

新型补强剂 Le 补强丁腈橡胶胶料的结构与性能

张远喜, 周丽玲*, 袁维娜

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:对比研究白炭黑和新型补强剂 Le 用量对丁腈橡胶(NBR)胶料硫化特性和物理性能的影响,并对补强剂 Le 填充 NBR 胶料的动态力学性能、耐溶剂性能和微观结构进行研究。结果表明:白炭黑对 NBR 的补强效果好,但对胶料的加工性能产生不利影响;新型补强剂 Le 粒径较大、分散性较差,对 NBR 的补强效果不如白炭黑,但是可以改善胶料的加工性能,提高耐溶剂性能和降低成本。

关键词:丁腈橡胶;补强剂;白炭黑;加工性能;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.7;TQ330.1⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)02-0101-06

随着石油资源日趋紧张和环境保护要求的提高,天然矿物填料在补强和降低成本方面的作用日益凸显^[1]。新型补强剂 Le 以优质硅酸盐矿叶腊石为主要原料,采用硅烷偶联剂进行了活化处理,对橡胶具有较好的补强作用,并可部分替代炭黑和白炭黑,以改善橡胶制品的性能和降低成本^[2]。

本工作对比研究白炭黑和新型补强剂 Le 对丁腈橡胶(NBR)胶料硫化特性和物理性能的影响,并研究新型补强剂 Le 对 NBR 硫化胶动态力学性能、耐溶剂性能和微观结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号为 CHK2665,上海维信橡塑化工有限公司提供;气相法白炭黑,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;新型补强剂 Le,宁海嘉和化工有限公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;分散助剂 L-12,亚特曼化工有限公司产品;氧化锌(牌号为 ZnO-80)、促进剂 DM(牌号为 DM-80)、促进剂 CZ(牌号为 CZ-80)和硫黄(牌号为 S-80),莱茵化学(青岛)有限公司产品。

作者简介:张远喜(1984—),男,云南昭通人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事聚合物多相复合体系的研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

1.2.1 白炭黑填充 NBR 胶料

NBR 100,白炭黑 0~40,氧化锌 6.25,硬脂酸 1,防老剂 4020 0.5,防老剂 RD 1,硫黄 1.88,促进剂 CZ 0.63,促进剂 DM 1.63,分散助剂 L-12 变量(白炭黑用量的2%),偶联剂 Si69 变量(白炭黑用量的4%)。

1.2.2 补强剂 Le 填充 NBR 胶料

NBR 100,补强剂 Le 0~60,氧化锌 6.25,硬脂酸 1,防老剂 4020 0.5,防老剂 RD 1,硫黄 1.88,促进剂 CZ 0.63,促进剂 DM 1.63,分散助剂 L-12 变量(补强剂 Le 用量的2%),偶联剂 Si69 变量(补强剂 Le 用量的4%)。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型两辊开炼机,上海机械技术研究所产品;HS-100T-FTMO-2RT 型自动硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;EKT-2000SP 型无转子硫化仪、EKT-2000 型门尼粘度仪和 TS-2000 型万能拉力试验机,中国台湾崑中科技有限公司产品;GT-7017-L 型老化恒温箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

调节开炼机辊距,加入 NBR 塑炼包辊,依次

加入活性剂、防老剂、促进剂、补强剂、偶联剂 Si69、硫化剂和促进剂,混匀薄通 6 次后下片,停放待用。

采用无转子硫化仪测试 170 ℃下胶料的正硫化时间 t_{90} 。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 ℃/(12~15) MPa $\times t_{90}$,硫化胶停放 24 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

物理性能按相应国家标准进行测试。压缩永久变形试验条件为 70 ℃ $\times$ 22 h,压缩率 25%。

1.5.2 动态力学性能

硫化胶动态力学性能采用橡胶加工分析仪进行测试。试验条件为:温度 60 ℃,频率 60 Hz,应变范围 0.25%~69.75%。

1.5.3 耐溶剂性能

将硫化胶试样在体积比为 3/7 的苯/汽油混合溶剂中常温下浸泡 72 h,测定试样浸泡前后的质量变化率。

1.5.4 SEM 分析

硫化胶的微观结构采用 SEM 进行观察并拍照。试样经液氮冷冻后击断,观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量的影响

白炭黑用量对 NBR 胶料硫化特性和物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着白炭黑用量的增大,NBR 胶料的门尼粘度和 M_H 不断增大,正硫化时间延长,且增幅很大。说明白炭黑对 NBR 胶料的加工性能产生了不利影响,降低了胶料的硫化速度,但提高了胶料的表观交联密度,对补强有利。正硫化时间的延长是由于白炭黑表面吸附性较强,强烈地吸附了胶料中的促进剂。

从表 1 还可以看出,随着白炭黑用量的增大,NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和补强指数均增大,回弹值先保持不变后略微减小。当白炭黑用量为 40 份时,NBR 硫化胶的拉伸强度较未添加白炭黑的 NBR 硫化胶增大了 19.8 MPa,说明白炭黑对 NBR 的补强

表 1 白炭黑用量对 NBR 胶料硫化特性和物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	0	10	20	30	40
门尼粘度					
[ML(1+4)100 ℃]	40	51	64	73	102
硫化仪数据(170 ℃)					
t_{90}/min	8.80	16.22	21.93	29.45	33.10
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.75	12.71	13.91	17.38	29.92
邵尔 A 型硬度/度	52	53	58	64	70
100%定伸应力/MPa	0.86	0.99	1.25	1.31	1.79
300%定伸应力/MPa	1.36	1.72	2.67	2.93	4.42
补强指数 ¹⁾	1.58	1.74	2.14	2.24	2.47
拉伸强度/MPa	2.45	6.38	10.70	16.79	22.33
拉伸伸长率/%	556	683	633	790	780
撕裂强度/(kN $\cdot\text{m}^{-1}$)	16	22	32	40	57
回弹值/%	37	38	37	36	34

注:1)300%与 100%定伸应力比值。

效果非常明显。这是由于随着白炭黑用量增大,生成结合橡胶质量分数逐渐增大的缘故。白炭黑用量大于 20 份后,由于白炭黑容易形成填料网络,而填料网络中包含一定量的橡胶,形成包容胶,因此降低了 NBR 的有效体积分数,导致回弹值减小。

2.2 补强剂 Le 用量的影响

2.2.1 硫化特性

表 2 所示为补强剂 Le 用量对 NBR 胶料硫化特性的影响。

从表 2 可以看出,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 胶料的门尼粘度逐渐增大(补强剂 Le 用量为 50 份时除外),但是增幅不大。分析认为,补强剂 Le 为层状结构,胶料受力时补强剂容易滑移,当补强剂 Le 用量为 50 或 60 份时,NBR 胶料应力松弛时间最短,表明胶料的加工性能最好。

从表 2 还可以看出,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 胶料的焦烧时间和正硫化时间先延长后趋于稳定。这说明补强剂 Le 对 NBR 的加工安全性有利,但减缓了胶料的硫化速度,造成不利影响。这可能是由于补强剂 Le 表面呈酸性,对促进剂有吸附作用,对胶料有延缓硫化作用;也可能是由于补强剂 Le 表面的羟基对硫化具有延缓作用所致。此外,随着补强剂 Le 用量的增大,胶的 M_L 、 M_H 及 $M_H - M_L$ 均增大,说明 NBR 胶料

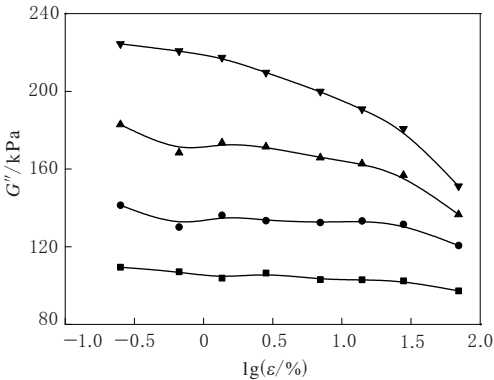
表 2 补强剂 Le 用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

项 目	补强剂 Le 用量/份						
	0	10	20	30	40	50	60
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	40	42	43	47	50	48	50
应力松弛时间/min	5.52	5.52	5.47	5.57	5.62	5.40	5.40
硫化仪数据(170 ℃)							
t_{10}/min	2.05	2.37	2.63	3.05	3.30	3.10	3.03
t_{90}/min	8.80	10.22	15.18	21.65	20.35	21.20	19.90
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.53	0.75	0.77	0.95	1.10	0.96	1.30
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.75	10.90	12.48	12.40	13.25	13.63	16.52
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.22	10.15	11.71	11.45	12.15	12.67	15.22

的粘度和交联密度随着补强剂用量的增大而增大,这主要是由于补强剂 Le 表面的羟基通过偶联剂与橡胶发生作用,提高了填料与橡胶的作用,形成了更多结合橡胶。

2.2.2 动态力学性能

补强剂 Le 表面含有羟基,粒子间具有很强的氢键作用,因此较其他填料更容易发生相互作用,甚至形成填料网络,不易在橡胶基体中分散。补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线的影响如图 1 所示。



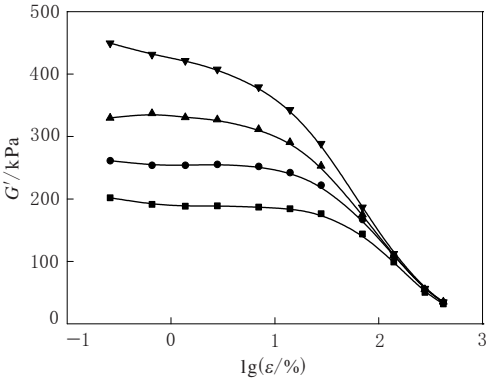
注同图 1。

图 2 补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶 G'' -lg ϵ 曲线的影响

从图 2 可以看出,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 混炼胶 G'' 随着 ϵ 的增大呈非线性下降趋势。这是因为 G'' 的大小取决于填料网络的破坏和重建速率。当 ϵ 较小时,在外力作用下混炼胶填料网络被破坏,但同时也易重建填料网络,因此, G'' 下降幅度较小。当 ϵ 较大时,填料网络被破坏,且在动态应变时间范围(频率)内不易重建^[3],此时填料网络对 G'' 的影响将消失,导致 G'' 大幅度下降。

补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶损耗因子 ($\tan\delta$)与 ϵ 关系曲线的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当 ϵ 小于 10% 时,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 混炼胶的 $\tan\delta$ 值逐渐减小,当 ϵ 大于 10% 时,随着补强剂 Le 用量的增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 值逐渐增大。这是由于小应变和大应变引起损耗的机理不同所致。在小应变下,补强剂 Le 用量小,填料网络包容橡胶的含量较小,可发生形变橡胶的含量较大,因此补强剂 Le 的用量越小,混炼胶的 $\tan\delta$ 值越大;在大应变下,填料网络遭到破坏,损耗主要来源于填料粒子之间的



补强剂 Le 用量/份:■—0;●—20;▲—40;▼—60。

图 1 补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶 G' -lg ϵ 曲线的影响

从图 1 可以看出:随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 混炼胶 G' 的降幅随 ϵ 的增大而增大,即 Payne 效应增强;当 ϵ 较小时,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 混炼胶 G' 降幅增大,表明补强剂 Le 粒子间具有很强的相互作用;不添加补强剂或补强剂 Le 用量较小时,NBR 混炼胶的 G' 变化不大,这是由于补强剂 Le 用量较小时,粒子间距离较大,相互作用较弱的缘故。

补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶剪切损耗模量 (G'')与 ϵ 关系曲线的影响如图 2 所示。

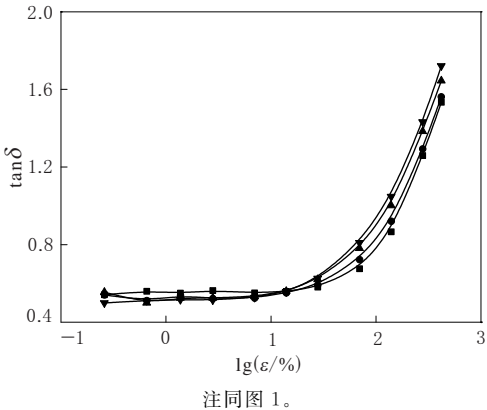


图3 补强剂 Le 用量对 NBR 混炼胶 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

相互摩擦,因此,在大应变下,补强剂 Le 的用量越大,填料与填料之间、填料与橡胶之间的摩擦就越大,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 混炼胶的 $\tan\delta$ 值也增大。

2.2.3 物理性能

补强剂 Le 用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大。这是由于填料用量增大,填料与橡胶界面面积增大,导致结合橡胶含量增大。硫化胶补强指数随着补强剂 Le 用量的增

表 3 补强剂 Le 用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	补强剂 Le 用量/份						
	0	10	20	30	40	50	60
邵尔 A 型硬度/度	52	53	54	56	59	62	65
100%定伸应力/MPa	0.86	0.99	1.23	1.22	1.46	1.87	2.06
300%定伸应力/MPa	1.36	1.65	2.14	2.43	3.02	3.91	4.05
补强指数 ¹⁾	1.58	1.67	1.74	1.99	2.07	2.09	1.97
拉伸强度/MPa	2.45	3.83	5.79	8.06	12.08	12.34	14.04
拉断伸长率/%	556	598	643	759	820	678	768
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	16	20	23	28	32	38	37
压缩永久变形/%	35	37	36	35	38	45	52
回弹值/%	37	39	38	37	36	34	33
100℃×48h 热空气老化后							
100%定伸应力/MPa	1.07	1.23	1.51	1.59	1.98	1.90	2.33
300%定伸应力/MPa	1.77	2.27	3.39	3.61	4.47	3.69	4.45
拉伸强度/MPa	2.5	4.0	5.9	7.8	11.1	11.6	12.1
拉伸强度变化率/%	+3	+5	+2	-2	-9	-6	-14

注:同表 1。

大先增大后减小。当补强剂 Le 用量不大于 40 份时,NBR 硫化胶拉伸强度增幅较大,但当补强剂 Le 用量大于 40 份时,硫化胶拉伸强度增大幅度较小。说明补强剂用量较小时,在橡胶基体中分散较均匀,补强效果较明显。当补强剂用量增大到 50 份后,补强指数开始减小,说明此时补强剂在橡胶基体中开始出现网络结构,补强作用下降。

从表 3 还可以看出:当补强剂 Le 用量小于 40 份时,补强剂用量对 NBR 硫化胶的压缩永久变形和回弹值影响不大;当补强剂 Le 用量继续增大时,NBR 硫化胶压缩永久变形增大,回弹值减小。分析认为,由于补强剂 Le 的活性不高,当补强剂 Le 用量较小时,对橡胶大分子构象变化影响不

大,但当用量较大时,由于橡胶体积分数减小,且橡胶基体对补强剂有一定的吸附,影响橡胶构象的改变,从而导致硫化胶的压缩永久变形增大,回弹值减小。

热空气老化后,当补强剂 Le 用量小于 40 份时,补强剂用量对 NBR 硫化胶耐热老化性能影响不大,而当补强剂用量进一步增大时,硫化胶耐热老化性能下降。分析认为:一方面是因为大量的补强剂 Le 粒子难以在橡胶中均匀分散;另一方面是由于大量的补强剂 Le 粒子填充至橡胶中,使硫化胶含胶率减小,一旦橡胶分子链受氧分子侵蚀而破坏,其周围大量的补强剂 Le 粒子阻碍了橡胶分子链与其他分子链或偶联剂等的结合,随着老化时间的延长,这种破坏程度加剧,导致硫化胶耐

老化性能下降。

2.2.4 耐溶剂性能

补强剂 Le 用量对 NBR 硫化胶耐溶剂性能的影响如图 4 所示。

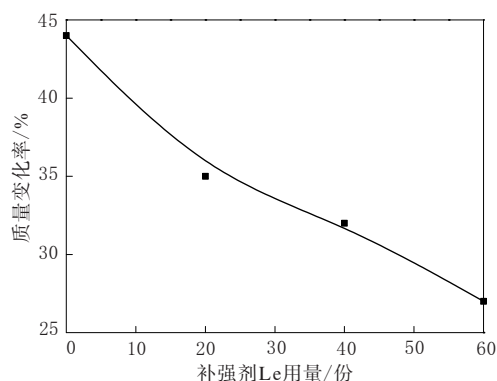


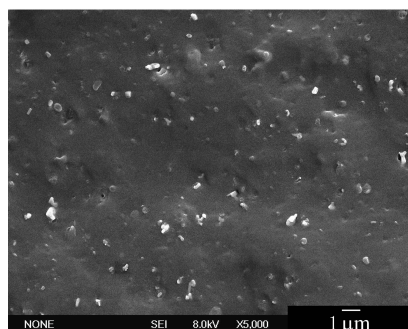
图 4 补强剂 Le 用量对 NBR 硫化胶耐溶剂性能的影响

从图 4 可以看出,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 硫化胶的质量变化率逐渐减小,耐溶剂性能逐渐提高。说明补强剂 Le 可有效改善硫化胶的耐溶剂性能。分析认为,随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 硫化胶中橡胶的有效体积分数减小,溶剂渗入硫化胶网络引起体积增大的能力下降,因此硫化胶的耐溶剂性能有所改善。

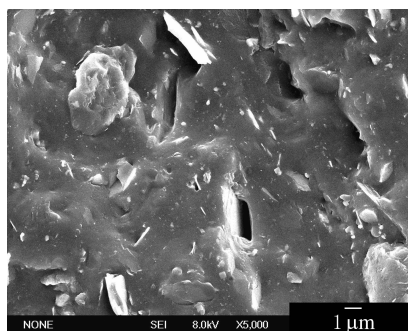
2.2.5 SEM 分析

不同补强剂 Le 用量的 NBR 硫化胶 SEM 照片如图 5 所示。

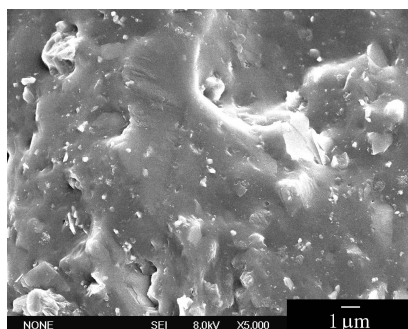
从图 5(a)可以看出,未加入补强剂 Le 时,配合剂在 NBR 基体中均匀分散,胶料断面较为平滑。加入补强剂 Le 后,NBR 硫化胶的断面较为粗糙^[4],并且可观察到凸起部分,这说明补强剂 Le 与 NBR 之间的作用力增强,生成部分结合橡胶,呈层状结构的补强剂 Le 颗粒分布在橡胶基体中。随着补强剂 Le 用量的增大,NBR 硫化胶断面粗糙程度提高,断面上可观察到的补强剂 Le 粒子数量随之增加,有部分粒子被抽出,且有少量团聚的大粒子,但未出现严重的团聚现象。从图 5(b)可以看出,补强剂 Le 粒子的粒径较大且分布不均匀,在 NBR 中易出现应力集中点。



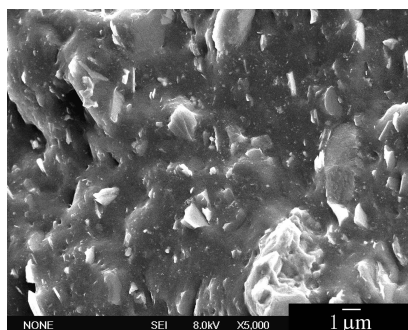
(a) 补强剂 Le 用量为零



(b) 补强剂 Le 用量为 20 份



(c) 补强剂 Le 用量为 40 份



(d) 补强剂 Le 用量为 60 份

放大 5 000 倍。

图 5 补强剂 Le 用量对 NBR 硫化胶微观结构的影响
的加工性能产生不利影响,同时降低胶料的硫化速度。

3 结论

(1) 白炭黑对 NBR 的补强效果好,但对胶料

(2)新型补强剂 Le 对 NBR 具有较好的补强作用,但由于其粒径较大、粒径分布不均匀、分散性较差,造成同等用量的补强剂 Le 的补强性能不如白炭黑,但其可以改善胶料的加工性能,提高胶料的耐溶剂性能,且可以降低胶料成本。

参考文献:

[1] 田明,梁文利,程丽君,等.改性针状硅酸盐补强 SBR 的机理

研究[J].橡胶工业,2005,52(12):645-650.

[2] 张远喜,庄涛,聂金泉,等.新型补强剂 Le 在乙丙橡胶中的应用[J].弹性体,2010,20(2):59-63.

[3] 王梦蛟.填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J].吴秀兰,译.轮胎工业,2000,20(11):670-677.

[4] 黄安民,王丹丹,王小萍,等.补强剂填充 HNBR 胶料的结构和性能[J].橡胶工业,2008,55(2):69-74.

收稿日期:2011-08-15

Structure and Property of NBR Compound Reinforced by New Reinforcing Agent Le

ZHANG Yuan-xi, ZHOU Li-ling, YUAN Wei-na

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of the addition levels of silica and new reinforcing agent Le on the curing behavior and physical properties of NBR compound were investigated, and the dynamic property, solvent resistance and microstructure of reinforcing agent Le filled NBR compound were studied. The results showed that, the reinforcement effect of silica to NBR was good, but it resulted in unfavorable effect on the processibility of compound. The size of new reinforcing agent Le was larger and the dispersion was worse, so its reinforcement effect was not as good as silica; but it could improve the processibility of compound, and could improve solvent resistance and reduce cost.

Key words: NBR; reinforcing agent; silica; processibility; physical property

遇水膨胀橡胶制备工艺

中图分类号:TQ332;TQ336.8 文献标志码:D

由衡水大禹工程橡塑科技开发有限公司申请的专利(公开号 CN 101759885A, 公开日期 2010-06-30)“遇水膨胀橡胶制备工艺”, 涉及的遇水膨胀橡胶配方为:天然橡胶 10~60, 改性淀粉接枝丙烯酸聚合物 10~40, 氧化锌 1~5, 硬脂酸 0.5~2, 硫黄 0.3~3, 促进剂 1~2。该发明制备工艺简便, 产品不仅具有较好的弹性、强度和延伸性, 而且遇水膨胀率较高, 防水、止水效果好, 同时耐酸、碱、盐和油等有机溶剂腐蚀, 耐老化性能优异, 高温时不流淌, 低温时不脆裂, 使用寿命长, 施工方便, 成本较低, 无毒, 无污染, 应用范围广。

(本刊编辑部 赵敏)

一种蒸汽硫化阻燃硅橡胶及其加工方法

中图分类号:TQ333.93 文献标志码:D

由衡阳师范学院申请的专利(公开号 CN 101724273A, 公开日期 2010-06-09)“一种蒸汽硫化阻燃硅橡胶及其加工方法”, 涉及的阻燃硅橡胶由 A 组分和 B 组分混炼而成, 其中 A 组分包含甲基乙烯基硅橡胶、气相法白炭黑、甲基苯基二乙氧基硅烷、红磷、磷酸三酯(TCEP), B 组分包含双叔丁基过氧基己烷(DBQD)、间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)。该阻燃硅橡胶采用普通蒸汽硫化, 生产方便, 成本低, 且材质柔软, 阻燃性能好, 同时具有良好的耐臭氧、耐低温和耐热老化性能, 特别适于制造阻燃硅橡胶电力电缆及风能电缆等。

(本刊编辑部 赵敏)