

混炼工艺对丁腈橡胶性能的影响

解希铭, 郑方远*

(中国石化北京化工研究院燕山分院/橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要:研究混炼工艺对丁腈橡胶性能的影响。结果表明:降低混炼初始温度,混炼能耗增大,混炼胶加工安全性提高;增大填充因数,混炼温度升高,混炼胶加工安全性降低,但生产单位质量混炼胶的能耗减小;缩短混炼时间,混炼胶门尼粘度显著增大,门尼松弛时间延长,填料分散性变差,混炼胶焦烧时间缩短,加工性能差;当填充因数为0.7时,填料分散均匀,混炼效果较好,混炼胶门尼粘度较小;低温混炼工艺有利于提高硫化胶拉伸伸长率,混炼工艺对硫化胶硬度、拉伸强度、回弹值和压缩永久变形影响不明显。

关键词:丁腈橡胶;低温混炼;工艺参数;填充因数;混炼能耗;加工性能;物理性能

中图分类号:TQ333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)07-0534-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0534



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁腈橡胶(NBR)是由丁二烯和丙烯腈经乳液聚合反应制得的无规共聚物。分子链中的丙烯腈结构单元使NBR具有良好的耐油性能、耐热性能、气密性能和粘合性能等^[1-3],因此NBR被广泛应用于耐油胶管、密封材料、发泡材料等领域。

混炼是将各种物料均匀分散在橡胶基体中,在混炼过程中不仅存在物料分散的物理作用,也存在橡胶基体与配合剂体系相互作用的化学反应。混炼是橡胶加工过程中的重要工序,混炼效果直接影响橡胶制品的性能,因此混炼工艺对胶料性能的影响受到业界的广泛关注^[4-7]。NBR分子结构具有强极性,NBR混炼时生热大,与配合剂的润湿性不佳,填料分散困难,在填料大量填充时易发生焦烧现象,混炼工艺性能较差,因此研究NBR的混炼工艺对指导其合理加工具有重要意义。

本工作从工艺参数和填充因数2个角度研究混炼工艺对NBR加工性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号2665,中国石化-西布尔合成橡胶有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;无机填料A,江苏鑫源矿业有限公司产品;

氧化锌、硬脂酸和增塑剂DOP(分析纯),防老剂RD和MB、促进剂TMTD和硫黄(工业级),市售品。

1.2 配方

选用更贴近实际生产的高填料填充量配方,含胶率为45%。

配方:NBR 100,炭黑N550 80,无机填料A 12,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂DOP 18,防老剂RD 2,防老剂MB 1,促进剂TMTD 2,促进剂CZ 1,硫黄 0.5。

1.3 试样制备

混炼工艺参数包括混炼温度、混炼时间及分段混炼等,填充因数考察范围为0.55~0.85。

胶料分两段在BR1600型密炼机(美国法雷尔公司产品)中混炼。一段混炼加入生胶、炭黑、氧化锌及硬脂酸,在开炼机上下片,胶片停放4 h。一段混炼工艺设计如下(1[#]—9[#]工艺对应1[#]—9[#]混炼胶和硫化胶)。

1[#]工艺:初始温度为60℃,密炼机转子转速为77 r·min⁻¹,混炼时间为6 min。

2[#]工艺:初始温度为40℃,密炼机转子转速为77 r·min⁻¹,混炼时间为6 min。

3[#]工艺:初始温度为60℃,密炼机转子转速为77 r·min⁻¹,混炼时间为4 min。

4[#]工艺:初始温度为60℃,密炼机转子转速为

作者简介:解希铭(1978—),男,黑龙江双城人,中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶技术开发工作。

*通信联系人(zhengfy.bjhy@sinopec.com)

77 r·min⁻¹,混炼3 min后提压砣,清扫进料口,压砣,继续混炼3 min。

5[#]工艺:初始温度为60℃,密炼机转子转速为77 r·min⁻¹,混炼3 min后提压砣,清扫进料口,加入硫黄,压砣,继续混炼3 min。

1[#]—5[#]工艺的填充因数均为0.70。

6[#]—9[#]工艺的填充因数分别为0.55,0.65,0.75和0.85,工艺参数与1[#]工艺相同。

二段混炼工艺为:加入一段混炼胶、促进剂和硫黄,在开炼机上下片,胶片停放16 h。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为185℃/15 MPa×150 s。

1.4 性能测试

(1)混炼能耗和排胶温度:采用美国法雷尔公司的BR1600密炼机上的监测系统测试。

(2)Payne效应分析:采用美国阿尔法科技有限公司的RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶分别进行应力松弛和应变扫描2种模式分析。

(3)硫化特性:采用高铁检测仪器(东莞)有限公司的GT-M2000A型无转子硫化仪,按照GB/T 16584—1996测试,测试温度为185℃。

(4)门尼粘度:采用日本岛津公司的SMV-300型门尼粘度仪,按照ASTM D 1646—2017测试。

(5)邵尔A型硬度:采用德国蒙泰克公司的HT 3000型硬度计,按照GB/T 531.1—2008测试。

(6)拉伸应力应变性能:采用日本岛津公司的AG-20KNG型电子拉力机,按照GB/T 528—2009测试。

(7)回弹值:采用德国Zwick公司的Roell 5109型回弹仪,按照GB/T 1681—2009测试。

(8)压缩永久变形:按照GB/T 7759.1—2015测试,采用A型试样,试验条件为100℃×70 h。

2 结果与讨论

2.1 混炼能耗和排胶温度

胶料混炼能耗和排胶温度如表1所示。

从表1可以看出:与参比工艺(1[#]工艺)相比,降低混炼初始温度(2[#]工艺)使一段混炼能耗增大,但可以降低胶料一段混炼排胶温度,提高混炼安全性;缩短混炼时间(3[#]工艺)可以显著降低一段混炼能耗,一段混炼温升差异不大;分段混炼(4[#]工

表1 胶料混炼能耗和排胶温度

工艺 编号	一段混炼			二段混炼	
	能耗/ MJ	单位质量能耗/ (MJ·kg ⁻¹)	排胶温 度/℃	能耗/ MJ	排胶温 度/℃
1 [#]	2.52	3.60	150	1.40	120
2 [#]	2.63	3.74	144	1.44	119
3 [#]	1.76	2.52	148	1.44	120
4 [#]	2.52	3.60	150	1.40	120
5 [#]	2.56	3.64	149	1.44	119
6 [#]	2.02	3.67	130	1.22	97
7 [#]	2.41	3.71	139	1.33	109
8 [#]	2.59	3.45	159	1.44	127
9 [#]	2.74	3.22	174	1.48	144

艺)不会对一段混炼能耗和混炼温升产生影响;一段混炼中加入硫黄(5[#]工艺)对一段混炼能耗和混炼温升影响不大;1[#]—5[#]工艺一段混炼胶在二段混炼过程中的能耗和混炼温升差异很小。

从表1还可以看出:随着填充因数的增大,一段混炼能耗和混炼温升明显提高,但生产单位质量混炼胶的能耗随填充因数增大呈总体降低趋势,而且增大填充因数有利于提高生产效率。随着填充因数增大,二段混炼排胶温度显著升高,对混炼安全性产生非常不利的影响。9[#]工艺由于二段混炼时温升过高,混炼胶出现明显的焦烧现象,导致无法进行性能测试。

2.2 门尼粘度和应力松弛时间

混炼胶门尼粘度和应力松弛时间见表2。

从表2可以看出:与1[#]混炼胶相比,2[#]和4[#]混炼胶门尼粘度和应力松弛时间差异不大,表明在一定范围内降低混炼温度和分段混炼对混炼效果影响较小;5[#]混炼胶门尼粘度增大,应力松弛时间延长,表明一段混炼中加入硫黄使混炼胶产生了轻度交联,从而对混炼胶加工性能产生了一定程度的影响;3[#]混炼胶门尼粘度显著增大,应力松

表2 混炼胶门尼粘度和应力松弛时间

混炼胶编号	门尼粘度[ML(1+4)100℃]	门尼松弛时间 ¹⁾ /s
1 [#]	62	12.37
2 [#]	62	15.90
3 [#]	71	71.59
4 [#]	63	14.20
5 [#]	66	25.36
6 [#]	63	21.21
7 [#]	62	16.53
8 [#]	71	48.01

注:1)应力降幅为96%。

弛时间大幅延长,加工性能降低,表明缩短混炼时间对混炼效果的影响最大。

从表2还可以看出,当混炼工艺参数相同,在填充因数为0.7时,混炼胶门尼粘度最小,门尼松弛时间最短,混炼效果最好,加工性能最佳。

2.3 Payne效应

混炼胶Payne效应是表征填料在橡胶基体中分散性的重要特性。

混炼胶储能模量(G')-应变关系曲线见图1。

从图1(a)可以看出,填充因数为0.7时,混炼胶Payne效应从强到弱的顺序为3[#],4[#],5[#],2[#],1[#],表明1[#]工艺最有利于填料的分散,2[#],4[#]和5[#]混炼胶中填料的分散效果略差于1[#]混炼胶,3[#]混炼胶中填料的分散性最差。

从图1(b)可以看出:在不同填充因数条件下,混炼胶Payne效应从强到弱的顺序为8[#],6[#],7[#],1[#];随着填充因数的增大,混炼胶Payne效应先减弱后

增强,当填充因数为0.7时填料在橡胶基体中的分散性最佳。

综上所述,从混炼工艺参数来看,缩短混炼时间会显著降低混炼胶加工性能,降低混炼温度和分段混炼等方式对混炼胶加工性能的影响较小;从填充因数来看,填充因数为0.7时混炼胶加工性能最好,减小或增大填充因数均对混炼效果不利,而增大填充因数比减小填充因数对混炼胶加工性能的影响更大。

2.4 硫化特性

混炼胶硫化特性如表3所示。

表3 混炼胶硫化特性

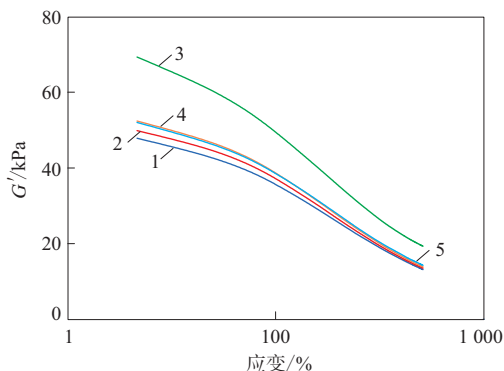
混炼胶编号	$F_L/(dN \cdot m)$	$F_{max}/(dN \cdot m)$	t_{s1}/min	t_{90}/min
1 [#]	1.93	20.27	0.41	1.00
2 [#]	2.06	20.40	0.40	0.98
3 [#]	3.01	21.23	0.32	0.88
4 [#]	2.16	20.81	0.42	0.99
5 [#]	2.29	20.82	0.38	0.96
6 [#]	2.06	21.17	0.44	1.07
7 [#]	1.97	20.71	0.43	1.02
8 [#]	2.51	21.70	0.42	0.98

从表3可以看出:1[#]混炼胶 F_L 最小,流动性最好;3[#]混炼胶 F_L 最大,流动性最差,焦烧时间最短,硫化速率最快,这可能是由于填料及硫黄等的分散性均不佳,炭黑聚集体较多,硫黄在混炼胶中局部密度较大;5[#]混炼胶焦烧时间相对较短,硫化速率略快于其他混炼胶(3[#]混炼胶除外),表明一段混炼中加入硫黄会对混炼胶的硫化特性产生一定影响;随着填充因数增大,焦烧时间和 t_{90} 缩短,这可能是因为在相同混炼工艺下,高填充因数导致混炼温度较高,热累积效应致使混炼胶硫化诱导期缩短。以上结果表明,混炼工艺的调整会对混炼胶流动性、焦烧安全性和硫化速率等产生影响,因此需要结合橡胶制品的硫化工艺特点选择适宜的混炼工艺。

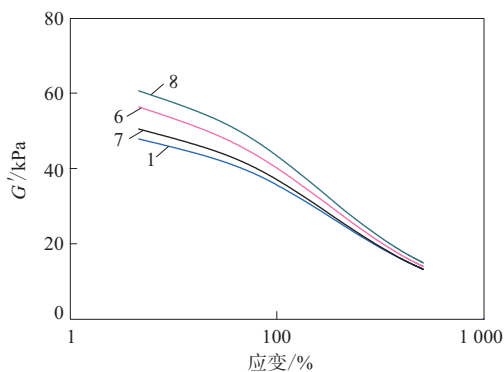
2.5 物理性能

硫化胶物理性能如表4所示。

从表4可以看出:各硫化胶硬度、拉伸强度、回弹值和压缩永久变形均处于相近水平,表明混炼工艺调整对这些性能的影响较小;3[#]硫化胶拉断伸长率较低,这可能是因为填料和硫黄分散不均,使硫化胶在拉伸条件下出现应力集中;随着填充因



(a) 填充因数为0.7



(b) 填充因数变化

混炼胶编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#];
5—5[#]; 6—6[#]; 7—7[#]; 8—8[#]。

图1 混炼胶 G' -应变关系曲线

表4 硫化胶物理性能

硫化胶 编号	邵尔A型 硬度/度	拉伸强 度/MPa	拉断伸 长率/%	回弹 值/%	压缩永久 变形/%
1 [#]	69	14.7	298	41.99	29.73
2 [#]	69	15.3	323	42.29	30.65
3 [#]	69	15.4	279	42.42	29.21
4 [#]	69	15.0	294	42.24	31.61
5 [#]	69	14.5	281	42.16	28.52
6 [#]	70	14.8	328	40.63	31.19
7 [#]	69	14.9	331	41.56	30.00
8 [#]	70	15.0	278	41.85	30.97

数增大,硫化胶拉断伸长率降低,这可能是因为
在高填充因数下,胶料在混炼过程中温度较高,促进
橡胶基体与炭黑发生化学作用,使橡胶分子运动
能力降低,2[#]硫化胶拉断伸长率较高也可证明此推
测的合理性。

3 结论

(1)降低混炼初始温度,混炼能耗增大,排胶
温度降低,混炼胶加工安全性提高;分段混炼和一
段混炼加硫黄对混炼能耗和混炼温度的影响不明
显;随着填充因数增大,混炼温度提高,混炼胶加工
安全性降低,但生产单位质量混炼胶的能耗减小。

(2)缩短混炼时间,混炼胶门尼粘度显著增
大,门尼松弛时间大幅延长,Payne效应增强,填料
分散性差,混炼胶流动性差,焦烧时间短,硫化速

率快,加工性能差;低温混炼和分段混炼对混炼胶
加工性能的影响较小;当填充因数为0.7时,Payne
效应较弱,填料分散性较好,混炼效果较佳,混炼
胶门尼粘度较小,门尼松弛时间较短,加工性能
较佳。

(3)低温混炼工艺有利于硫化胶获得较高的
拉断伸长率;混炼工艺对硫化胶硬度、拉伸强度、
回弹值和压缩永久变形的影响较小。

参考文献:

- [1] 陈昊诚,董瑞宝,王文玉,等. 丁腈橡胶序列结构对其硫化速率及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(7):9-12.
- [2] 陈国勇,王新国,景柏林. 丁腈橡胶的生产现状及研发方向[J]. 化工管理,2017(6):58.
- [3] 田秦,陈章全,王炜. 密炼机中胶料的混炼工艺与填充因数研究[J]. 橡胶工业,2019,66(9):691-695.
- [4] 吉欣宇,王茂英,刘震. 混炼工艺对炭黑/白炭黑补强天然橡胶/异戊橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能的影响[J]. 轮胎工业,2019,39(10):614-619.
- [5] 孙举涛,刘爱梅,赵树高. 混炼工艺对丁腈橡胶改性白炭黑填充溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2014,61(11):671-675.
- [6] 游海军,刘莉. 混炼初始温度对丁腈橡胶加工性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2016,37(2):63-65.
- [7] 王海燕,王宏. 混炼工艺对丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(2):128-133.

收稿日期:2020-02-26

Effect of Mixing Process on Properties of NBR

XIE Ximing, ZHENG Fangyuan

(Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC/National Engineer Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

Abstract: The effect of mixing process on the properties of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) was studied. The results showed that, if the initial mixing temperature was lowered, the mixing energy consumption increased, and the processing safety of mixing compound was improved. With the increase of the filling coefficient, the mixing temperature increased, the processing safety of mixing compound was reduced, but the energy consumption for producing unit mass mixing compound decreased. If the mixing time was shortened, the Mooney viscosity of mixing compound increased significantly, the Mooney relaxation time was prolonged, dispersion of the filler was poor, the scorch time of mixing compound was shortened, and the processing performance was poor. When the filling coefficient was 0.7, the fillers were evenly dispersed, the mixing effect was better, and the mixing compound had a lower Mooney viscosity. Low temperature mixing process had the benefit for increase of the elongation at break of vulcanizates, and the mixing process had no obvious influence on the hardness, tensile strength, resilience and compression set of vulcanizates.

Key words: NBR; low temperature mixing; process parameter; filling coefficient; mixing energy consumption; processability; physical property