	5.06
回弹值/%	28.0	30.4	31.4	31.8	32.2
体积电阻率/(Ω·cm)	1.5×10 ¹⁰	1.14×10 ¹⁰	1.75×10 ¹⁰	3.6×10 ¹⁰	6.5×10 ⁹
表面电阻率/(Ω·cm)	1.39×10 ¹²	9.3×10 ¹¹	6.12×10 ¹¹	1.96×10 ¹¹	1.3×10 ⁹
分散性	好	较差	差	最差	较好

注: 表面活性剂用量为 15 份。

胶料)有所提高。PVA 与橡胶的相容性很差,分散困难,胶料的力学性能大幅度下降,不宜使用。MSN 具有优异的抗静电性能,其综合性能较好,而且 MSN 可在硫化胶表面形成一层光滑的导电薄膜,该薄膜可降低摩擦因数,有抗绕花的作用。

2.5 改进前后胶料的混炼工艺和性能对比

采用明胶/NBR 胶乳并用体系(改进后)与传统的明胶(改进前)的混炼工艺和性能对比分别见表 4 和 5。

表 4 改进前后胶料的混炼工艺对比		
工 艺	改进前	改进后
明胶加入方式	混炼过程中逐渐抹明胶	直接加入
吃明胶时间*/min	30	10
明胶分散情况	不均匀,有结团现象	较均匀
混炼操作	粘辊,掉胶严重,捣胶困难,明胶损失较多	粘辊,轻微掉渣,易捣胶,明胶损失较少

注: * Φ160 mm 开炼机,实际容量为 250 g。

3 结论

- (1)采用明胶/NBR 胶乳并用体系可明显改善明胶与 NBR 的混炼工艺。
- (2)采用明胶/NBR 胶乳并用体系可使胶料的回弹值由原来的 17.8% 增大到 31.0%。

表 5 改进前后胶料的性能对比			
性 能	改进前	改进后	标准 FJ 1022—79
邵尔 A 型硬度/度	77	80	80~84
拉伸强度/MPa	9.6	17.3	>15
扯断伸长率/%	173	180	>130
扯断永久变形/%	10	10	<12
压缩永久变形(室温× 24 h, 压缩 20%)/%	1.19	2.00	<2.5
磨耗量*	0.044	0.071	<0.2
回弹值/%	17.8	31	>10
体积电阻率/(Ω·cm)	9.34×10 ¹¹	8.49×10 ⁹	<10 ¹⁰

- 注: * 同表 2。
- (3)在明胶与 NBR 胶乳组成的胶料中,填充适量的白炭黑,可弥补拉伸强度和硬度的损失,其用量以 6 份为宜。
 - (4)在 NBR 胶乳中加入适量(10 mL)的水稀释,可提高明胶在胶乳中的分散效果。
 - (5)加入表面活性剂 MSN,可降低皮辊胶料的体积电阻率,提高皮辊的抗静电性能。

参考文献

- 1 荆 越, 吴益洲. 皮辊与皮圈. 北京: 纺织工业出版社, 1984. 1
- 2 高耀岭. 国外纺织器材. 北京: 纺织工业出版社, 1984. 73
- 3 张殿荣, 马占兴, 杨清芝. 现代橡胶配方设计. 北京: 化学工业出版社, 1994. 80

收稿日期 1997-09-04

Improving Mixing and Physical Properties of NBR/ Gelatin Textile Roller Compound

Zhang Dianrong, Li Jianjun, Liu Peng and Yang Qingzhi
(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract A study was made on the application of NBR latex and gelatin-water solution coprecipitation to improve mixing and physical properties of NBR/ gelatin textile roller compound. The results showed that the mixing cycle reduced and the elasticity of compound improved by using gelatin/NBR latex blend; the dispersion of gelatin improved and better comprehensive physical properties of compound were obtained by adding 10 mL of water to dilute NBR latex; the

loss of tensile strength and hardness could be compensated by adding 6 phr of silica to gelatin/NBR blend; and the volume resistivity of compound reduced and the antistatic property of roller improved by adding *p*-toluenesulfonamide as surface active agent.

Keywords NBR latex, gelatin, NBR, surface active agent, textile roller

国外简讯 13 则

△1997年9月30日米其林北美公司购买了日资 Kokoku 钢丝帘线厂, 将其改名为美洲钢丝帘线厂, 向米其林北美公司的3家轮胎厂供应钢丝帘线。

RPN, 1997-11-03, P3

△尤尼罗伊尔-固特里奇公司韦恩堡厂10月24日1200名工会会员罢工, 使该厂大幅减产, 分析家认为这将是该厂关门的开始。

RPN, 1997-11-03, P3

△美国 Rebound 橡胶公司与广州星球轮胎公司签订了建立废胶粉回收合资企业的协定。Rebound 将投资1500万美元, 占65%的股份, 而中方800万美元的固定资产, 包括设备、建筑、土地使用权等折合35%的股份。

RPN, 1997-11-10, P8

△为加强在亚洲的地位, 德固萨计划在未来18个月内将其在台湾 Ta Yuan 联合白炭黑工业公司的沉淀法白炭黑的生产能力提高30%。目前亚洲市场对白炭黑的需求量为25万t。

ERJ, 178[7], 14(1997)

△1998年3月23~25日, Crain 通信公司和 Rapra 技术公司将在上海香格里拉饭店举办“中国橡胶技术研讨会”, 邀请世界各大橡胶公司高级管理人员研讨如何来华做生意。会议由中联橡胶总公司和中国化建深圳分公司协办。

ERJ, 178[7], 14(1997)

△美国大湖化学公司将和沙特一家公司在中东联合生产酚醛和亚磷酸酯防老剂。工厂将于1999年投产, 投资额尚在谈判中。

ERJ, 178[8], 11(1997)

△Franklyn 工业公司推出一系列水基脱模剂, 商品名为 Diamondkote。该产品主要用于轮胎和地板垫, 它可使制品外观更加美观, 并可降低生产成本。

ERJ, 178[8], 11(1997)

△印度对从德国和韩国进口的 NBR 课以反倾销税, 德国进口的 NBR 每吨加税 370 美元, 韩国进口的 NBR 每吨加税 232 美元。

ERJ, 178[8], 16(1997)

△登录普精密橡胶公司为伦敦地铁车厢生产了一种耐火密封条, 它使用 Pyroflex 制造, 在高温下难燃、烟和毒气排放量低, 可经受 960℃高温。

ERJ, 178[8], 42(1997)

△Huels 和韩国 LG 化学公司计划以 50:50 股份建一个在欧亚生产和销售硅橡胶的合资公司。LG 预计为合资公司投资 7.8 亿美元, 工厂将于 2001 年投产, 年产能力 20 万 t。

ERJ, 178[9], 7(1997)

△马来西亚 1996 年 NR 产量为 180.2 万 t, 稍低于 1995 年的 109.0 万 t。

ERJ, 178[9], 7(1997)

△1996 年世界橡胶消耗量增长 5.7%, 是 1984 年以来增幅最大的年头。其中中国增幅最大, 达 24%。1996 年世界橡胶消耗量为 1585 万 t, 1997 年预计为 1642 万 t, 而 1998 年将达到 1691 万 t。

RW, 216[4], 11(1997)

△拜耳公司投资 6800 万美元扩大其奥林治厂 BR 和 S-SBR 的生产能力。新增设备将采用现代技术, 以进一步减少排放污染和提高产品质量。

RW, 216[5], 6(1997)