

不同支化程度丁腈橡胶性能的研究

郑方远,刘 苹,王雷雷,段海东

(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:通过对比结合丙烯腈含量和门尼粘度相近的3个牌号丁腈橡胶(NBR)的分子结构参数、加工性能和硫化胶性能,研究NBR支化程度对其性能的影响。结果表明:采用橡胶加工分析仪对生胶进行频率扫描、应变扫描、应力松弛3种方式分析得出了3种NBR的支化程度高低顺序;高支化程度NBR生胶和混炼胶的粘度对剪切速率敏感性强,混炼胶门尼粘度相对于生胶门尼粘度的增加值小,炭黑分散性高,硫化胶性能均一性好;低支化程度NBR生胶和混炼胶的粘度对温度敏感性强,硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率较高,压缩永久变形小。

关键词:丁腈橡胶;支化程度;分子结构参数;相对分子质量;结合丙烯腈含量;门尼粘度;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)01-0030-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0030



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,具有良好的耐油性、耐热性能、气密性、粘合性能和物理性能,广泛应用于耐油胶管、密封材料和发泡材料等^[1-3]。目前我国NBR年产能约为25万t,与国内NBR表观消费量基本持平,但是我国NBR自给率仅为65%,高端NBR依然依赖进口。因此,深入分析不同厂家NBR的品质差异,探索其结构与性能的关系,对提高国产NBR质量具有重要的意义^[4-6]。

本工作对国内外3个厂家的结合丙烯腈含量和门尼粘度相近的NBR进行剖析,研究NBR支化程度对其加工性能和应用性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

3个牌号NBR(记为NBR-A,B,C),国内外不同企业产品。工业用标准参比炭黑IRB8,美国大陆炭黑公司产品。氧化锌和硬脂酸,分析纯;硫磺和促进剂TBBS,工业级,市售品。

1.2 配方

采用ASTM D 3187—2006《橡胶的标准试验方法 NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)的评定》的推荐

配方:NBR 100,炭黑IRB8 40,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫磺 1.5,促进剂TBBS 0.7。

1.3 试样制备

按照ASTM D 3187—2006的推荐混炼工艺和硫化工艺制备混炼胶和硫化胶。

胶料混炼分两段在BR1600型密炼机(美国法雷尔公司产品)中进行。一段混炼工艺为:加入生胶、炭黑、氧化锌和硬脂酸,混炼均匀,在开炼机上下片,停放4 h。二段混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫磺和促进剂,混炼均匀,在开炼机上下片,停放16 h。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×40 min。

1.4 性能测试

(1)分子结构参数:采用瑞士Bruker公司的AVANCE400型核磁共振波谱仪在室温下进行测试,磁场强度为9.40 T,以氘代三氯甲烷(CDCl₃)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

(2)相对分子质量及其分布:采用凝胶渗透色谱仪进行测试,以四氢呋喃作流动相,流速为1.0 mL·min⁻¹,以聚苯乙烯为标准样品。

(3)橡胶加工分析仪分析:采用美国阿尔法科技有限公司的RPA2000橡胶加工分析仪对生胶分别进行频率扫描、应变扫描和应力松弛3种模式分析,以及分别对生胶和混炼胶进行粘度与剪切速

作者简介:郑方远(1988—),男,山东济南人,中国石化北京化工研究院燕山分院副研究员,博士,主要从事橡胶加工应用研究。

E-mail: zhengfy_bjhy@sinopec.com

率和温度2种关系的分析。

(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 D1646—2017《橡胶粘度、应力松弛和预硫化特性的标准试验方法(门尼粘度计)》进行测试。

(5) 炭黑分散性:采用美国阿尔法科技有限公司的disperGRADER aview型炭黑分散度仪测试。

(6) 物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;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进行测试;压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试,采用A型试样,测试条件为100 °C×24 h。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度及分子结构参数和相对分子质量

3种NBR生胶的门尼粘度及分子结构参数和相对分子质量见表1,其中 \bar{M}_n 为数均相对分子质量, \bar{M}_w 为重均相对分子质量, \bar{M}_w/\bar{M}_n 表征相对分子质量分布。

表1 3种NBR生胶的门尼粘度及分子结构参数和相对分子质量对比

项 目	NBR-A	NBR-B	NBR-C
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]			
出厂指标	55±5	56±3	60±3
实测值	57	56	59
结合丙烯腈质量分数 ¹⁾ ×10 ²			
出厂指标	33~35	35	33±2
实测值	34.9	35.3	35.5
1,2-丁二烯质量分数 ²⁾ ×10 ²	10.1	10.5	11.2
1,4-丁二烯质量分数 ³⁾ ×10 ²	89.9	89.5	88.8
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	25.82	23.62	25.69
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	8.91	7.38	6.95
\bar{M}_w/\bar{M}_n	2.90	3.20	3.70

注:1) 丙烯腈质量占丙烯腈和丁二烯总质量的比例;2) 1,2-丁二烯质量占丁二烯总质量的比例;3) 1,4-丁二烯质量占丁二烯总质量的比例。

从表1可以看出:3种NBR的结合丙烯腈含量和门尼粘度接近;从丁二烯结构来看,NBR-A,B,C的乙烯基含量依次增大,1,4-结构含量依次减小;NBR-A,B,C的 \bar{M}_n 依次减小, \bar{M}_w/\bar{M}_n 依次增大;3种NBR的相对分子质量及其分布与其门尼粘

度均没有直接的对应关系,这表明3种NBR的分子链支化程度可能存在较大差异。

3种NBR的分子结构、相对分子质量及其分布具有明显区别,表明各厂家的生产工艺各不相同,因此虽然在市场上NBR-A,B,C是结合丙烯腈含量和门尼粘度相近的产品,但其加工性能和应用性能可能呈现出不同特点。

2.2 支化程度

目前合成橡胶支化程度的表征方法较多,但并没有公认准确且高分辨率的定量分析手段。由于3种NBR的结合丙烯腈含量和门尼粘度相近,本工作采用橡胶加工分析仪的频率扫描、应变扫描和应力松弛3种模式测试生胶性能,以对比3种NBR的支化程度。

在频率扫描模式下,通常用低频与高频下损耗因子($\tan\delta$)的差值($\Delta\tan\delta$)来表征同类橡胶长链支化程度的高低, $\Delta\tan\delta$ 值越大,则橡胶分子线性程度越高; $\Delta\tan\delta$ 值越小,则橡胶长链支化程度越高。在应变扫描模式下,通常用高应变下的 $\tan\delta$ 值表征同类橡胶的长链支化程度的高低,高应变下的 $\tan\delta$ 值大,则橡胶分子线性程度高;反之,则橡胶长链支化程度高。

3种NBR生胶的 $\tan\delta$ -频率曲线和 $\tan\delta$ -应变曲线分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出,NBR-A,B,C的 $\Delta\tan\delta$ 值和高应变下的 $\tan\delta$ 值均依次减小,说明NBR-A,B,C的支化程度依次升高。

对于同类橡胶,在门尼粘度相近的情况下,应力松弛也可以表征橡胶支化程度的高低。橡胶

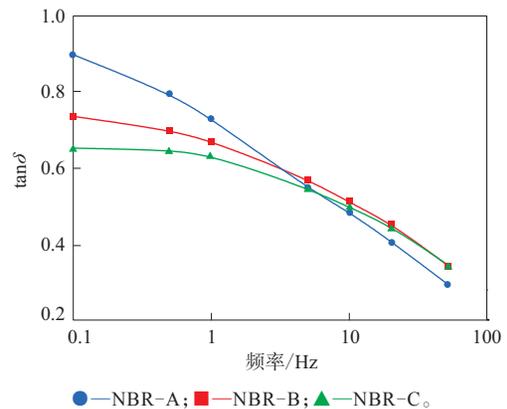


图1 3种NBR生胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

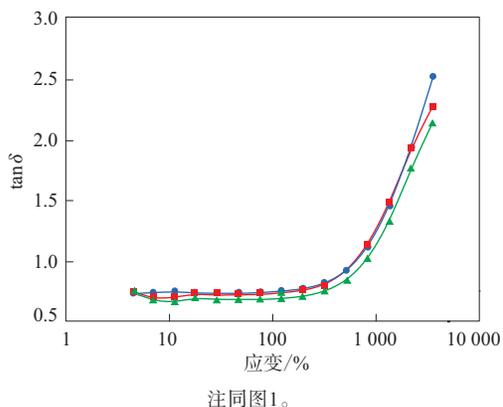


图2 3种NBR生胶的tan δ-应变曲线

支化程度高,则分子链缠结较多,应力松弛时间较长;反之,则应力松弛时间较短。3种NBR生胶的应力松弛时间如表2所示。

从表2可以看出,NBR-A,B,C的应力松弛时

表2 3种NBR生胶的应力松弛时间

应力降幅/%	NBR-A	NBR-B	NBR-C
80	0.43	0.47	0.59
90	1.66	2.15	2.87
98	26.92	32.28	42.01

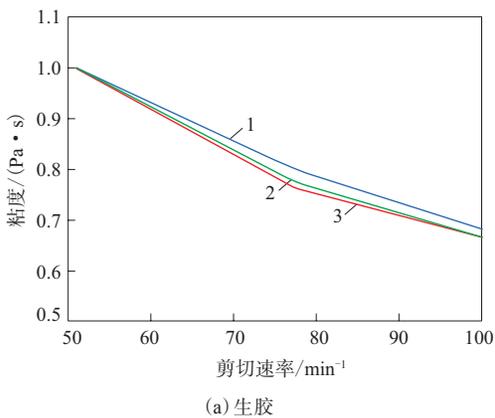
间依次延长,表明其支化程度依次升高,这与橡胶加工分析仪频率扫描和应变扫描得到的支化程度高低结果一致。

通过生胶频率扫描、应变扫描、应力松弛3种表征方法可以确定,3种NBR的支化程度按从低到高的顺序依次为NBR-A,NBR-B,NBR-C。

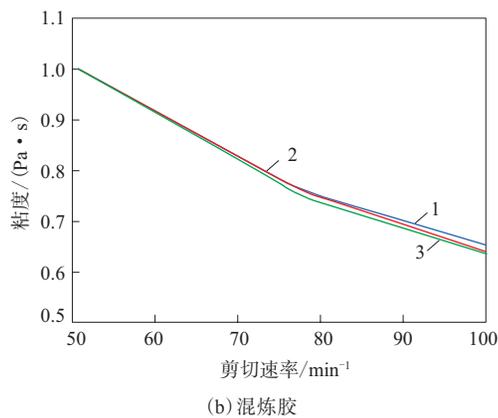
2.3 加工性能

通过橡胶加工分析仪分析得到3种NBR生胶及混炼胶的粘度与剪切速率和温度的关系曲线分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出:随着剪切速率的增大,



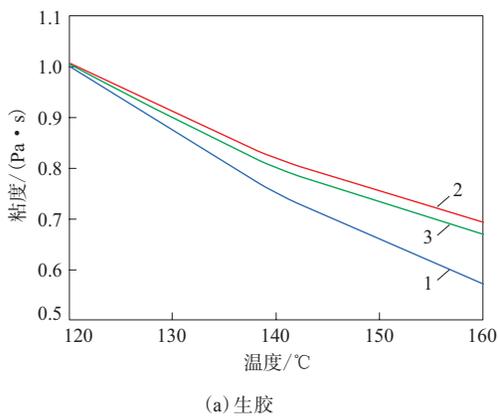
(a) 生胶



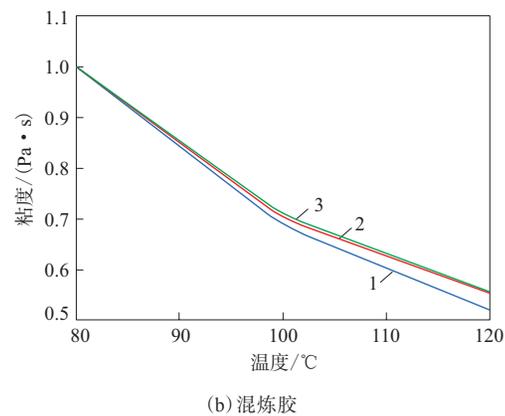
(b) 混炼胶

1—NBR-A; 2—NBR-B; 3—NBR-C。

图3 3种NBR生胶和混炼胶的粘度-剪切速率关系曲线



(a) 生胶



(b) 混炼胶

注同图3。

图4 3种NBR生胶和混炼胶的粘度-温度关系曲线

NBR-B和C生胶和混炼胶的粘度降低较快;随着温度的升高,NBR-A生胶和混炼胶的粘度降低较快。这表明当NBR结合丙烯腈含量和门尼粘度相近时,线性程度高的产品粘度对温度敏感性强,支化程度高的产品粘度对剪切速率敏感性强。该规律可以为针对不同支化程度NBR调整加工工艺参数和提高加工效率提供一定的指导。

为了进一步研究NBR分子结构与加工性能的关系,测试并对比3种NBR混炼胶的门尼粘度及炭黑分散性(如表3所示)。

表3 3种NBR混炼胶的门尼粘度和炭黑分散性

项 目	NBR-A	NBR-B	NBR-C
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	87	80	78
门尼粘度增加值 ¹⁾	30	24	19
炭黑分散性			
分布指数	95.9	97.1	98.6
分散度等级(Y)	8.8	9.4	9.8
聚集体平均尺寸/ μm	7.0	6.8	6.5

注:1)混炼胶门尼粘度与生胶门尼粘度实测值的差值。

从表3可以看出,NBR-A,B和C混炼胶的门尼粘度和门尼粘度增加值依次减小。这表明支化程度高的NBR门尼粘度增加值更小,可能是因为高支化程度NBR分子链中自由末端较多,分子局部运动能力较强,使分子链与炭黑的结合能力较差。在相同的配方和加工工艺条件下,当生胶的门尼粘度相近时,高支化程度NBR混炼胶的门尼粘度较小,加工性能更好,但同时可能导致混炼胶挺性和硫化胶物理性能降低。随着NBR支化程度的升高,炭黑在橡胶基体中的分散性逐渐提高。

2.4 物理性能

3种NBR硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,NBR-A,B,C硫化胶的硬度

表4 3种NBR硫化胶的物理性能

项 目	NBR-A	NBR-B	NBR-C
邵尔A型硬度/度	71	72	72
拉伸强度/MPa	30.0	29.0	26.5
拉伸强度标准偏差	2.26	1.84	1.51
拉伸伸长率/%	499	451	433
拉伸伸长率标准偏差	32.07	28.88	24.90
压缩永久变形/%	36.68	48.38	55.38

注:拉伸强度和拉伸伸长率测试2个样片,每个样片裁5个哑铃形试样,取每个样片的5个试样性能中值,再取两个中值的平均值;标准偏差用全部10个性能数据计算。

基本相当,拉伸强度和拉伸伸长率依次降低,压缩永久变形依次增大,表明NBR分子链支化程度的升高对硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和压缩永久变形均有不利影响。这是因为线性程度较高的NBR分子链规整性较好,分子链间相互缠结较少,拉伸情况下可以产生一定程度的结晶。3种NBR硫化胶的硬度几乎相当,这表明在相同配方和加工工艺条件下,NBR硫化胶的硬度由NBR结合丙烯腈含量决定,而几乎不受支化程度的影响。此外,NBR-A,B和C硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率的标准偏差值依次减小,表明在相同的配方和加工工艺条件下,高支化程度NBR硫化胶的性能均一性更好,这是因为高支化度NBR在加工过程中更有利于配合体系的分散。

3 结论

研究了结合丙烯腈含量和门尼粘度相近但支化程度不同的3个牌号NBR的分子结构参数、加工性能和硫化胶性能,得出以下结论。

(1)NBR-A,B,C的乙烯基含量依次升高,相对分子质量分布依次变宽。通过生胶频率扫描、应变扫描及应力松弛3种模式确定了3种NBR的支化程度按从低到高的顺序依次为NBR-A,B,C。

(2)在加工过程中,高支化程度NBR生胶及混炼胶的粘度对剪切速率敏感性强,高线性程度NBR生胶及混炼胶的粘度对温度敏感性强。

(3)随着NBR支化程度的升高,混炼胶门尼粘度相对于生胶门尼粘度的增加值减小,炭黑在橡胶基体中的分散性提高。

(4)随着NBR支化程度的升高,硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率降低,压缩永久变形增大,但性能均一性改善;硫化胶的硬度几乎不受NBR支化程度的影响。

参考文献:

- [1] 郑华,肖笋,李雪婷,等. 白炭黑对汽车用丁腈橡胶密封制品性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2015,36(2):40-45.
- [2] 游海军,刘莉. 不同炭黑种类对丁腈橡胶性能的影响[J]. 胶体与聚合物,2015,33(3):110-112.
- [3] 纪玲慧,李京超,金振涣,等. 溴化丁基橡胶/丁腈橡胶并用胶微观结构及性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(9):971-974.
- [4] 肖建斌,王琳,袁兆奎,等. 丁腈橡胶/三元乙丙橡胶共混胶的制备

与性能[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41 (6): 451-454.
 [5] 郑丛丛, 韩丙凯, 陶磊, 等. 发泡剂ACP对丁腈橡胶/聚氯乙烯发泡材料开孔性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (4): 227-230.

[6] 张喆, 武欣宇, 汪艳萍, 等. 液压油浸泡对丁腈橡胶动态性能和循环变形的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (2): 182-185.

收稿日期: 2019-08-16

Property of NBR with Different Branching Degree

ZHENG Fangyuan, LIU Ping, WANG Leilei, DUAN Haidong

(Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The influence of NBR branching degree on its properties was studied by comparing molecular structure parameter, processability and vulcanizate properties of three brands of nitrile-butadiene rubber (NBR) with similar bound acrylonitrile content and Mooney viscosity. The order of branching degree was obtained through the frequency scanning, strain scanning, and stress relaxation analysis. For raw rubber and mixing compound of NBR with higher branching degree, the viscosity was more sensitive to shear rate, the increase of Mooney viscosity of mixed compound relative to that of raw rubber was small, and the carbon black dispersion and the homogeneity of vulcanizate property were better. For raw rubber and mixing compound of NBR with low branching degree, the viscosity was more sensitive to temperature, the tensile strength and elongation at break were higher, and compression set of the vulcanizates was smaller.

Key words: NBR; branching degree; molecular structure parameter; relative molecular weight; bound acrylonitrile content; Mooney viscosity; processability; physical property

Tireco增加Milestar Patagonia轮胎系列规格
 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年11月5日报道如下。

Tireco公司为其Milestar Patagonia X/T Xtreme系列全地形轮胎增加了12种规格产品, 包括40×13.5R17LT高通过性轮胎。

Patagonia X/T是一款轻型载重轮胎, 其设计旨在提供M/T轮胎通常所具有的引人注目的外观和良好的越野性能, 且具有与全地形轮胎相关的平顺、安静的道路行驶特点。

Patagonia X/T轮胎(见图1)在坚固的胎面花纹块中心设有减压支承以增强轮胎的稳定性和操控性。所有规格产品均采用3层胎侧以提高强度和耐久性能, 采用含白炭黑的抗切割和抗崩花掉块胎面胶, 且胎面配以排泥石设计, 以应对最恶劣的越野条件。

此外, F负荷等级轮胎可以提供更高的负荷能力, 适用于现今的0.75和1 t载重汽车。Patagonia X/T系列轮胎采用变节距胎面花纹设计, 可实现安静的行驶, 而变深度的刀槽花纹则在轮胎的整个使用寿命期内提供性能一致性。



图1 Patagonia X/T轮胎

Patagonia X/T轮胎共有19种规格产品在2020年第1季度上市, 另有29种规格产品将在2020年年底上市。所有规格的Patagonia X/T轮胎具有14 mm (18/32英寸)的胎面花纹深度, 并享有64 374 km (40 000英里)的有限保修。

目前受欢迎的Patagonia X/T轮胎上市规格包括: LT285/70R17 E/10, 35×12.50R17LT D/8, 37×12.50R17LT D/8, LT305/55R20 F/12, 37×12.50R20LT F/12和40×13.5R17LT D/8。

(张 钊摘译 赵 敏校)