

天然橡胶/溴化丁基橡胶并用胶性能的研究

邢祥菊,李建芳,张艳芬,肖建斌*

(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:研究并用比对天然橡胶(NR)/溴化丁基橡胶(BIIR)并用胶硫化特性、物理性能、耐热空气老化和耐臭氧老化性能及不同温度下损耗因子($\tan\delta$)的影响。结果表明:NR并用BIIR后,胶料的硫化速度加快;随着BIIR用量的增大,NR/BIIIR并用胶的物理性能下降,耐热空气老化和耐臭氧老化性能提高;并用一定量BIIR能明显改善NR的耐屈挠性能;随着BIIR用量的增大,NR/BIIIR并用胶的 $\tan\delta$ 增大,其在较宽的温度范围内具有较大的损耗和较好的减震性能。

关键词:天然橡胶;溴化丁基橡胶;物理性能;耐老化性能;耐屈挠性能;损耗因子

中图分类号:TQ332.4;TQ333.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)03-0157-04

随着现代工业的飞速发展,振动和噪声已经成为各个领域的严重问题,因此减震材料受到越来越多的重视^[1]。

天然橡胶(NR)具有优异的弹性,强度高、加工性能好,综合性能优异,被广泛应用于减震制品中。NR属于不饱和和非极性橡胶,其分子链段中含有活性较高的双键,因此耐老化和耐天候性能较差^[2]。溴化丁基橡胶(BIIR)具有较高的物理强度、较好的减震性、低渗透性、耐老化及耐天候老化性能,但与NR相比,其弹性和加工性能差、硫化速度慢、粘性差,对常用配合剂溶解度低^[3-5]。本工作研究并用比对NR/BIIIR并用胶硫化特性、物理性能、耐热空气老化和耐臭氧老化性能及不同温度下损耗因子($\tan\delta$)的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SMR20,马来西亚产品;BIIR,牌号2235,美国埃克森美孚化工公司产品;炭黑N550,青岛赢创化学有限公司产品。

1.2 试验配方

NR母炼胶:NR 100,炭黑N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA 1,石蜡 1,

硫黄 2,促进剂M 1。

BIIR母炼胶:BIIR 100,炭黑N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂M 1,促进剂CZ 1。

1.3 设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS100T-FTMO-90型电加热平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器有限公司产品;AI-7000S型电子拉力机、OZ500型臭氧老化试验箱和GT-M2000-A型无转子硫化仪,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(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

NR或BIIR母炼胶:将生胶、小料、炭黑等依次加入密炼机(温度为50℃,转速为50 r·min⁻¹)中进行混炼,然后在开炼机上加入硫黄至混炼均匀。

NR/BIIIR并用胶:将NR和BIIR母炼胶按照不同比例在开炼机上混合均匀,停放备用。并用胶在硫化仪中测试硫化特性,硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为155℃×($t_{90}+5$ min)。

1.5 性能测试

热空气老化条件为100℃×24 h,臭氧老化

作者简介:邢祥菊(1987—),女,山东潍坊人,硕士,主要从事橡胶加工改性研究,现在潍坊亚星化学股份有限公司工作。

* 通信联系人

条件:温度 40 ℃,时间 3 h,臭氧体积分数 1×10^{-6} ,伸长率 20%。其他各项性能均按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

并用比对 NR/BIIR 并用胶硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 并用比对 NR/BIIR 并用胶
硫化特性(155 ℃)的影响

项 目	NR/BIIR 并用比				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.82	1.37	1.80	2.18	2.69
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.73	10.65	9.90	8.57	6.05
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.91	8.28	8.10	6.39	3.36
t_{s1}/min	1.23	1.10	1.20	1.15	2.18
t_{90}/min	6.38	4.20	4.73	7.93	10.40

从表 1 可以看出,随着 BIIR 用量的增大, NR/BIIR 并用胶的 M_H 和交联程度($M_H - M_L$)先增大后减小, M_L 逐渐增大, t_{s1} 和 t_{90} 呈先缩短后延长趋势。BIIR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 较长,这是因为 BIIR 中的双键含量小,硫化活性较低,同时交联程度也较低。

2.2 物理性能

并用比对 NR/BIIR 并用胶物理性能的影响如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出,与 BIIR 胶料相比, NR 胶料具有良好的物理性能。随着 BIIR 用量的增大, NR/BIIR 并用胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力先增大后减小,拉伸强度逐渐减小,拉断伸长率和撕裂强度先减小后增大。

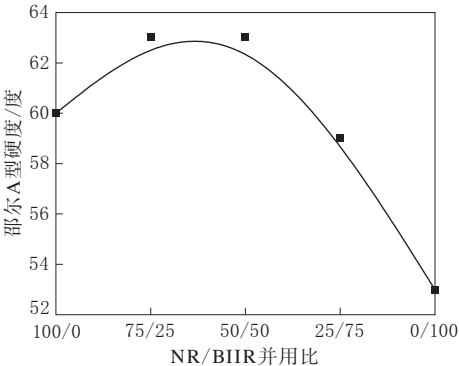


图 1 并用比对胶料邵尔 A 型硬度的影响

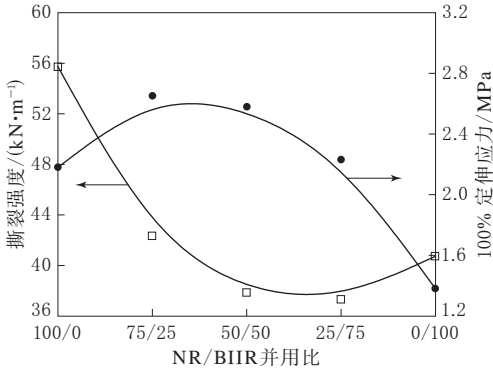


图 2 并用比对胶料撕裂强度和定伸应力的影响

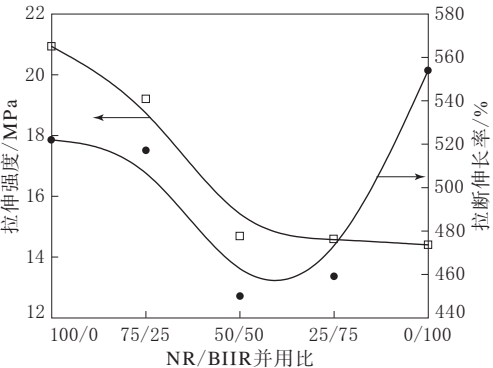


图 3 并用比对胶料拉伸强度和拉断伸长率的影响

2.3 耐老化性能

并用比对 NR/BIIR 并用胶耐热空气老化和耐臭氧老化性能的影响如图 4 和 5 所示。

从图 4 可以看出,热空气老化后, NR/BIIR 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率均呈减小趋势,而 100%定伸应力保持率较大。随着 BIIR 用量的增大,并用胶的拉断伸长率保持率逐渐增大, 100%定伸应力与老化前相近。这说明 BIIR 胶料的加入明显改善了 NR 胶料的耐热空气老化性能。

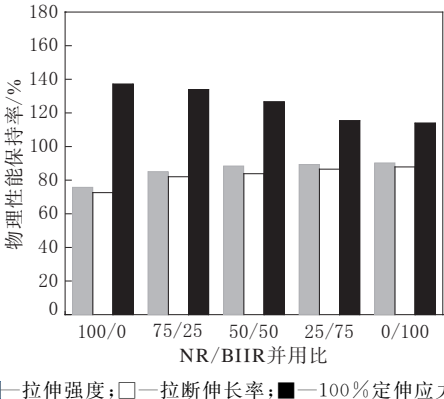


图 4 并用比对胶料耐热空气老化性能的影响

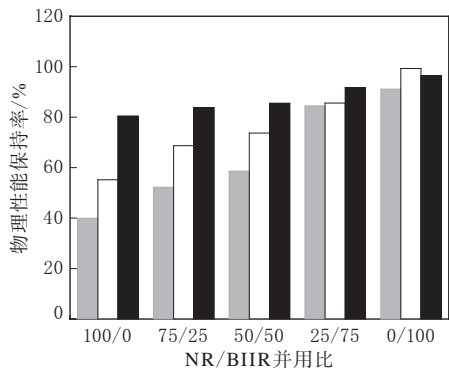


图 5 并用比对胶料耐臭氧老化性能的影响

从图 5 可以看出,臭氧老化后,NR 胶料的 100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率明显减小,BIIR 胶料则变化不大。随着 BIIR 用量的增大,NR/BIIR 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率保持率均逐渐增大,从而表明并用 BIIR 后能明显改善 NR 的耐臭氧老化性能。这是因为 BIIR 属于碳链饱和的非极性橡胶,且分子链上具有密集的侧甲基使其具有稳定性,从而具有良好的耐热空气老化和耐臭氧老化性能。

2.4 耐屈挠性能

NR/BIIR 并用胶不同屈挠次数的裂口等级如表 2 所示,预割裂口模式下 NR/BIIR 并用胶裂口增长趋势如图 6 所示。

表 2 NR/BIIR 并用胶不同屈挠次数的裂口等级

屈挠疲劳次数 $\times 10^{-4}$	NR/BIIR 并用比				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
7.5	4	1	0	5	0
8	4	2	0	6	0
8.5	5	2	1	6	0
9	6	3	1	6	0
10	6	3	2	6	0

从表 2 可以看出,无裂口屈挠疲劳试验中,NR 胶料出现裂口较 BIIR 胶料早,并用一定量的 BIIR 能改善 NR 的耐屈挠性能,当 BIIR 用量过大时,裂口出现加快。从图 6 可以看出,NR 胶料的裂口增长速率较 BIIR 胶料快,并用少量的 BIIR 后,NR 的裂口增长能力变化不大,当 BIIR 用量过大时,裂口增长速度加快。这说明 BIIR 具有较好的动态疲劳性能,并用少量的 BIIR 能改善 NR 的耐疲劳性能。

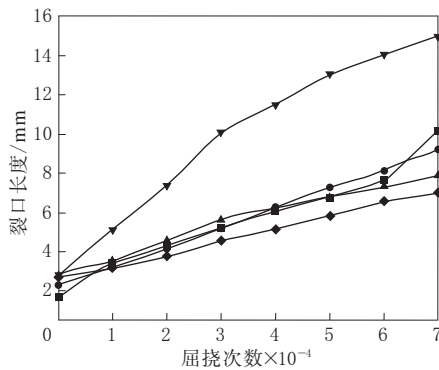


图 6 预割裂口模式下 NR/BIIR 并用胶裂口增长趋势

2.5 RPA 分析

橡胶材料的阻尼效应是由各种摩擦效应(即高聚物分子之间、高聚物分子与填料之间及填料之间的摩擦)引起的,其中高聚物分子之间的摩擦效应的贡献占主导地位^[6]。并用比对 NR/BIIR 并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图 7 所示。

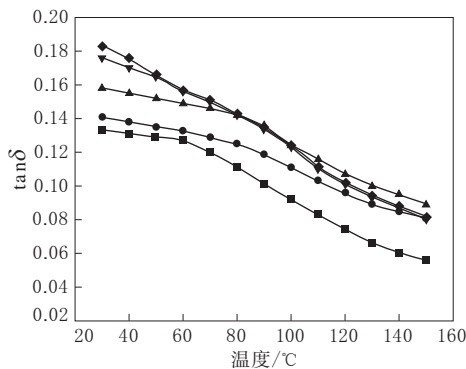
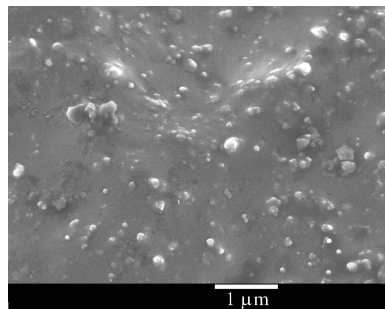


图 7 并用比对 NR/BIIR 并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

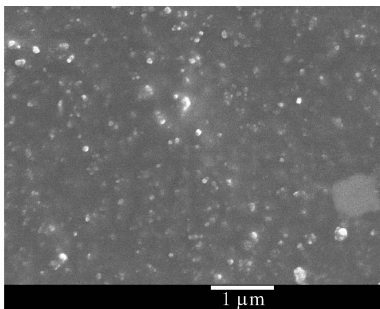
从图 7 可以看出:随着温度的升高,NR/BIIR 并用胶的 $\tan\delta$ 减小;在较宽温度范围内,随着 BIIR 用量的增大,NR/BIIR 并用胶的 $\tan\delta$ 逐渐增大,在较高温度下,并用少量的 BIIR 能明显增大 NR 胶料的 $\tan\delta$ 。这是因为 BIIR 中含有的密集侧甲基致使分子间内摩擦增大,内耗增加^[7]。

2.6 SEM 分析

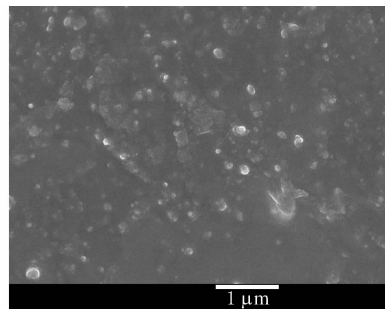
NR/BIIR 并用胶的 SEM 照片如图 8 所示。从图 8 可以看出,炭黑在 NR 中粒子尺寸分散不均匀,有轻微团聚现象;炭黑在 BIIR 中粒子分散均匀,粒子尺寸小。并用 BIIR 后,改善了炭黑在 NR 中的分散性,并用胶中炭黑的粒径减小。



(a)NR



(b)BIIR



(c)NR/BIIR(并用比为 50/50)

图8 NR/BIIR 并用胶的 SEM 照片(放大 2 万倍)

NR/BIIR 并用胶表面比较平整,无明显的分层现象,这说明并用胶具有很好的相容性。

整,无明显分层现象。

3 结论

(1)与 NR 相比,NR/BIIR 并用胶的硫化速度加快,随着 BIIR 用量的增大,并用胶的拉伸强度逐渐减小,邵尔 A 型硬度和定伸应力先增大后减小,拉断伸长率先减小后增大。

(2)并用 BIIR 能明显改善 NR 的耐热空气老化和耐臭氧老化性能。

(3)并用少量的 BIIR 能明显改善 NR 的耐屈挠性能。

(4)随着 BIIR 用量的增大,NR/BIIR 并用胶的 $\tan\delta$ 增大,减震性能提高。

(5)并用 BIIR 后,改善了炭黑在 NR 中的分散性,并用胶中炭黑的粒径减小,且表面比较平

参考文献:

- [1] 程青民,国芳,罗世凯.硅橡胶和丁基橡胶共混体系的阻尼特性研究[J].中国塑料,2009,23(9):36-39.
- [2] 赵艳芳,廖建和,廖双泉.天然橡胶共混改性的研究情况[J].特种橡胶制品,2006,27(1):55-62.
- [3] 李玉山.溴化丁基橡胶工艺的应用与前景[J].石油化工设计,2010,27(3):29-30.
- [4] 崔小明.溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J].世界橡胶工业,2010,37(6):30-38.
- [5] 孙工,何威.改性丁基橡胶[J].橡胶科技市场,2009(19):19-22.
- [6] 孙志勇,马卫东,张鲲鹏,等.氯化丁基橡胶阻尼材料动态力学性能的影响因素研究[J].世界橡胶工业,2009,36(1):18-20.
- [7] 何显儒,张俊,黄光速,等.丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J].合成橡胶工业,2003,26(3):181-184.

收稿日期:2013-09-24

Study on Properties of NR/BIIR Blend

XING Xiang-ju, LI Jian-fang, ZHANG Yan-fen, XIAO Jian-bin

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

Abstract: The effect of blending ratio on the curing behavior, physical properties, hot air aging resistance, ozone aging resistance and change of loss factor($\tan\delta$) at different temperature of NR/BIIR blend was investigated. The results showed that, the curing speed of NR compound increased after blending with BIIR. As the content of BIIR increased, the physical properties of NR/BIIR blends reduced, and the hot air aging resistance and ozone aging resistance improved. The flexing resistance of NR was significantly improved after blending with a certain content of BIIR. As the content of BIIR increased, the $\tan\delta$ of NR/BIIR blend increased, and NR/BIIR blend possessed greater loss and better damping characteristics in a wide temperature range.

Key words: NR; BIIR; physical property; aging resistance; flexing resistance; loss factor