

芳纶浆粕对丁腈橡胶性能的影响

陈 翔, 肖凤亮, 袁维娜

(广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510700)

摘要:研究预处理芳纶浆粕对丁腈橡胶(NBR)性能的影响。结果表明:随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 胶料的焦烧时间呈缩短趋势, M_H 逐渐增大,硫化胶的硬度和 50%定伸应力增大,拉断伸长率减小,撕裂强度先增大后减小,耐油性能提高,剪切储能模量增大;加入芳纶浆粕的硫化胶热稳定性优于未加芳纶浆粕的硫化胶;预处理芳纶浆粕在 NBR 中分散均匀。

关键词:芳纶浆粕;丁腈橡胶;耐油性能;物理性能;热稳定性;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)11-0671-06

芳纶浆粕是近年来发展起来的对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)的高度原纤化产品。由于其化学结构与 PPTA 相同,因此保留了 PPTA 的大多优点,如耐热、耐磨、尺寸稳定等。浆粕纤维的长度和直径呈一定的规律分布,平均长径比为 60~120^[1],其表面氨基含量也是长纤维的 10 倍以上,从而使其与酰胺类复合树脂有很好的亲和性,也可在浆粕的界面与基体形成氢键,增强复合效果,而且其与橡胶基质有较高的机械嵌合力^[2]。

芳纶浆粕在橡胶中得到广泛应用的最大障碍就是分散困难。对此,技术人员从两个方面进行了研究^[3-4]:一方面是对芳纶浆粕进行改性;另一方面是对橡胶基体进行改性处理。美国杜邦公司这几年对其产品芳纶浆粕母胶“KEVLAR EE”在轮胎中的应用进行了大量研究^[5],而国内在这方面的研究却很少,其中张立群等^[6]研究了对位芳纶纤维复合材料在氢化丁腈橡胶中的分散及其制备方法。芳纶浆粕的加入对橡胶的硫化特性、加工性能及动态性能影响不大,而且能提高产品性能,延长使用寿命^[7]。本工作主要研究预处理芳纶浆粕对丁腈橡胶(NBR)性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 3470F,德国朗盛公司产品;芳纶

浆粕,牌号 1F1417,美国杜邦公司产品;炭黑 N550,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 基本配方

NBR 100,炭黑 N550 65,石墨 10,增塑剂 DOP 5,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 RD 2,防老剂 MB 2,硫黄 0.3,预处理芳纶浆粕变量,其他 7.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;GT-H2000-PA 型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Z010 型高低温材料试验机和邵尔 A 型橡胶硬度计,德国 Zwick 公司产品;JSM-5610 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

首先将炭黑和芳纶浆粕等质量高速搅拌混合,再加入丙酮稀释的偶联剂 KH-550(偶联剂质量为芳纶浆粕质量的 10%)继续搅拌,最后于 150℃烘干,得到预处理芳纶浆粕纤维。在开炼机上先后加入橡胶、小料、炭黑、预处理芳纶浆粕、促进剂和硫黄,吃完料后左右 3/4 各割刀 3 次,薄通打三角包 6 次,排气下片。

混炼胶停放 12 h 后采用无转子硫化仪测定 t_{90} 。试样在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为

170 ℃/15 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性采用无转子硫化仪按 ASTM D 2084—2007《振荡盘式硫化仪测定橡胶硫化特性的试验方法》进行测试。测试温度为 170 ℃, 转子转动角度为±1°, 频率为 1.67 Hz。

1.5.2 物理性能

拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试, 采用Ⅱ型试样, 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹, 测试温度为(23±2) ℃; 撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 采用直角形试样。

1.5.3 压缩永久变形

压缩永久变形按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试, 采用 B 型试样, 测试条件为 100 ℃×70 h, 压缩率为 25%。

1.5.4 耐油性

采用 ASTM 1# 和 3# 标准油, 测试条件为 100 ℃×70 h。

1.5.5 RPA 分析

采用 RPA 进行分析, 应变扫描条件: 温度 60 ℃, 频率 1 Hz, 转动角度 0.02°~7°, 应变范围 0.27%~98%; 温度扫描条件: 频率 1 Hz, 转动角度 0.5°, 温度范围 60~120 ℃。

1.5.6 TG 分析

采用 TG 分析仪进行分析, 测试条件: 氮气气氛, 升温速率 10 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

芳纶浆粕用量对 NBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 与未加芳纶浆粕的胶料相比, 加入芳纶浆粕的胶料焦烧时间 t_{s2} 缩短, t_{90} 延长, M_L 变化不大。随着芳纶浆粕用量的增大, 胶料的 t_{s2} 呈缩短趋势, M_H 和 $M_H - M_L$ 逐渐增大。这可能是由于芳纶浆粕纤维高模量的特性使试样

表 1 芳纶浆粕用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

项 目	芳纶浆粕用量/份					
	0	2	4	6	8	10
t_{s2}/min	0.80	0.68	0.68	0.65	0.65	0.60
t_{90}/min	2.75	2.90	3.00	3.08	2.90	2.85
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.73	5.64	5.60	5.51	5.95	6.16
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	46.24	47.62	48.91	50.69	53.12	53.97
$M_H - M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	40.51	41.98	43.31	45.18	47.17	47.81

在硫化过程中的转矩增大较快, 说明芳纶浆粕对胶料的增强效果较为明显。

2.2 物理性能和耐油性

芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶拉伸性能和撕裂强度的影响如图 1~4 所示。

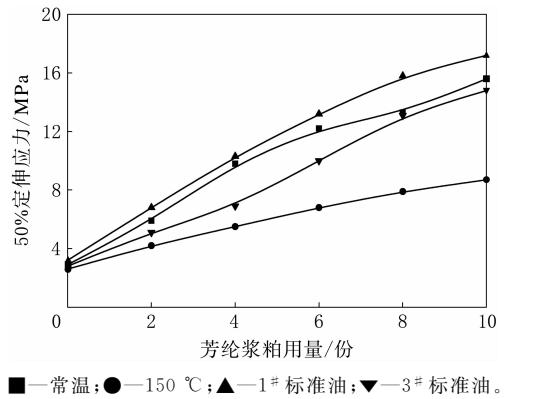


图 1 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶 50%定伸应力的影响

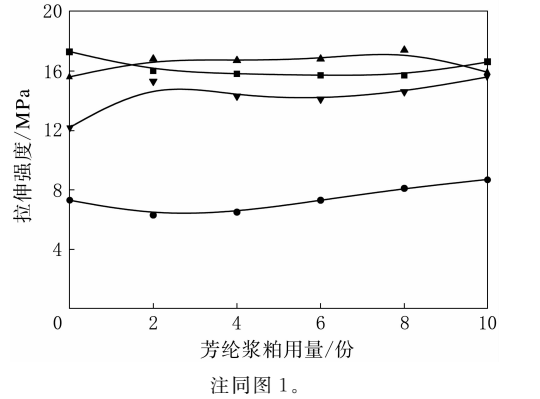


图 2 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶拉伸强度的影响

从图 1 可以看出, 随着芳纶浆粕用量的增大, 常温条件下 NBR 硫化胶的 50%定伸应力快速增大, 而 150 ℃高温下硫化胶的 50%定伸应力增加虽然缓慢, 但增强效果还是比较明显。在常温和高温条件下, 当芳纶浆粕用量超过 4 份时, 硫化胶的 50%定伸应力都能增大 2 倍以上, 这对于高温条件下使用的橡胶制品具有重要意义。

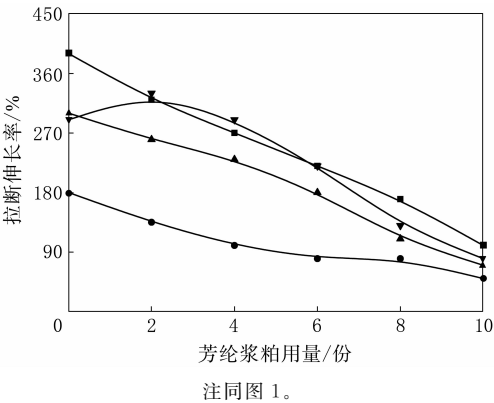


图 3 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶拉伸伸长率的影响

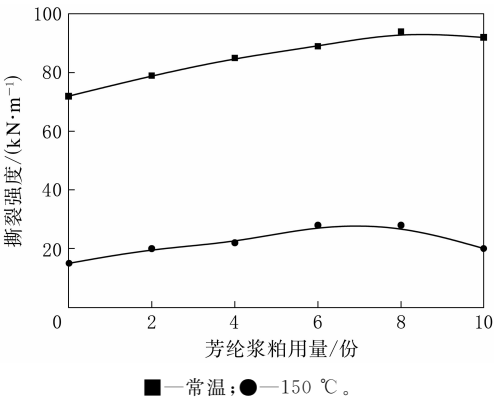


图 4 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶撕裂强度的影响

从图 2 和 3 可以看出,随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 硫化胶的拉伸强度增加不明显,而拉伸伸长率下降较快。对比图 1 和 2,与常温试样相比,经 1[#] 标准油浸泡后硫化胶的 50%定伸应力和拉伸强度总体有所增大,而经 3[#] 标准油浸泡后硫化胶的 50%定伸应力和拉伸强度均有所减小。

从图 4 可以看出:随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 硫化胶的撕裂强度先增大后减小。常温条件下,当芳纶浆粕用量约为 8 份时,硫化胶的撕裂强度达到最大值;而在 150 °C 高温条件下,当芳纶浆粕用量为 6 份时,硫化胶的撕裂强度即达到最大值,当芳纶浆粕用量超过 8 份后,硫化胶的撕裂强度开始减小。

芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶其他性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 硫化胶的硬度逐渐增大;压缩永久变形先增大,当芳纶浆粕用量达到 6 份后则基本保持不变;而 Taber 磨耗量先增大后减小。这可能是由于芳纶浆粕纤维与橡胶分子间的作用力相对较低,试样被压缩时,橡胶分子链产生滑移,导致压缩永久

表 2 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶其他性能的影响

项 目	芳纶浆粕用量/份					
	0	2	4	6	8	10
邵尔 A 型硬度/度	78	83	85	86	88	89
压缩永久变形/%	19	20	22	27	28	27
Taber 磨耗量/(kg·kr ⁻¹)	0.189 4	0.205 6	0.230 9	0.244 2	0.239 4	0.211 4
1 [#] 标准油浸泡后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+1	+1	0	0	0
质量变化率/%	-5	-4	-3	-3	-3	-2
体积变化率/%	-4	-4	-4	-3	-3	-3
3 [#] 标准油浸泡后						
邵尔 A 型硬度变化/度	-12	-10	-7	-7	-8	-5
质量变化率/%	+17	+16	+16	+16	+15	+14
体积变化率/%	+12	+11	+11	+11	+11	+10

变形增大;当芳纶浆粕用量较大时,芳纶浆粕纤维的高模量起到主导作用,保持了尺寸的相对稳定性。

从表 2 还可以看出,随着芳纶浆粕用量的增大,经 1[#] 标准油或 3[#] 标准油浸泡后,NBR 硫化胶的硬度、质量和体积变化均呈减小趋势。芳纶浆粕的加入使 NBR 硫化胶的耐油性能得到改

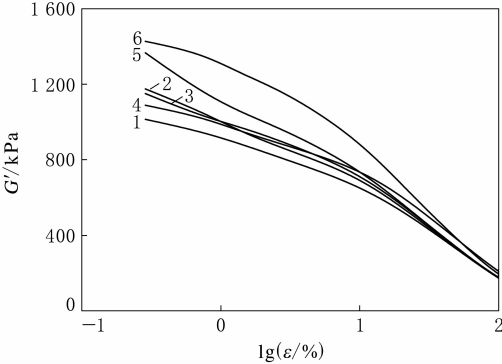
善,这是由于芳纶浆粕纤维的毛绒状结构对橡胶耐油时的体积变化起到了一定的束缚作用。

2.3 RPA 分析

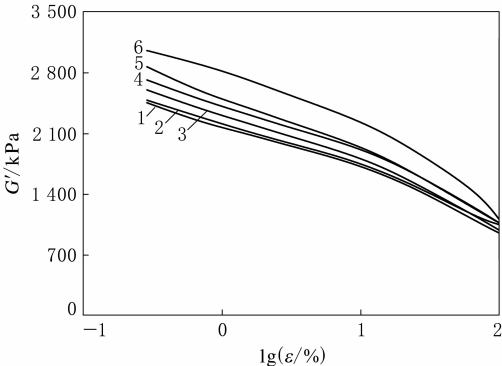
芳纶浆粕纤维具有优异的耐热性、高强度和高模量等特点,而且其结构特殊,表面呈毛绒状,微纤丛生,导致比表面积大,分散均匀,能够与橡胶相互作用产生较强的表面结合力^[2]。芳纶浆粕

用量对 NBR 胶料剪切储能模量(G')与应变(ϵ)和温度曲线的影响如图 5~8 所示。

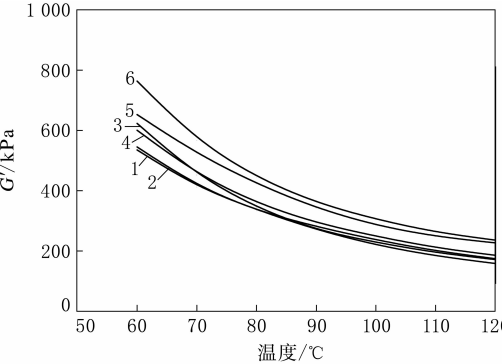
从图 5~8 可以看出:对于混炼胶的应变扫描,低应变时,加入芳纶浆粕的胶料 G' 大于未加芳纶浆粕的胶料,而当应变超过 50% 后,芳纶浆粕对模量的增强作用就不明显了,说明混炼胶中芳纶浆粕与 NBR 之间的相互作用力较弱;对于



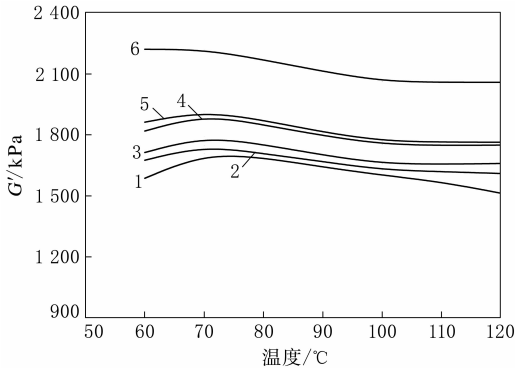
芳纶浆粕用量/份:1—0;2—2;3—4;4—6;5—8;6—10。
图 5 芳纶浆粕用量对 NBR 混炼胶 G' -lg ϵ 曲线的影响



注同图 5。
图 6 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶 G' -lg ϵ 曲线的影响



注同图 5。
图 7 芳纶浆粕用量对 NBR 混炼胶 G' -温度曲线的影响



注同图 5。

图 8 芳纶浆粕用量对 NBR 硫化胶 G' -温度曲线的影响
硫化胶的应变扫描,低应变时,随着芳纶浆粕用量的增大,硫化胶的 G' 逐渐增大,应变越大,芳纶浆粕对 G' 的贡献越小,当应变达到 100% 时, G' 趋于一致,而且当芳纶浆粕用量达到 10 份时, G' 增幅较大;对于混炼胶的温度扫描,在相同温度下,随着芳纶浆粕用量的增大, G' 增大,而且随着温度的升高, G' 下降较快;对于硫化胶的温度扫描,在相同温度下,芳纶浆粕用量越大, G' 越大,当芳纶浆粕用量达到 10 份时, G' 增幅较大,而且 G' 在 70 °C 时达到最大值,随后开始减小,当温度超过 100 °C 后硫化胶的 G' 趋于稳定,而未加芳纶浆粕的硫化胶 G' 继续下降,从而也证明高温条件下添加芳纶浆粕的硫化胶 G' 比较稳定。

2.4 TG 分析

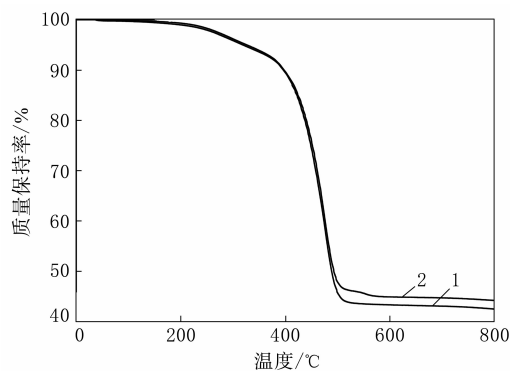
未加与加入 8 份芳纶浆粕的 NBR 硫化胶的 TG 曲线对比如图 9 所示。

从图 9 可以看出,与未加芳纶浆粕的硫化胶相比,在常温~200 °C 范围内,随着温度的升高,添加芳纶浆粕的硫化胶质量保持率较高,热稳定性较好;当温度超过 500 °C 后,未加芳纶浆粕的硫化胶质量损失明显大于加入芳纶浆粕的硫化胶,而且质量趋于稳定。由此也说明添加芳纶浆粕的 NBR 硫化胶热稳定性较好。

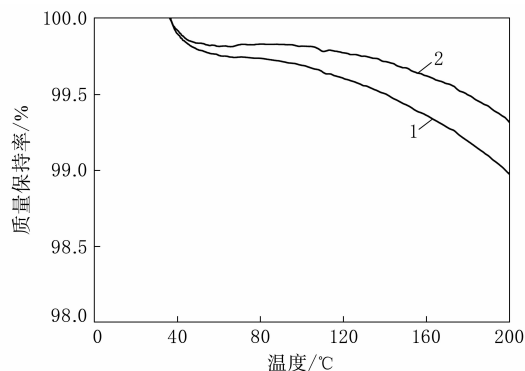
2.5 SEM 分析

为了考察芳纶浆粕在 NBR 中的分散情况,选取加入 8 份芳纶浆粕的硫化胶试样分别对其拉伸断面和液氮低温淬断面进行微观分析,SEM 照片如图 10 所示。

从图 10(a)可以看出,芳纶浆粕在 NBR 中的分散比较均匀,断面有部分伸出的芳纶浆粕纤维



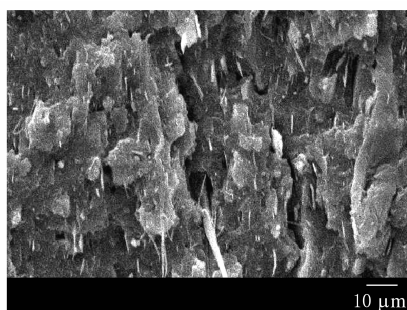
(a)原图



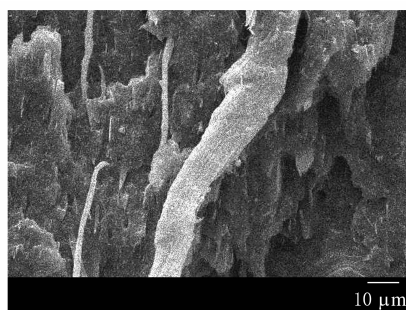
(b)局部放大

1—未加芳纶浆粕;2—加入 8 份芳纶浆粕。

图 9 NBR 硫化胶的 TG 曲线



(a)拉伸断面



(b)低温淬断断面

放大 1 000 倍。

图 10 NBR 硫化胶断面的 SEM 照片

和形成的凹陷空洞,这是由于在拉伸过程中,芳纶浆粕纤维从橡胶基体中被拔出,断裂首先发生在纤维与橡胶的结合处,同时由于芳纶浆粕的变形量较小,导致拉伸伸长率减小。从图 10(b)可以看出,芳纶浆粕纤维在橡胶中基本沿着压延方向排列,而且分散较均匀,没有缠结成团,每根纤维都能够与橡胶充分接触。

3 结论

(1)在 NBR 胶料中加入芳纶浆粕,胶料的焦烧时间 t_{s2} 缩短, t_{90} 延长,交联程度增大。

(2)随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 硫化胶的硬度和 50%定伸应力逐渐增大,拉伸伸长率快速减小,撕裂强度先增大后减小,压缩永久变形先增大后保持稳定,耐油性能提高。

(3)随着芳纶浆粕用量的增大,NBR 硫化胶的 G' 逐渐增大。添加芳纶浆粕的 NBR 硫化胶 G' 在 70℃ 时达到最大值,随后开始减小,超过 100

℃ 后保持稳定。

(4)加入芳纶浆粕的 NBR 硫化胶的热稳定性优于未加芳纶浆粕的硫化胶;预处理芳纶浆粕在 NBR 中的分散比较均匀。

参考文献:

- [1] Merriaman E A. Aramid Pulp Processing and Properties for Industrial Papers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 67(8): 66-68.
- [2] 尤秀兰,刘兆峰. 芳纶浆粕纤维在橡胶制品中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(2): 17-20.
- [3] 王斌,丘哲明,杨建奎. 偶联涂层处理对 F-12/环氧复合材料层间剪切性能影响的研究[J]. 宇航材料工艺, 1996, 26(2): 79-82.
- [4] Shijian L, Wim J, Van O. Surface Modification of Textile Tire Cords by Plasma Polymerization for Improvement of Rubber Adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(1): 394.
- [5] Tsimpris C W. Compounding with Para-aramid Fiber Engineered Elastomers[J]. Rubber World, 2001, 224(1): 35-40.
- [6] 张立群,任玉柱,冯予星,等. 氢化丁腈橡胶与对位芳纶纤维

复合材料及其制备方法[P]. 中国:CN 1715319,2006-01-04.

Individual Fibers[J]. Rubber World,1987,196(2):19-26.

[7] Foldi A P. Reinforcement of Rubber Compounds with Short,

收稿日期:2013-05-04

Influence of PPTA-pulp on Properties of NBR Compound

CHEN Xiang, XIAO Feng-liang, YUAN Wei-na

(Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510700, China)

Abstract: The influence of pre-treated PPTA-pulp on the properties of NBR compound was investigated. The results showed that, as the addition level of PPTA-pulp increased, the scorch time of NBR compound tended to shorten, the M_H increased gradually, the hardness and modulus at 50% elongation of the vulcanizates increased, the elongation at break decreased, the tear strength increased at first and then decreased, the oil resistance was improved, and the shear storage modulus increased. The thermal stability of the vulcanizates with PPTA-pulp was better than that without PPTA-pulp. The pre-treated PPTA-pulp was uniformly dispersed in NBR.

Key words: PPTA-pulp; NBR; oil resistance; physical property; thermal stability; dispersity

吉林石化开发成功汽车海绵条用乙丙橡胶

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2013年9月22日,中国石油吉林石化公司研究院200 t·a⁻¹乙丙橡胶中试现场传出捷报,汽车海绵条用乙丙橡胶成功实现72 h稳定生产,控制指标达到国内领先水平,标志着我国高端乙丙橡胶家族再添新成员。

“汽车海绵条用乙丙橡胶”项目紧紧围绕吉林石化发展战略和市场需求,突出吉林省汽车、化工两大支柱产业的联盟式发展,瞄准国内汽车市场快速发展的强大需求,开发出高门尼、易加工的乙丙橡胶新产品,为吉林石化乙丙橡胶的结构优化提供了技术支持,同时也为国内高档汽车密封材料国产化奠定了基础。

乙丙橡胶是乙烯和丙烯的共聚物,工艺路线长,控制要求高,特别是作为高门尼粘度的高端产品,其生产控制更为复杂。汽车海绵条用乙丙橡胶具有合成工艺简单、容易实现产业化等优点。将现有装置稍加改动,反应流程、工艺条件及后处理均不需改变,即可实现产业化,该项技术实用且风险小,产品门尼粘度[ML(1+4)100℃]为(90±5),可用于生产高档汽车的密封条。

目前,国内汽车海绵条用乙丙橡胶年需求量

为2万t,汽车海绵条用乙丙橡胶的开发成功将对进口产品实现替代。

(中国石油吉林石化公司研究院

张晓君 杨春雨)

一种彩色耐油氯磺化聚乙烯橡胶

中图分类号:TQ333.92 文献标志码:D

由天津鹏翎胶管股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102174231A,公开日期 2011-09-07)“一种彩色耐油氯磺化聚乙烯橡胶”,涉及的彩色耐油氯磺化聚乙烯橡胶配方为:氯磺化聚乙烯 100,轻质碳酸钙 50~100,白炭黑 20~80,氧化镁 5~15,硬脂酸 0.3~0.8,防老剂 A 0.5~2,流动助剂 FL 1~4,着色剂 3,邻苯二甲酸二辛脂 5~20,环氧树脂(环氧当量 184~194) 5~20,促进剂 DM 0.5~2.5,促进剂 DPTT 0.5~2.5,促进剂 HVA-2 0.5~2.5。该配方通过环氧树脂中的环氧基与氯磺化聚乙烯上的亚磺酰氯基反应进行交联,加工安全,且产品的物理性能以及耐水和耐化学药品等性能均有所提高,能解决长期接触介质油时出现的体积变化增大严重的问题。

(本刊编辑部 赵敏)