

微观结构对丁腈橡胶硫化胶物理性能的影响

陈云萍¹, 王炳昕², 刘莉^{3*}, 张保岗³

(1. 潍坊华牧动物药业有限公司, 山东 潍坊 261031; 2. 青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042;

3. 青岛科大新橡塑技术服务有限公司, 山东 青岛 266111)

摘要:研究橡胶基体及填料微观结构对丁腈橡胶(NBR)硫化胶物理性能的影响。结果表明:随着丙烯腈质量分数的增大,炭黑补强 NBR 硫化胶的拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小,邵尔 A 型硬度和撕裂强度增大;随着生胶门尼粘度的增大,炭黑补强 NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度基本不变,定伸应力增大,拉伸强度和拉断伸长率减小;随着炭黑粒径的减小,硫化胶的定伸应力呈增大趋势,拉伸强度和撕裂强度增大,高定伸下炭黑粒径对应力的贡献较大;随着炭黑结构度的提高,硫化胶定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度减小。

关键词:微观结构;丁腈橡胶;炭黑;物理性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38+1 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)04-0226-04

橡胶基体及填料微观结构对硫化胶物理性能有着重要影响,影响因素包括橡胶基体的极性、门尼粘度、分子链和分子结构、分子支化度以及填料粒径、结构、表面基团等。填料-橡胶间物理和化学作用及填料网络结构对橡胶性能的影响研究广泛^[1-4],对基体或填料进行接枝等表面处理^[5]可提高硫化胶物理性能。但该方面研究多集中于非极性橡胶,如天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶。丁腈橡胶(NBR)是由丙烯腈和丁二烯两种单体共聚而成的极性橡胶,两种单体在分子链中所占比例及分布不同,对物理性能的影响很大。NBR 多用于工程、设备的关键部件——密封制品,在航空航天、石油开采、海底工程等恶劣环境中使用,制品尺寸虽小但直接影响到整个工程质量。本工作研究橡胶基体及填料微观结构对 NBR 物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号依次为 1846, 2845, 3445, 3470, 3945 和 4456, 丙烯腈质量分数依次为 0.188, 0.278, 0.334, 0.346, 0.384 和 0.433, 门尼粘度

[ML(1+4)125 °C]依次为 44, 44, 47, 70, 47 和 53, 均为德国朗盛公司产品。炭黑 N330, N220, N550, N660, N774, N990, N375 和二氧化钛, 德固赛化学有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

S(X)160A 型两辊开炼机, 上海轻工机械技术研究所产品; SK-1608 型 160 mm×320 mm 平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; GT-M2000-A 型硫化仪和 GT-TCS-2000 型电子拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 试验配方

1# ~ 6# 配方生胶分别为 NBR1846, NBR2845, NBR3445, NBR3945, NBR4456 和 NBR3470, 配方为: 生胶 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.5, 促进剂 DM 1; 7# ~ 12# 配方均添加 40 份炭黑 N330, 配方其余组分和用量分别对应 1# ~ 6# 配方; 13# ~ 19# 配方分别添加 40 份炭黑 N220, N550, N660, N774, N990, N375 和二氧化钛, 配方其余组分和用量分别为: NBR3445 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.5, 促进剂 DM 1。

1.4 试样制备

调节辊温为 40~50 °C, 先将 NBR 塑炼 2 min, 待均匀包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸和促进剂 DM, 包辊混炼 2 min, 然后加入炭黑混炼 5 min, 最后加入硫黄混炼 3 min。将辊距调至 1

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EI020)

作者简介:陈云萍(1968—), 女, 山东潍坊人, 潍坊华牧动物药业有限公司工程师, 主要从事橡塑材料的开发。

* 通信联系人

mm, 薄通并打三角包 5 次后下片。

混炼胶在室温下存放 16 h 后, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试, 撕裂强度采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 丙烯腈质量分数的影响

丙烯腈质量分数对 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 纯 NBR 硫化胶(1#~5# 配方)的拉伸强度随着丙烯腈质量分数的增大而增

表 1 丙烯腈质量分数对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号										
	1#	2#	3#	4#	5#	7#	8#	9#	10#	11#	
邵尔 A 型硬度/度	57	62	65	66	67	65	69	72	74	75	
拉伸强度/MPa	1.5	2.6	3.7	6.5	9.1	15.3	22.5	23.9	21.9	21.9	
拉断伸长率/%	564	704	701	679	653	692	670	651	497	488	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11	13	13	15	15	42	52	63	67	68	

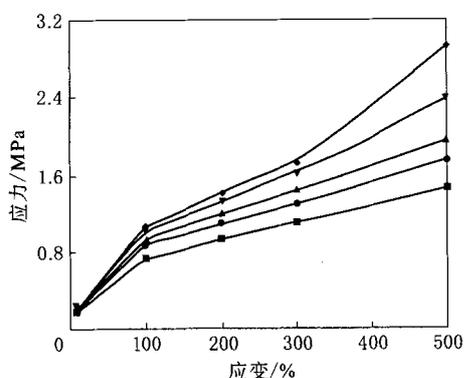
大, 丙烯腈质量分数大于 0.334 的纯 NBR 硫化胶拉伸强度增幅增大, 这是由于作为极性取代基的丙烯腈基团大幅提高了 NBR 分子间次价力, 致使拉伸强度增大。加入炭黑后, NBR 硫化胶的拉伸强度大幅提高, 增幅介于 12.8~20.2 MPa 之间, 这是由于炭黑与 NBR 间形成大量弱的范德华力吸附及少量化学吸附, 当炭黑补强硫化胶受外力作用时, 被吸附的橡胶链段会在炭黑粒子表面滑动伸长, 从而产生补强效应^[6]。此外, 随着丙烯腈质量分数的增大, 炭黑补强 NBR 硫化胶的拉伸强度先增大后减小, 与相同丙烯腈质量分数的纯 NBR 硫化胶拉伸强度差值的增幅也呈现先增大后减小的趋势, 这是由于炭黑与丙烯腈均具有增大交联密度的作用, 丙烯腈质量分数增大, NBR 自身界面作用增强, 达到一定程度后, 炭黑刚性粒子的加入对 NBR 分子链起到隔离作用, 从而减弱了 NBR 自身界面作用, 致使胶料的拉伸强度增幅减小。

随着丙烯腈质量分数的增大, 纯 NBR 硫化胶的拉断伸长率先增大后减小, 丙烯腈质量分数较小时增幅较大, 之后变化趋缓, 符合交联密度对拉断伸长率的影响规律。这是由于丙烯腈质量分数较小时, 橡胶分子链间的相互作用较小, 交联程度小, 拉断伸长率较低; 随着丙烯腈质量分数的增大, 由于界面作用使得交联程度适当增大, 拉断伸长率增大; 当丙烯腈质量分数增大到一定程度后, 拉断伸长率减小, 是由于随着分子间作用力继续增大, 大分子链段运动受限, 弹性变形能力降低,

致使拉断伸长率减小。此外, 加入炭黑后, 硫化胶的拉断伸长率随着丙烯腈质量分数的增大而减小, 这是由于加入炭黑也会增大交联程度, 交联程度过大导致拉断伸长率减小。

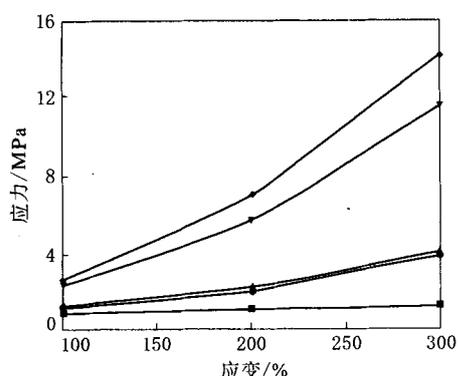
纯 NBR 硫化胶和炭黑补强 NBR 硫化胶的撕裂强度均随丙烯腈质量分数的增大而增大, 但就增幅而言, 纯 NBR 硫化胶远小于炭黑补强 NBR 硫化胶, 丙烯腈质量分数由 0.188 增大至 0.433 时, 纯 NBR 硫化胶撕裂强度增大 4 kN·m⁻¹, 炭黑补强 NBR 硫化胶增大 26 kN·m⁻¹。橡胶撕裂是由于材料中的裂纹或裂口受力时迅速扩大开裂导致的破坏现象, 撕裂需要的能量与材料的表面能、塑性流动耗散的能力以及不可逆粘弹过程耗散的能量有关。裂口的发展方向是选择内部结构较弱的路线进行, 通过结构中的弱点形成不规则的撕裂路线^[7]。丙烯腈质量分数增大, 极性作用使得 NBR 大分子链间形成大量吸附点, 对撕裂路线起到阻碍作用, 吸附点的破坏也可消耗部分撕裂能, 因此撕裂强度增大。炭黑的加入对裂纹的增长起分散和终止作用, 一方面炭黑在撕裂路径上形成障碍, 破坏光滑的撕裂表面, 改变裂缝方向, 另一方面炭黑与橡胶基体相互作用将应力传递到基体更大的表面上, 且炭黑表面基团与基体相互作用较强, 因此撕裂强度大^[8]。

丙烯腈质量分数对纯 NBR 硫化胶和炭黑补强 NBR 硫化胶应力-应变曲线的影响分别如图 1 和 2 所示。



配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#; ▼—4#; ◆—5#。

图1 丙烯腈质量分数对纯NBR硫化胶应力-应变曲线的影响



配方编号: ■—7#; ●—8#; ▲—9#; ▼—10#; ◆—11#。

图2 丙烯腈质量分数对炭黑补强NBR硫化胶应力-应变曲线的影响

定伸应力反映硫化胶网络结构在外力作用下抵抗变形的能力,与填料和橡胶分子间的作用力有很大关系。从图1和2可以看出,丙烯腈质量分数由0.188增大至0.433,纯NBR硫化胶100%定伸应力增大0.33 MPa,增幅为45%;200%定伸应力增大0.48 MPa,增幅为52%;300%定伸应力增大0.63 MPa,增幅为57%。相应地,炭黑补强NBR硫化胶100%定伸应力增大1.68 MPa,增幅为196%;200%定伸应力增大5.92 MPa,增幅为575%;300%定伸应力增大12.82 MPa,增幅为1079%。由此可知,丙烯腈质量分数对NBR硫化胶应力的影响随应变的增大而增大,且其对炭黑补强NBR硫化胶的影响远大于对纯NBR硫化胶的影响。

2.2 生胶门尼粘度的影响

生胶门尼粘度对NBR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 生胶门尼粘度对NBR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号	
	9#	12#
邵尔 A 型硬度/度	65	65
100%定伸应力/MPa	2.1	2.6
200%定伸应力/MPa	4.7	5.9
300%定伸应力/MPa	9.3	11.6
拉伸强度/MPa	20.5	18.2
拉断伸长率/%	514	414
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	59

从表2可以看出:生胶门尼粘度增大,硫化胶的定伸应力增大,这可能是由于生胶门尼粘度大,相对分子质量大,分子间作用力大,大分子自由末端少的缘故;拉伸强度和拉断伸长率减小,这可能是由生胶门尼粘度增大,炭黑分散不均匀导致的;撕裂强度减小可能是由于大分子中弱键减少,由弱键断裂吸收和转移的撕裂能减少的缘故。

2.3 炭黑粒径的影响

炭黑粒径对NBR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 炭黑粒径对NBR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号						
	13#	9#	14#	15#	16#	17#	19#
邵尔 A 型硬度/度	68	65	66	65	62	58	57
100%定伸应力/MPa	2.4	2.4	2.4	2.3	1.9	1.5	1.4
200%定伸应力/MPa	5.0	5.4	5.3	4.7	2.3	2.1	2.1
300%定伸应力/MPa	9.7	10.4	9.7	9.0	5.6	3.4	3.4
拉伸强度/MPa							
23 °C	22.2	21.0	19.9	19.2	13.0	11.1	16.3
70 °C	15.7	14.6	11.8	10.6	8.4	6.8	
拉断伸长率/%	558	514	580	553	669	594	737
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	54	54	50	41	37	39

从表3可以看出,炭黑粒径对NBR硫化胶拉伸强度的影响较大,炭黑粒径越小,强度越高,补强作用越大,这是由于纳米级填料具有表面效应和小尺寸效应,能够提高与橡胶间的相互作用,具有明显的补强效果。70 °C下,不同粒径炭黑补强NBR硫化胶的拉伸强度与23 °C下相比均减小,降幅随炭黑粒径的增大呈现先增大后减小的趋势,这是由于温度升高,NBR分子链的运动能量增大,NBR分子间及NBR-炭黑界面间较弱的相互作用发生解离所致。

从表3还可以看出,100%,200%和300%定伸应力均随炭黑粒径的减小呈现增大趋势,但增

幅有差异。炭黑粒径变化,胶料抵抗小形变(100%)能力变化不大,这是由于橡胶大分子链处于卷曲状态,在受力状态下,分子链伸长即可满足小形变,界面作用对其贡献不大。随着形变的增大,分子链变形较大,发生形变必须克服橡胶分子间和橡胶-炭黑间的界面作用力,因此需要较大的力。炭黑粒径对定伸应力的影响也随定伸长率的增大而增大,说明橡胶-炭黑界面作用力起了重要作用。炭黑粒径越小,定伸应力越大,也充分说明炭黑粒径越小,橡胶-炭黑间的界面作用越大。

随着炭黑粒径的减小,硫化胶的撕裂强度增大,当炭黑粒径小于100 nm时,撕裂强度增大显著,大于100 nm时,撕裂强度受炭黑粒径的影响变小。炭黑粒径越小,尤其是达到纳米级后,炭黑表面高能位越多,比表面积越大,与橡胶形成的交联点越多,高能结合也多,撕裂过程中耗散的能量越大。此外,粒径相同的条件下,炭黑补强 NBR 硫化胶的撕裂强度远大于无机粒子二氧化钛补强 NBR 硫化胶,说明填料与界面作用力是影响撕裂强度的关键因素。

2.4 炭黑结构度的影响

炭黑结构度对 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 炭黑结构度对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号	
	9 [#]	18 [#]
邵尔 A 型硬度/度	62	63
100%定伸应力/MPa	1.7	1.8
200%定伸应力/MPa	3.2	3.9
300%定伸应力/MPa	6.2	7.6
拉伸强度/MPa	23.5	22.7
拉伸伸长率/%	599	542
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	52

从表 4 可以看出,炭黑结构度提高,NBR 硫化胶的定伸应力和邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度和撕裂强度减小。这是由于炭黑对橡胶的吸附作用导致大量结合橡胶的形成,这些结合橡胶已成为填料的一部分^[9]。炭黑结构度越高,结合橡胶越多,相当于填料体积分数增大,橡胶体积分数

减小。

3 结论

(1)随着丙烯腈质量分数的增大,纯 NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度增大,拉伸伸长率先增大后减小;炭黑补强 NBR 硫化胶的拉伸强度先增大后减小,拉伸伸长率减小,邵尔 A 型硬度和撕裂强度增大。

(2)随着生胶门尼粘度的增大,炭黑补强 NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度基本不变,定伸应力增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小。

(3)随着炭黑粒径的减小,炭黑补强 NBR 硫化胶的定伸应力呈增大趋势,拉伸强度和撕裂强度增大,高定伸下炭黑粒径对应力的贡献较大;随着炭黑结构度的提高,硫化胶定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度减小。

参考文献:

- [1] Wolff S. Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(2): 325-329.
- [2] Morton M. Rubber Technology[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1987: 104.
- [3] 张士齐, 文威, 贾红兵, 等. 白炭黑与 NR 的相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2009, 36(3): 141-144.
- [4] 洪流. 微观结构及补强体系对天然橡胶性能的影响[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [5] 韩晶杰, 何雪莲, 李秋影, 等. HAF/NR 复合材料中填料/基体界面相互作用的控制及其对橡胶补强的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34(5): 680-683.
- [6] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999: 221.
- [7] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001: 52.
- [8] George Wypych. 填料手册[M]. 2 版. 程斌, 于运花, 黄玉强, 译. 北京: 中国石化出版社, 2002: 285.
- [9] Nishi T. Effects of Solvent and Carbon Black Species on the Rubber-Carbon Black Interactions Studied by Pulsed NMR [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1974(12): 685-693.

收稿日期: 2012-10-28

启事 《第 17 届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售, 纸质版每本 200 元, 光盘版每张 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010)51338490。