

厂有限公司产品;XLB-350×350型平板硫化机,东方机械有限公司产品;CMT4104型微控电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;F/GW-800L型高温老化试验箱,上海奉实试验有限公司产品;MultiMode8型原子力显微镜(AFM),布鲁克(北京)科技有限公司产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;GDP100型气密性检测仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;GT-7017-MO3型臭氧老化仪,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,加料顺序为:生胶→改性沥青CJ-100、氧化锌、氧化镁、硬脂酸和防老剂→炭黑→DOP和芳烃油。二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶在开炼机上包辊,加入硫黄和促进剂,打卷两次,打三角包3次,下片。将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为151℃/15 MPa×30 min。

1.5 分析测试

1.5.1 AFM分析

为清晰观察胶料的结晶形态,采用未添加炭黑的硫化胶制备试样。试样在低温下切片抛光,用AFM在定量纳米力学测量(QNM)模式下观察模量图。

1.5.2 SEM分析

采用未添加炭黑的硫化胶制备试样。试样在低温下切片抛光,用SEM观察背散射图像(BSE),放大倍数为3 000。

1.5.3 物理性能

拉伸性能按照ASTM D 412—2002进行测试,试样为哑铃形硫化胶片(宽度为6 mm),拉伸速率为500 mm·min⁻¹。其他性能按照相应ASTM标准进行测试。

1.5.4 气密性

试样为圆形薄片(半径为80 mm,厚度为1 mm)。测试条件为:氮气气氛,压力 0.57 MPa,温度 40℃。

1.5.5 耐屈挠性能

耐屈挠性能按照GB/T 13934—2006进行测试。试样为具有模压沟槽、断面为半圆形的硫化胶片,沟槽垂直于压延方向。

1.5.6 耐臭氧性能

耐臭氧性能按照GB/T 7762—2014进行测试。试样为长条形硫化胶片[宽度不小于10 mm,厚度为(2±0.2) mm]。试样夹持后露出长度不小于40 mm。测试条件为:臭氧体积分数 1×10⁻⁴,相对湿度 50%,伸长率 (50±2)%,温度 55℃,老化时间 48 h。

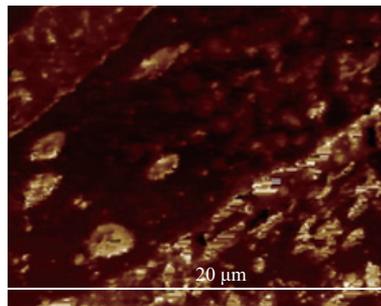
2 结果与讨论

2.1 微观结构

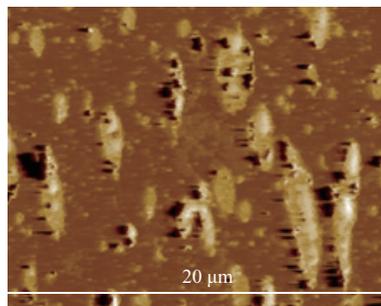
BIIR/NBR并用胶的微观结构见图1和2。

在AFM的QNM模式下,亮的区域表示高模量相,暗的区域表示低模量相。NBR的模量高于BIIR,图1中亮的区域为NBR相,暗的区域为BIIR相。BSE为灰度图像,主要反映试样表面元素分布情况,区域越亮,原子序数越大,图2中NBR为分散相,BIIR为连续相。

从图1(a)和图2(a)可以看出,对于1[#]配方胶料,NBR在BIIR中呈长带型分散,长度大于20 μm,较大的宽度大于10 μm。分析认为,NBR在BIIR中的分散尺寸大且不均匀,说明BIIR与NBR的相容性较差。



(a) 1[#]配方胶料



(b) 2[#]配方胶料

图1 AFM模量图

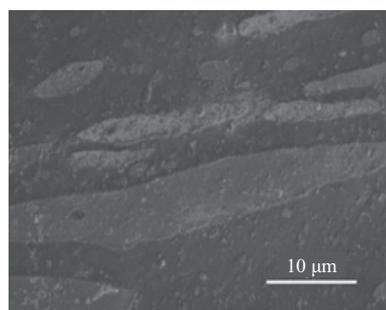
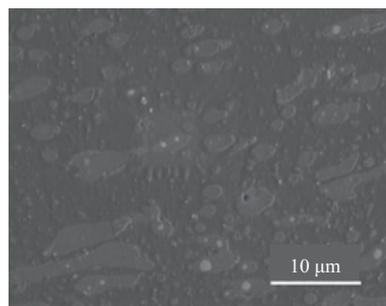
(a) 1[#]配方胶料(b) 2[#]配方胶料

图2 SEM-BSE

从图1(b)和图2(b)可以看出,对于2[#]配方胶料,NBR在BIIR中的分散尺寸小于5 μm,宽度小于1 μm。分析认为,添加改性沥青CJ-100后,NBR分散尺寸明显减小且均匀,因此改性沥青CJ-100可作为BIIR与NBR的良好相容剂。

2.2 混炼胶性能

BIIR/NBR并用胶的硫化特性和门尼粘度见表1。

表1 BIIR/NBR并用胶的硫化特性和门尼粘度

项 目	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
硫化仪数据(151℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	12.26	10.66	8.62	8.63	9.50
$F_{max}/(dN \cdot m)$	28.08	24.42	19.26	19.53	21.89
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	15.82	13.76	10.64	10.90	12.39
t_{10}/min	2.2	2.8	3.4	3.5	3.0
t_{90}/min	16.6	14.7	16.1	16.0	15.8
$t_{90}-t_{10}/min$	14.4	11.9	12.7	12.5	12.8
门尼粘度[ML(1+4)					
100℃]	64	58	47	50	55

从表1可以看出:与采用全BIIR的1[#]配方胶料相比,采用BIIR/NBR并用胶的4[#]—7[#]配方胶料的 F_L 、 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 较低,交联密度较小; t_{10} 较长, t_{90} 和 $t_{90}-t_{10}$ 较短,硫化速率较大;门尼粘度较低,加工性能较好。

从表1还可以看出:在BIIR/NBR并用胶中,与不添加改性沥青CJ-100的4[#]配方胶料相比,添加改性沥青CJ-100的5[#]—7[#]配方胶料 F_{max} 、 $F_{max}-F_L$ 和门尼粘度较小,加工性能较好; t_{90} 和 $t_{90}-t_{10}$ 较长,硫化速率较小;随着BIIR/NBR并用比增大和改性沥青CJ-100用量减小,BIIR/NBR并用胶的 $F_{max}-F_L$ 和门尼粘度逐渐提高,硫化速率相差不大。

2.3 物理性能和气密性

BIIR/NBR并用胶的物理性能和气密性见表2。

表2 BIIR/NBR并用胶的物理性能和气密性

项 目	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	55	55	52	51	51
100%定伸应力/MPa	1.6	2.1	1.5	1.6	1.5
300%定伸应力/MPa	5.1	6.1	3.8	3.9	4.0
拉伸强度/MPa	10.5	8.4	6.6	6.8	7.4
拉断伸长率/%	694	444	648	611	616
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	39	34	35	38
透气系数×10 ¹⁷ /(m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	0.60	0.71	0.75	0.73	0.64
100℃×48h老化后					
邵尔A型硬度/度	61	60	54	55	54
100%定伸应力/MPa	2.0	2.8	1.7	1.8	2.1
300%定伸应力/MPa	6.2	7.2	4.1	4.4	4.8
拉伸强度/MPa	10.0	8.3	6.7	6.6	7.5
拉断伸长率/%	626	386	552	542	551
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	39	36	35	38

从表2可以看出:与3[#]配方胶料相比,4[#]—7[#]配方胶料老化前后的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和气密性均降低;在BIIR/NBR并用胶中,4[#]配方胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最高,5[#]—7[#]配方胶料的拉断伸长率较高;随着改性沥青CJ-100用量减小,胶料气密性提高。

气密性是气密层最重要的性能,BIIR和NBR的气密性都较好,但NBR3365的气密性小于BIIR2030,并用NBR3365使BIIR2030的气密性降低,小分子改性沥青CJ-100用量过大也会使胶料气密性降低。总的来看,7[#]配方胶料气密性较好,与全BIIR胶料气密性基本相当。

2.4 耐屈挠性能

BIIR/NBR并用胶的耐屈挠性能见表3。

从表3可以看出:3[#]配方胶料耐屈挠性能最好,4[#]配方胶料出现裂纹最早且裂纹扩展最快,耐屈挠性能最差,这是由于NBR在BIIR中的分散尺寸大且不均匀;与4[#]配方胶料相比,5[#]—7[#]配方胶料出

表3 BIIR/NBR并用胶的屈挠次数 $\times 10^4$

裂口等级	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
1级	76.5	—	18.0	37.5	42.5
2级	92.1	—	20.9	42.5	53.2
3级	102.4	—	25.4	50.8	62.7
4级	106.5	—	29.2	56.6	69.4
5级	108.9	—	38.6	59.5	74.5
6级	111.0	2.0	47.9	61.8	79.6

现1级裂口较晚且裂纹增长速度较慢,耐屈挠性能明显提高;随着BIIR/NBR并用比增大和改性沥青CJ-100用量减小,胶料出现1级裂口和达到6级裂口的屈挠次数逐渐增多,耐疲劳性能提高,其中7[#]配方胶料的耐屈挠性能最好。

2.5 耐臭氧性能

BIIR/NBR并用胶的耐臭氧性能见表4。

表4 BIIR/NBR并用胶的耐臭氧性能

项目	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
出现龟裂时					
间/min	1 329	95	190	190	190
断裂时间/h	48 ⁽¹⁾	6.7	48 ⁽¹⁾	48 ⁽¹⁾	48 ⁽¹⁾

注:1)未断裂。

从表4可以看出:与3[#]配方胶料相比,4[#]—7[#]配方胶料的耐臭氧性能降低;与4[#]配方胶料相比,5[#]—7[#]配方胶料的耐臭氧性能提高。

分析认为,与NBR相比,BIIR的双键含量较少,耐臭氧性能较好。在50%伸长率下,橡胶分子链处于拉伸状态,内部应力大,易受臭氧破坏造成分子链断裂。当BIIR和NBR的相容性不好时,BIIR/NBR并用胶出现龟裂和断裂的时间较早。加入改性沥青CJ-100后,BIIR和NBR的相容性得到改善,耐臭氧性能大幅提高,出现龟裂和断裂的

时间较晚。

3 结论

(1)添加改性沥青CJ-100后,BIIR和NBR的相容性得到改善,NBR在BIIR中的分散尺寸小而均匀。

(2)与全BIIR胶料相比,BIIR/NBR并用胶的物理性能和气密性降低。

(3)添加改性沥青CJ-100后,BIIR/NBR并用胶的加工性能改善,拉伸伸长率、气密性、耐屈挠和耐臭氧性能提高。

(4)添加5份改性沥青CJ-100的BIIR/NBR(并用比为80/20)并用胶的物理性能、气密性、耐屈挠和耐臭氧性能较好,气密性接近全BIIR胶料,有望用于全钢载重子午线轮胎气密层。

参考文献:

- [1] 刘建伟,李辉,孙常胜.丁腈橡胶产品的评述[J].石油化工技术经济,2000,16(3):56-58.
- [2] 钱寒东.溴化丁基橡胶性能研究[J].世界橡胶工业,2004,31(12):6-11.
- [3] 刘磊,杨艳平,刘豫皖,等.溴化丁基母胶在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J].轮胎工业,2014,34(8):488-490.
- [4] Mounir A, Darwish N A, Shehata A. Effect of Maleic Anhydride and Liquid Natural Rubber as Compatibilizers on the Mechanical Properties and Impact Resistance of the NR-NBR Blend[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 15(4):209-213.
- [5] 王小萍,贾德民,张安强,等.酚醛树脂改性NR/NBR共混物[J].合成橡胶工业,2000,23(5):317-318.
- [6] 王清才,周志峰,赵天琪,等.聚酰胺/溴化丁基橡胶动态硫化热塑性弹性体研究进展[J].橡胶工业,2017,64(4):249-252.
- [7] 袁亚东,黄义钢,高绪风,等.国产溴化丁基橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用[J].轮胎工业,2016,36(11):658-660.

收稿日期:2018-02-16

Study on Microstructure and Propertyies of BIIR/NBR Blend

JI Linghui¹, LI Jingchao¹, JIN Zhenhuan², LI Yusheng¹, LU Yonglai¹, ZHANG Liqun¹

(1. Beijing university of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018)

Abstract: The microstructure and properties of brominated butyl rubber (BIIR)/nitrile butadiene rubber (NBR) blend were investigated by using modified asphalt as a compatibilizer. The results showed that, compared with the BIIR/NBR blend without modified asphalt CJ-100, the BIIR/NBR blends with modified asphalt had better compatibility, processability, air tightness, flexing resistance and ozone resistance. The physical properties, air tightness, flexing resistance and ozone resistance of the BIIR/NBR blend (blending ratio was 80/20) with 5 phr modified asphalt CJ-100 were preferable, the air tightness was similar to that of all BIIR vulcanizate, which was expected to apply to inner liner of all-steel truck and bus radial tire.

Key words: BIIR; NBR; blend; microstructure; modified asphalt; compatibilizer; air tightness