

白炭黑与羧基丁腈橡胶的结合

尹小明, 陆 骥, 王迪珍

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 研究了混炼过程中羧基丁腈橡胶(XNBR)与白炭黑的化学结合对补强作用的影响。试验结果表明, 低温(70℃)下白炭黑填充XNBR胶料的流变曲线有3个转矩峰; 高温(150和170℃)混炼时白炭黑填充XNBR胶料的流变曲线比白炭黑填充NBR胶料多一个转矩峰。红外光谱分析表明, XNBR分子中的-COOH与白炭黑的-OH发生了酯化反应。填充沉淀法白炭黑的XNBR硫化胶的综合力学性能优于填充气相法白炭黑的硫化胶。

关键词: 白炭黑; 羧基丁腈橡胶; 化学结合

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.7 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)12-0728-03

白炭黑虽是常用的橡胶补强填料, 但表面能低而极性高, 因此白炭黑补强橡胶体系中存在弱的聚合物-填料作用和强的填料-填料作用^[1], 不加偶联剂时其在橡胶中难以浸润和分散, 混炼过程中粘度大, 且硫化胶硬度较高。

羧基丁腈橡胶(XNBR)是由丁二烯、丙烯腈和有机酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸等)三元共聚制得, 主链中100~200个碳原子上便有一个羧基, 使其硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、硬度、耐磨性、粘性、耐油性及抗臭氧老化性能得以改善, 因此XNBR是一种比NBR性能更优良的特种橡胶^[2]。

在填料补强橡胶时, 填料与橡胶的化学作用是十分重要的因素。XNBR分子中含-COOH, 白炭黑表面则富含-OH, 两者在加工过程中有可能发生醇酸缩合反应, 从而加强XNBR与白炭黑之间的化学结合, 提高硫化胶性能。本工作研究了混炼过程中XNBR与白炭黑的化学结合对补强作用的影响。

1 实验

1.1 原材料

XNBR, 牌号N3351, 德国拜耳公司产品; NBR, 牌号N1704, 兰州化学工业公司产品; 沉淀法白炭黑, 江西南昌南吉化学工业公司产品; 2[#]

气相法白炭黑, 永新-沈阳化工股份有限公司产品; 其它材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

采用4种胶料配方, 具体如下:

1[#]配方: NBR 100; 沉淀法白炭黑 40。

2[#]配方: XNBR 100; 沉淀法白炭黑 40。

3[#]配方: XNBR 100; 沉淀法白炭黑 40; 硬脂酸 1.5; 氧化锌 5; 硫黄 2; 促进剂 M 1.5。

4[#]配方: XNBR 100; 气相法白炭黑 40; 硬脂酸 1.5; 氧化锌 5; 硫黄 2; 促进剂 M 1.5。

1.3 试样制备

常温下生胶在开炼机上塑炼均匀后, 包辊, 依次加入配合剂混炼均匀, 薄通8次下片。

用LH-II型硫化仪测定3[#]和4[#]配方胶料的硫化特性, 试样用平板硫化机硫化, 硫化条件为160℃×*t*₉₀。

1.4 性能测试

(1)采用Brabender PLE-651流变仪测定1[#]和2[#]配方胶料的转矩-混炼时间关系曲线。

(2)准确称取0.3g试样置于不锈钢网笼(150目), 浸泡于50mL溶剂(丙酮)溶解至平衡, 室温真空干燥至质量恒定, 按下式计算结合胶质量分数:

$$\text{结合胶质量分数} = \frac{W_d - F}{R}$$

作者简介: 尹小明(1977-), 男, 江西奉新人, 华南理工大学在读硕士研究生。

式中 W_d ——干凝胶质量, g;

F ——凝胶中白炭黑的质量, g;

R ——原样中橡胶的质量, g.

(3) 红外光谱采用美国 NICOLET 公司生产的 170SX 型 FT-IR 分析仪测试.

(4) 硫化胶物理性能按相应的国家标准测试.

2 结果与讨论

2.1 加工温度对白炭黑补强 XNBR 胶料转矩的影响

图 1 所示为 70 °C 下填充白炭黑的 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线.

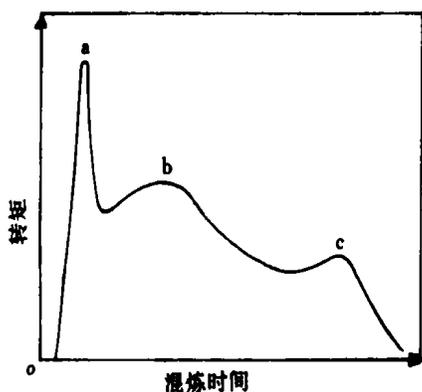


图 1 70 °C 下填充白炭黑的 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线

由图 1 可见, 70 °C 下填充白炭黑的 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线上出现了 3 个峰值。这是因为混炼开始时破坏橡胶和白炭黑颗粒的原来形状, 使之互相混合在一起, 需要消耗能量, 因此转矩-混炼时间关系曲线迅速上升, 逐渐达到最大值(a), 然后下降; 当下降至最低点时, 即表示橡胶已将填料充分润湿, 接着包容在橡胶中的白炭黑附聚物进一步粉碎变细分散, 这时转矩增大, 曲线再一次达到峰值(b), 随后混炼只起均化和塑化作用, 转矩慢慢变小。对于一般生胶+白炭黑体系混炼不会出现 c 峰^[3], 此峰的出现可能是由于 XNBR 与白炭黑发生了化学反应所致。Mandal 等^[4]发现, 在 XNBR+氧化锌体系中损耗因子-温度关系曲线(DMA)上有两个温度转变峰, 加入白炭黑高温转变峰明显增强, 他们认为这是因为 XNBR 与白炭黑之间的反应所致。

图 2 和 3 所示分别为 150 和 170 °C 下填充白

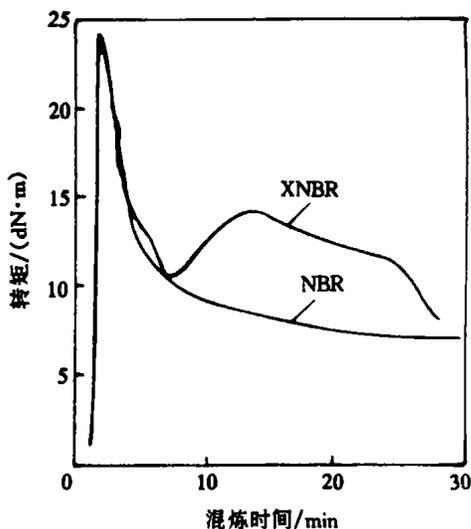


图 2 150 °C 下填充白炭黑的 NBR 和 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线

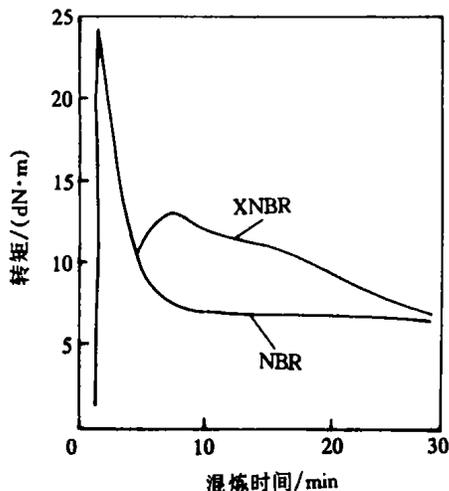


图 3 170 °C 下填充白炭黑的 NBR 和 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线

炭黑的 NBR 和 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线。

由图 2 和 3 可见, 相同温度下填充白炭黑的 XNBR 胶料的转矩-混炼时间关系曲线均比填充白炭黑的 NBR 胶料多一个峰, 这显然与较高温度引发了 XNBR 与白炭黑间的化学反应有关, 导致体系中凝胶的含量增大, 粘度上升。对比图 2 与图 3, 填充白炭黑的 XNBR 胶料在 170 °C 下的峰值比 150 °C 下的峰值先出现, 表明温度越高, 白炭黑表面分子的化学反应活性越大, 化学反应速率越高, 发生化学结合的时间越短。与图 1 相比, 由于图 2 和 3 的混炼温度较高, b 和 c 两峰合二

为一。

2.2 加工温度对白炭黑补强 XNBR 混炼胶结合胶质量分数的影响

表1示出了不同加工温度下填充白炭黑的NBR和XNBR混炼胶结合胶的质量分数。由表1可以看出,170℃下填充白炭黑的NBR和XNBR混炼胶结合胶的质量分数大于150℃下的混炼胶结合胶,表明温度上升,橡胶与填料间的结合增强。相同温度下,填充白炭黑的XNBR混炼胶结合胶质量分数大于填充白炭黑的NBR混炼胶结合胶,同样表明XNBR分子中存在的一COOH增强了高聚物与白炭黑间的相互作用。

表1 不同加工温度下填充白炭黑的NBR和XNBR混炼胶结合胶的质量分数

白炭黑补强胶种	混炼温度/℃	结合胶质量分数
NBR	150	0.120
NBR	170	0.160
XNBR	150	0.186
XNBR	170	0.326

2.3 红外光谱分析

图4所示为a,b,c和d试样的红外光谱。

由图4可见,a与c相比,a中波数为3376 cm⁻¹处表征O—H的伸缩峰比c强,c中波数为1724 cm⁻¹处的羧酸的C=O伸缩峰在a中偏移到1712 cm⁻¹处;b与a相比,b中波数为3376

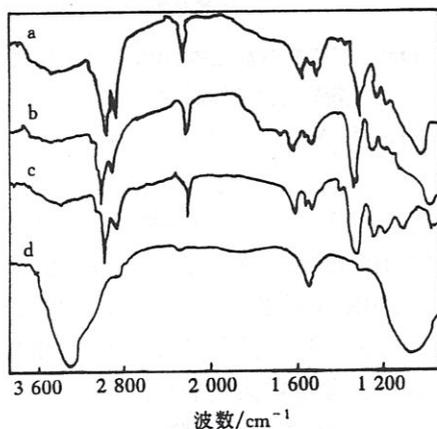
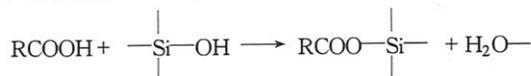


图4 填充白炭黑的XNBR胶料的红外光谱

a—室温下填充白炭黑的XNBR胶料;b—160℃下再混炼后填充白炭黑的XNBR胶料;c—纯XNBR胶料;d—沉淀法白炭黑

cm⁻¹处的O—H伸缩峰减弱,b中出现了波数为1738 cm⁻¹处的酯基C=O伸缩峰,a中波数为1712 cm⁻¹处表征羧酸中的C=O伸缩峰在b中偏移到1726 cm⁻¹处。

由此推出,160℃下XNBR分子的一COOH与白炭黑的一OH发生酯化反应,反应式如下:



2.4 不同硅醇基含量的白炭黑对XNBR硫化胶物理性能的影响

沉淀法和气相法白炭黑对XNBR硫化胶物理性能的影响见表2。由表2可以看出,填充硅醇基含量高的沉淀法白炭黑,XNBR硫化胶的100%和300%定伸应力、拉伸强度及撕裂强度均高于填充气相法白炭黑的硫化胶。

表2 沉淀法和气相法白炭黑对XNBR硫化胶物理性能的影响

项目	3#配方	4#配方
100%定伸应力/MPa	4.5	2.7
300%定伸应力/MPa	13.0	8.2
拉伸强度/MPa	19.0	17.5
扯断伸长率/%	420	550
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62.2	59.3

3 结论

(1)填充白炭黑的XNBR胶料在不同混炼温度下XNBR分子中的一COOH与白炭黑的一OH发生酯化反应。

(2)硅醇基含量高的沉淀法白炭黑在XNBR胶料中的补强作用优于气相法白炭黑。

参考文献:

- [1] 平田好显. 白炭黑填充的补强理论与应用[J]. 刘爱堂译. 橡胶参考资料, 1987, 16(4): 16-29.
- [2] Dobniker M, Tehovink. 橡胶与弹性体的相互作用对交联XNBR网络结构和物理性能的影响[J]. 杨维章译. 橡胶参考资料, 1998, 28(3): 53-58.
- [3] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1993. 203-205.
- [4] Mandal U K, Tripathy D K, De S K. Effect of silica filler on dynamic mechanical properties of ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(8): 1 185-1 191.

收稿日期: 2002-06-06