

XNBR 胶乳/明胶共混物的性能研究

滕谋勇^{1,2}, 黄明智¹, 黄雅钦¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252000)

摘要:研究明胶用量对羧基丁腈橡胶(XNBR)胶乳/明胶共混物物理性能的影响。结果表明,随着明胶用量的增大,共混物的拉伸强度和硬度增大,拉断伸长率和冲击强度减小。红外光谱分析认为,XNBR 胶乳与明胶的相容性较好是由于 XNBR 中的羧基与明胶中的氨基发生了反应或产生了相互作用。

关键词:羧基丁腈橡胶胶乳;明胶;冲击强度;红外光谱;相容性

中图分类号:TQ331.4⁺3;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)03-0143-03

明胶因来源广泛、价格低廉、可生物吸收且具有良好的吸放湿性能和抗静电性能而被视为一种很有前途的聚合物改性剂和结构材料^[1]。1952年美国阿姆斯特朗软木公司首先采用 NBR/明胶并用体系制造纺织胶辊,并获得专利。由于该体系具有优异的抗压缩变形、抗静电以及良好的吸放湿性能,因此在纺织胶辊制造中占有重要地位。但是,由于明胶与 NBR 的混炼工艺十分复杂,且费时、费力,分散不良,因此改进混炼工艺及采用改性明胶一直是纺织皮辊生产厂家所关注的课题。采用 NBR 胶乳与明胶水溶液共沉的方法可以明显改善明胶与 NBR 的混炼工艺,缩短混炼时间,提高胶料的弹性^[2,3];而采用丙三醇改性明胶,可以改善胶料的混炼工艺及性能^[4]。在这两种改性方法中,明胶仍以水溶液的形式加入胶料,且混炼过程比较麻烦。明胶作为结构材料主要应克服材料强度低、韧性差的缺点,通过增塑、交联、用球形填充物补强、纤维补强等改性方法,可使材料的物理性能得到改善^[5~7]。本工作研究了明胶用量对羧基丁腈橡胶(XNBR)胶乳/明胶共混物性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

XNBR 胶乳,丙烯酸质量分数 0.05,固形物

作者简介:滕谋勇(1966-),男,山东淄博人,聊城大学副教授,现在北京化工大学攻读博士学位,主要从事聚合物改性方面的研究工作。

质量分数 0.46,山东临淄浩德化工有限公司产品;明胶,市售品。

1.2 试验仪器与设备

XK-160 型双辊开炼机,上海第一橡胶机械厂产品;真空干燥箱,上海实验仪器厂产品;IDT-5-37 型热模压机,日本东测精密仪器株式会社产品;AG-5000A 型拉力机,日本岛津株式会社产品;6545 型冲击强度仪,意大利 CEAST 公司产品;Nicolet Magna-IR 750 型红外光谱仪,美国 NICOLET 公司产品。

1.3 试验配方和试样制备

试验基本配方为:XNBR 100,明胶 变量。

将质量分数 0.10 的明胶去离子水溶液和 XNBR 胶乳按照不同用量比混合,使其在 70 ℃ 下反应,反应产物进行干燥后,经双辊开炼机塑炼后压片,然后裁切成性能测试用标准试样。

红外光谱分析采用熔融压片法制样。

1.4 性能测试

共混物性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

2.1.1 拉伸性能

明胶用量对 XNBR 胶乳/明胶共混物拉伸强度的影响见图 1。

由图 1 可以看出,随着明胶用量的增大,共混物的拉伸强度不断增大。当明胶用量超过 80 份,共混物的拉伸强度较大。

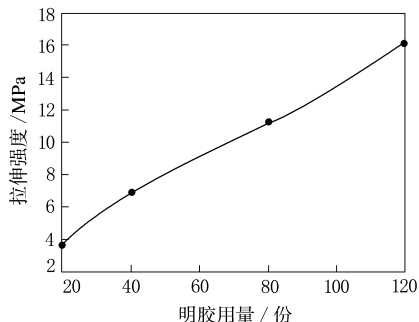


图1 明胶用量对共混物拉伸强度的影响

明胶用量对 XNBR 胶乳/明胶共混物拉伸伸长率的影响见图 2。

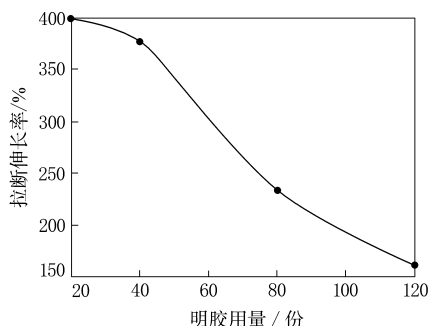


图2 明胶用量对共混物拉伸伸长率的影响

由图 2 可以看出,随着明胶用量的增大,共混物的拉伸伸长率减小。当明胶用量超过 80 份,共混物的拉伸伸长率较小。

由图 1 和 2 可以看出,当明胶用量小于 40 份时,共混物仍为弹性材料,表现为拉伸强度较小,拉伸伸长率较大;当明胶用量大于 80 份时,共混物成为一种拉伸强度较大、拉伸伸长率适中的材料。

2.1.2 冲击强度

当明胶用量分别为 40, 80 和 120 份时, XNBR 胶乳/明胶共混物的冲击强度分别为未破坏、49.66 和 21.65 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。可以看出,当明胶用量小于 40 份时,共混物具有很高的韧性,试样未破坏;随着明胶用量的增大,共混物的冲击强度减小。但当明胶用量为 120 份时,共混物的冲击强度仍较大。

2.1.3 硬度

明胶用量对 XNBR 胶乳/明胶共混物硬度的影响见表 1。

由表 1 可以看出,随着明胶用量的增大,共混

表 1 明胶用量对共混物硬度的影响

项 目	明胶用量/份				
	20	40	80	100	120
邵尔 A 型硬度	71	83			
邵尔 D 型硬度			49	53	60

物的硬度逐渐增大。当明胶用量小于 40 份时,共混物表现出橡胶柔软的性质;当明胶用量大于 80 份时,共混物具有较高的硬度。

2.2 红外光谱分析

通过对 XNBR 胶乳/明胶共混物的红外光谱分析可知,当明胶用量分别为 20, 40, 80 和 120 份时,共混物中氨基吸收峰的波数分别为 3 298.1, 3 300.1, 3 300.1 和 3 302.0 cm^{-1} , 均比纯明胶中的氨基吸收峰的波数 (3 325.1 cm^{-1}) 有所减小;共混物中氰基的峰位 (2 237.3 cm^{-1}) 同纯 XNBR;共混物中酰胺基第一吸收带的波数较纯明胶中的波数 (1 652.9 cm^{-1}) 有明显变化,如明胶用量为 120 份时,波数为 1 647.1 cm^{-1} ;共混物中酰胺基第二吸收带的波数 (1 541.1 cm^{-1}) 基本未发生变化。由此可以认为,由于 XNBR 中的羧基与明胶的氨基发生了反应或产生了相互作用,导致 XNBR 胶乳与明胶的相容性明显提高。

3 结论

(1)随着明胶用量的增大, XNBR 胶乳/明胶共混物的拉伸强度和硬度增大,而拉伸伸长率和冲击强度减小。

(2)明胶用量小于 40 份时, XNBR 胶乳/明胶共混物主要表现橡胶的性质;明胶用量大于 80 份时,共混物为一种刚韧平衡较好的材料。

(3)XNBR 胶乳与明胶相容性较好是由于二者发生了反应或分子间存在明显的相互作用。

参考文献:

- [1] Zhao W Y, Kloczkowski A, Mark J E, *et al.* Make tough plastic films from gelatin[J]. Chem. Tech., 1996, 26(2): 32-38.
- [2] 张殿荣, 李建军, 刘 鹏, 等. 用 NBR 胶乳改善 NBR/明胶纺织皮辊胶料的混炼工艺及性能[J]. 橡胶工业, 1998, 45(3): 166-169.
- [3] 李建军. 丁腈橡胶改性明胶用于纺织皮辊[J]. 兰化科技, 1995, 13(1): 7-9.
- [4] 张殿荣, 刘 鹏, 李建军, 等. 用明胶/丙三醇改善胶料混炼工艺及性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(4): 42-44.
- [5] Goswami T H, Maiti M M. Water swellability and tensile

- properties of plasticized cured gelatin-trimethylphenol blends[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71(11): 1 721-1 729.
- [6] Nicolais L, Mashelkar R A. The strength of polymeric composites containing spherical filler[J]. J. Appl. Polym. Sci.,

1976, 20(2): 561-563.

- [7] 万怡灶, 王玉林, 董向红, 等. 明胶材料的力学性能及断口特征[J]. 材料工程, 2000(2): 19-21.

收稿日期: 2003-09-04

2003 年全国橡标委通用物理试验方法 分技术委员会标准审查会在黄山召开

中图分类号: TQ330.7+3 文献标识码: D

2003 年度全国橡标委通用物理试验方法分技术委员会标准审查会于 2003 年 11 月 19~24 日在黄山市召开, 共有 35 个单位的 45 名代表参加了会议。

本次会议对《硫化橡胶工频介电常数和介质损耗角正切值的测定方法》等 7 项标准进行了审查。

(1)《硫化橡胶工频介电常数和介质损耗角正切值的测定方法》。该标准非等效采用 ASTM D 150—1998 对 GB/T 1693—1981 进行修订。增加了资料性附录 A 和 B; 试验结果的影响因素和真空电容和边缘校正的计算, 内容与 ASTM D 150—1998 相同。

(2)《硫化橡胶高频介电常数和介质损耗角正切值的测定方法》。该标准非等效采用 ASTM D 150—1998 对 GB/T 1694—1981 进行修订。在测试仪器部分增加了仪器的测量精度要求。

(3)《硫化橡胶工频击穿介电强度和耐电压的测定方法》。该标准非等效采用 ASTM D 149—1997a 对 GB/T 1695—1981 进行修订。增加了一种板状电极并要求试样厚度测量装置的结构与精度符合 GB/T 5723—1993 的规定, 测量结果精确至 0.01 mm。

(4)《硫化橡胶或热塑性橡胶——阿累尼乌斯图推算使用寿命和最高使用温度》。该标准等同采用 ISO 11346:1997 首次制定。它阐述了以阿累尼乌斯曲线估计硫化胶或热塑性橡胶的使用寿命和最高使用温度的原理和程序。该标准适用于橡胶的不同测试方法, 但在测试橡胶的应力或应变(蠕变、松弛等)时, 可能不容易将材料的物理(或粘弹性)变化与化学变

化分开。在此情形下, 阿累尼乌斯方程式不再是唯一适合的模式, Willams, Landel 和 Ferry 方程式可能更适合于表达材料的性能变化与时间的关系。

(5)《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》。该标准修改采用 ISO 2393:1994 对 GB/T 6038—1993 进行修订。该标准增加了炭黑调节、微型密炼机、圆环状标准硫化胶片制备等内容, 其技术内容与 ISO 2393:1994 完全相同。该标准为条款强制标准, 其中第 4, 5 和 8 章(除 8.2.1 条)以及第 6.1, 7.1 和 7.2 条为强制性执行, 其余为推荐性执行。

(6)《硫化橡胶短时间静压缩试验方法》。该标准修改采用 ISO 265—1977 对 GB/T 1684—1985 进行修订。主要修订内容包括: (a) 规定拉力机速度为 $(12 \pm 3) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (b) 规定计时器为秒表; (c) 增加了试样制备部分; (d) 规定压缩永久变形率可选择 10%, 20%, 25%, 30% 和 40%, 推荐选用 25%; (e) 将压缩永久变形的测量时间由 3 min 改为 $(60 \pm 10) \text{ s}$ 。

(7)《硫化橡胶高温拉伸强度和拉断伸长率的测定》。该标准非等效采用 ISO 37:1994 和 ISO 3383:1985 对 GB/T 6037—1985 进行修订。主要修订内容包括: (a) 哑铃状试样增加了 3 型试样, 环状试样增加了 B 型试样。 (b) 哑铃状试样的拉伸速度调整如下: 对于 1 和 2 型试样, 夹持器的拉伸速度为 $(500 \pm 50) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 对于 3 和 4 型试样, 拉伸速度为 $(200 \pm 20) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。 (c) 哑铃状试样的预热时间调整为 6~10 min。 (d) 要求高温控制箱应符合 GB/T 9868—1988 的要求。 (e) 将扯断伸长率改为拉断伸长率。

本次标准制(修)订人员的工作得到大家的一致认同, 各项标准送审稿均顺利通过。

(北京橡胶工业研究设计院 纪波供稿)