

原材料·配方

氯磺化聚乙烯橡胶对丁腈橡胶与三元乙丙橡胶的相容改性作用

刘金朋¹, 吴天昊¹, 宋传云¹, 张卓², 肖建斌²

(1. 中车青岛四方车辆研究所有限公司, 山东 青岛 266000; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:探讨氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、氯化聚乙烯橡胶和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物作为相容剂对丁腈橡胶(NBR)/三元乙丙橡胶(EPDM)并用胶的相容改性作用,并研究硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶性能的影响。结果表明:CSM作为相容剂能改善NBR与EPDM的相容性,提高NBR/EPDM并用胶的物理性能;随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶的物理性能提高;硫黄硫化体系与过氧化物硫化体系并用的NBR/EPDM/CSM并用胶的物理性能最佳;过氧化物硫化体系单用的NBR/EPDM/CSM并用胶的耐热老化性能最佳。

关键词:氯磺化聚乙烯橡胶;丁腈橡胶;三元乙丙橡胶;相容性;物理性能;动态力学性能;耐热老化性能

中图分类号:TQ333.4/.7/.92

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)03-0189-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.03.0189



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁腈橡胶(NBR)具有优异的耐油性能以及良好的粘合性能和气密性能等,广泛应用于耐油橡胶制品、垫圈、防尘罩、电线电缆等产品^[1-2]。三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐热老化性能,EPDM与NBR并用,并用胶的耐热老化性能较好^[3-4]。但是由于NBR与EPDM的极性相差较大,二者的相容性不好;另外由于它们的双键含量不同,导致在硫黄硫化体系下NBR的硫化速度快、EPDM的硫化速度慢,二者存在硫化速度不匹配的问题,NBR/EPDM并用胶容易出现相分离,其综合性能较差^[5-6]。

氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)主链为化学稳定的饱和烃,与EPDM可以缠结在一起;侧基是带有极性的氯原子,与NBR的相容也较好;高活性的氯磺酰基团能够为CSM硫化提供交联点^[7]。将CSM用于NBR/EPDM并用胶中,能起到相容改性作用,促进

并用胶共交联网络的形成,提高并用胶的性能^[8]。

本工作首先讨论CSM、氯化聚乙烯橡胶(CPE)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVM)作为相容剂对NBR/EPDM并用胶的相容改性作用,然后研究硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶硫化特性、物理性能和耐热老化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR(牌号4150),南帝化学工业股份有限公司产品;EPDM(牌号6590)和EVM(牌号700),德国朗盛集团产品;CSM(牌号40),江西虹润化工有限公司产品。

1.2 试验配方

(1)NBR/EPDM并用胶:NBR 70,EPDM 30,炭黑N550 60,氧化锌 3,硬脂酸 1,增塑剂

基金项目:国家重大技术装备攻关工程项目《系列化中国标准地铁列车研制及试验》

作者简介:刘金朋(1988—),男,山东潍坊人,中车青岛四方车辆研究所有限公司工程师,硕士,主要从事高性能减振材料和密封材料的研发工作。

E-mail:ljp0103840@126.com

引用本文:刘金朋,吴天昊,宋传云,等.氯磺化聚乙烯橡胶对丁腈橡胶与三元乙丙橡胶的相容改性作用[J].橡胶工业,2023,70(3):189-194.

Citation: LIU Jinpeng, WU Tianhao, SONG Chuanyun, et al. Modification of compatibility between NBR and EPDM by CSM[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(3): 189-194.

TP-95 10,相容剂(变品种) 10,硫黄 0.5,促进剂MBTS 1,促进剂DPTT 1。

(2) NBR/EPDM/CSM并用胶: NBR 70, EPDM 20, CSM 10, 炭黑N550 60, 氧化锌 3, 硬脂酸 1.5, 增塑剂TP-95 10, 防老剂RD 1.5, 防老剂MB 1, 均匀剂 2, 硫化体系组分及用量见表1。

表1 硫化体系各组分用量
Tab.1 Dosages of vulcanization system components

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
促进剂MBTS	1	1	1	1	1
促进剂DPTT	0.5	0.8	1.1	1.1	0
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0
硫化剂DCP	0	0	0	1	2
助交联剂ZDMA	0	0	0	2	2

1.3 主要设备和仪器

S(X)160A型两辊开炼机,上海轻工机械技术研究院产品;XSS-300型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000S型电子拉力机和GT-7017-M型老化箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-FTM0-90型平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;LX-A型硬度仪,上海六菱仪器厂产品;DG-25型压缩永久变形工装,上海德杰仪器设备有限公司产品;GT-7012-D型旋转辊筒磨损试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;DMA242型动态力学分析仪,德国耐驰公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

先将生胶加入密炼机中塑炼1 min,然后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂RD、防老剂MB、均匀剂和促进剂MBTS,混炼1 min,再加入炭黑N550、增塑剂TP-95混炼4 min,待密炼机转矩显示平稳后,在110℃时排胶;先将一段混炼胶在开炼机上返炼,再加入促进剂DPTT和硫黄,待胶料混炼均匀后打6次三角包,下片。

混炼胶停放12 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃×(t₉₀+2 min)。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性:按照GB/T 16584—1996进行

测试,硫化温度为170℃。

(2) 物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样;压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试;DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008进行测试。

(3) 动态力学性能:按照ASTM D 4065—2012进行测试,采用拉伸模式,频率为1 Hz,应变为0.25%,温度范围为-80~80℃。

(4) 断面形貌分析:按照JB/T 6842—1993进行分析。

(5) 耐热老化性能:按照GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为100℃×72 h。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对NBR/EPDM并用胶性能的影响

NBR与EPDM的极性相差大,二者并用时由于相容性不好导致并用胶易出现相分离现象,造成并用胶的性能不佳。本试验研究CSM、CPE和EVM作为相容剂对NBR/EPDM并用胶相容性的影响^[9-10]。

2.1.1 硫化特性

加入不同相容剂的NBR/EPDM并用胶的硫化曲线如图1所示。

从图1可以看出,加入相容剂CSM的NBR/EPDM并用胶的转矩比其他并用胶明显提高,硫化速度快,硫化平坦期长。这是因为CSM的主链是饱和烃,与EPDM的主链结构相似,能够与EPDM

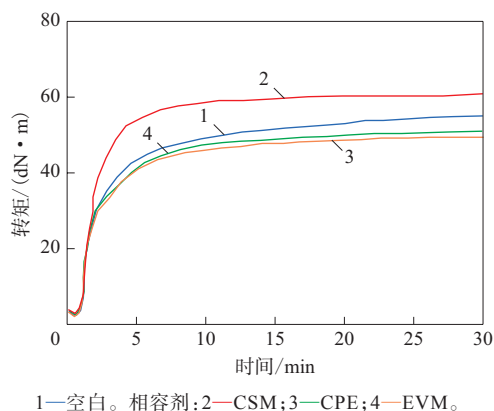


图1 NBR/EPDM并用胶的硫化曲线

Fig.1 Vulcanization curves of NBR/EPDM blends

缠结在一起,且CSM的极性与NBR相近,与NBR的相容性好,因此CSM提高了NBR与EPDM的相容性。硫化体系中的促进剂DPTT在硫化过程中能释放硫而供CSM硫化,其既可以作为促进剂也可以作为CSM的硫化剂^[11]。CSM的加入将NBR与EPDM键合在一起,改善了NBR与EPDM硫化不同步的现象,促进了NBR/EPDM并用胶中共交联网络的形成,使并用胶的交联密度增大,并用胶的硫化曲线呈现转矩大、硫化平坦期长的特点。

加入相容剂CPE和EVM的NBR/EPDM并用胶的转矩减小,硫化速度变化较小,相容剂CPE和EVM对NBR/EPDM并用胶的硫化特性影响不大。

2.1.2 物理性能

相容剂对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响如表2所示。

表2 NBR/EPDM并用胶的物理性能				
Tab. 2 Physical properties of NBR/EPDM blends				
项 目	空白	相容剂		
		CSM	CPE	EVM
邵尔A型硬度/度	74	77	74	73
100%定伸应力/MPa	6.1	7.2	5.1	4.6
拉伸强度/MPa	15.7	18.7	14.5	11.7
拉断伸长率/%	224	242	276	270
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	34	30	28

从表2可以看出,加入相容剂CSM的NBR/EPDM并用胶的物理性能明显提高。这是因为CSM的加入改善了NBR与EPDM的相容性以及二者硫化速度不匹配等问题,并用胶的交联程度增大,从而提高了并用胶的物理性能。加入相容剂CPE和EVM的NBR/EPDM并用胶的物理性能下降,这与并用胶硫化时转矩下降的结果一致。

2.1.3 动态力学性能

加入不同相容剂的NBR/EPDM并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图2所示。

将未加相容剂的空白NBR/EPDM并用胶和加入相容剂CSM,CPE,EVM的NBR/EPDM并用胶的最大阻尼峰温度差(ΔT)分别记为ΔT₁,ΔT₂,ΔT₃,ΔT₄。ΔT越大,并用胶的相容性越差^[12]。从图2可以看出:空白NBR/EPDM并用胶存在明显的两个阻尼峰,ΔT₁为42.3℃,NBR与EPDM的相容性不好;加入相容剂CSM的NBR/EPDM并用胶的阻尼峰趋于平缓,ΔT₂减小至41.2℃,相容剂

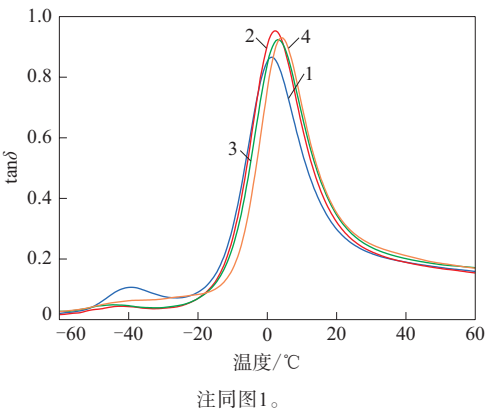


图2 NBR/EPDM并用胶的tan δ-温度曲线

Fig. 2 tan δ-temperature curves of NBR/EPDM blends

CSM改善了NBR与EPDM的相容性;加入相容剂CPE和EVM的NBR/EPDM并用胶的ΔT₃和ΔT₄分别为48.0和45.1℃,相容剂CPE和EVM对NBR与EPDM的相容性改善效果不明显。

2.1.4 微观形貌

加入不同相容剂的NBR/EPDM并用胶断面的SEM照片如图3所示。

从图3可以看出:未加相容剂的空白NBR/EPDM并用胶断面不够平整,有明显的分层和相脱离现象,NBR与EPDM的相容性不好,两相的结合力较弱^[13];加入相容剂CPE和EVM的NBR/EPDM并用胶断面也不平整,如加入相容剂CPE的NBR/EPDM并用胶出现粒子团聚现象,加入相容剂EVM的NBR/EPDM并用胶出现相脱离现象,相容剂CPE和EVM对NBR与EPDM的相容性改善效果不明显;加入相容剂CSM的NBR/EPDM并用胶断面平整,粒子分散均匀,相容剂CSM提高了NBR与EPDM的相容性。

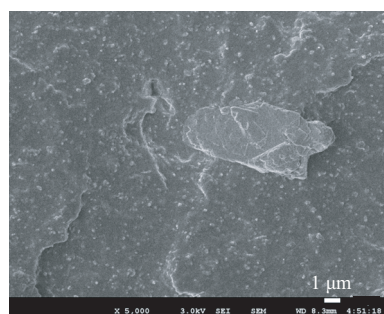
2.2 硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶性能的影响

通过上述研究发现相容剂CSM对NBR/EPDM并用胶具有相容作用,本试验研究硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶硫化特性、物理性能和耐热老化性能的影响。

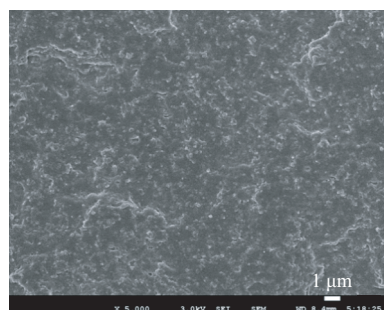
2.2.1 硫化特性

硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶硫化特性的影响如表3所示。

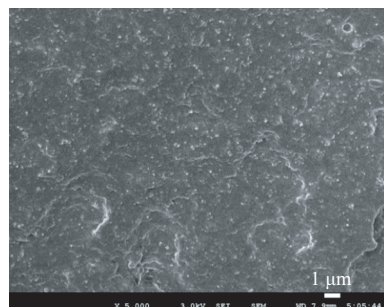
从表3可以看出:对于硫黄硫化体系的1[#]—



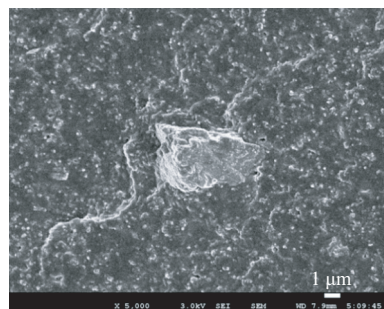
(a) 空白



(b) 相容剂CSM



(c) 相容剂CPE



(d) 相容剂EVM

放大5 000倍。

图3 NBR/EPDM并用胶断面的SEM照片
Fig. 3 SEM photos of NBR/EPDM blend sections

3[#]配方,随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶的硫化时间缩短,硫化速度加快, $F_{\max}-F_L$ 增大,表明并用胶的交联程度增大^[14];

表3 硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶硫化特性的影响

Tab. 3 Effects of curing systems on vulcanization characteristics of NBR/EPDM/CSM blends

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.18	2.19	2.14	1.96	2.23
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.01	18.70	20.07	24.16	31.87
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.83	16.51	17.93	22.20	29.64
t_{10}/min	0.87	0.70	0.63	0.68	0.88
t_{90}/min	2.58	1.93	1.68	4.17	15.43

与硫黄硫化体系的1[#]—3[#]配方并用胶相比,并用或完全使用过氧化物硫化体系的4[#]和5[#]配方并用胶的交联程度增大,但硫化时间延长,硫化速度下降。

2.2.2 物理性能

硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶物理性能的影响如表4所示。

表4 硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶物理性能的影响

Tab. 4 Effects of curing systems on physical properties of NBR/EPDM/CSM blends

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	68	70	71	71	75
100%定伸应力/MPa	4.1	5.2	6.0	7.2	8.1
拉伸强度/MPa	14.0	15.4	15.8	17.8	17.4
拉伸伸长率/%	289	261	225	227	194
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	34	35	36	36	36
压缩永久变形/%	47.9	40.6	41.1	38.2	21.3
DIN磨耗量/ mm^3	135	121	140	124	121

从表4可以看出,对于硫黄硫化体系的1[#]—3[#]配方,随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度逐渐增大,这是因为促进剂DPTT在硫化过程中不仅能作为促进剂提高硫化速度,还能作为硫化剂释放硫,以实现CSM的交联,改善NBR与EPDM硫化速度不匹配的问题,提高并用胶的交联程度,促进并用胶中共交联网络的形成^[14]。与硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系单用的并用胶相比,硫黄硫化体系与过氧化物硫化体系并用的4[#]配方并用胶的拉伸强度明显增大,这是因为硫黄能对NBR起到硫化作用,硫化剂DCP是NBR与EPDM的共硫化剂,同时促进剂DPTT既能作为促进剂又能作为CSM的硫化剂^[15],因此硫黄硫化体系与过氧化物硫化体系并用可以有效提高NBR/EPDM/

CSM并用胶的交联程度,构建并用胶的共交联网络,提高并用胶的物理性能。

2.2.3 耐热老化性能

硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶耐热老化性能的影响如图4所示。

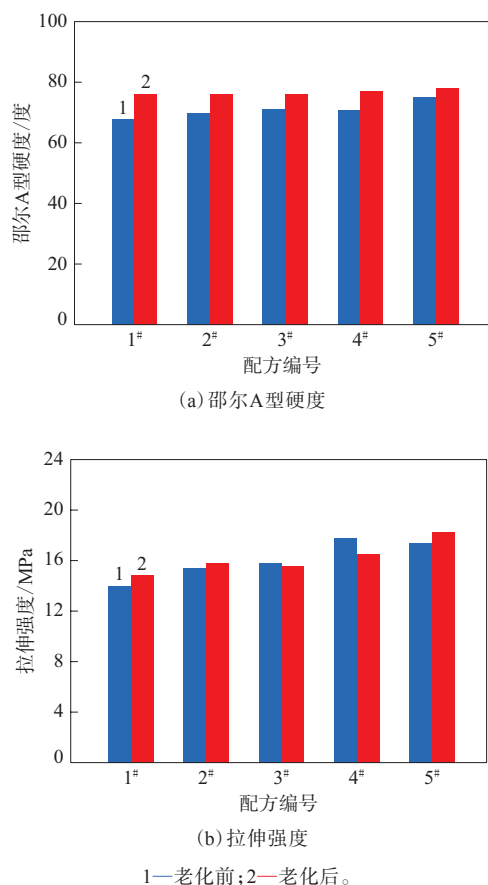


图4 硫化体系对NBR/EPDM/CSM并用胶耐热老化性能的影响

Fig. 4 Effects of curing systems on heat aging resistance of NBR/EPDM/CSM blends

从图4(a)可以看出:老化后NBR/EPDM/CSM并用胶的硬度比老化前都有所增大;对于硫黄硫化体系的1[#]—3[#]配方,随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶老化后的硬度变化减小;过氧化物硫化体系单用的5[#]配方并用胶的硬度变化最小,其耐热老化性能最好。

从图4(b)可以看出:对于硫黄硫化体系的1[#]—3[#]配方,随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶老化前后的拉伸强度变化不大;1[#],2[#]和5[#]配方并用胶老化后的拉伸强度大于老化前,这可能是因为在热空气老化过程中通过交

联键重排或继续硫化,并用胶的强度反而提高。

3 结论

(1) CSM作为相容剂能改善NBR与EPDM的相容性,提高NBR/EPDM并用胶的物理性能,改善NBR/EPDM并用胶共硫化的作用。

(2) 随着促进剂DPTT用量的增大,NBR/EPDM/CSM并用胶的物理性能提高;硫黄硫化体系与过氧化物并用的NBR/EPDM/CSM并用胶的物理性能最佳;过氧化物硫化体系单用的NBR/EPDM/CSM并用胶的耐热老化性能最佳。

参考文献:

- [1] 王兴刚,齐永新,彭仁苹,等.我国丁腈橡胶产业发展现状及未来发展趋势[J].高分子通报,2016(4):1-16.
WANG X G, QI Y X, PENG R P, et al. The development status and future trends of China's nitrile rubber industry[J]. Polymer Bulletin, 2016(4):1-16.
- [2] 杨敬亭,杜华太,张春梅,等.含腈基橡胶耐低温性能和耐油性性能的研究[J].橡胶工业,2021,68(5):339-343.
YANG J T, DU H T, ZHANG C M, et al. Low temperature resistance and oil resistance of rubber containing nitrile group[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5):339-343.
- [3] 马文斌,刘伟,肖建斌.天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶性能的研究[J].橡胶工业,2017,64(8):466-470.
MA W B, LIU W, XIAO J B. Study on properties of NR/EPDM blends[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(8):466-470.
- [4] AKHLAGHI S, KALAEI M, MAZINANI S, et al. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology and mechanical properties of EPDM rubber[J]. Thermochim Acta, 2012, 527:91-98.
- [5] NANDA M, TRIPATHY D K. Rheological behavior of chlorosulfonated polyethylene composites: Effect of filler and plasticizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1):46-55.
- [6] LATSHAW A K, RAUSCHMANN T. Characterization of rubber polymers and compounds[J]. Rubber World, 2018, 257(4):25-30.
- [7] MARKOVIC G, RADOVANOVIC B, VODNIK V. Investigation of chemical interactions between CSM and NBR[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(3):103-107.
- [8] JANOWSKA G, KUCHARSKA-JASTRZABEK A, RZYMSKI W M, et al. Thermal properties and combustibility of cross-linked XNBR/CSM blends[J]. Thermal Anal Calorim, 2012, 109(6):1481-1486.
- [9] 叶舒展,周彦豪,刘洪涛.丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混物的反应性增容作用[J].世界橡胶工业,2005,32(1):8-11.
YE S Z, ZHOU Y H, LIU H T. Reactive compatibilization of NBR/EPDM Blends[J]. World Rubber Industry, 2005, 32(1):8-11.
- [10] WANG Z, NI H Z, BIAN Y L, et al. The Preparation and

- thermodynamic behaviors of chlorosulfonated polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116 (4) : 2095–2100.
- [11] TANRATTANAKUL V, PETCHKAEW A. Mechanical properties and blend compatibility of natural rubber–chlorosulfonated polyethylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99 (1) : 127–140.
- [12] JANOWSKA G, KUCHARSKA-JASTRZABEK A. The effect of chlorosulphonated polyethylene on thermal properties and combustibility of butadiene–styrene rubber[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101 (3) : 1093–1099.
- [13] GUMAROV A K H, RUSANOVA S N, VALIULLIN I R, et al. The influence of formation conditions on the kinetics of chemical cross linking of coverings based on chlorosulphonated polyethylene[J]. Polymer Science Series D, 2015, 8 (2) : 96–99.
- [14] CORAN A Y. Blends of dissimilar rubbers–cure–rate incompatibility[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 61 (2) : 281.
- [15] JANOWSKA G, KUCHARSKA-JASTRZABEK A, RZYMSKI W M, et al. Thermal properties and combustibility of cross-linked XNBR/CSM blends[J]. Thermal Calorim, 2012, 109 (6) : 1481–1486.

收稿日期: 2022-11-02

Modification of Compatibility between NBR and EPDM by CSM

LIU Jinpeng¹, WU Tianhao¹, SONG Chuanyun¹, ZHANG Zhuo², XIAO Jianbin²

(1. CRRC Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266000, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, chlorosulfonated polyethylene rubber (CSM), chlorinated polyethylene rubber, and ethylene–vinyl acetate copolymer were applied to improve the compatibility between nitrile rubber (NBR) and ethylene–propylene–diene rubber (EPDM). The modification effects were investigated and the effects of curing systems on the properties of the NBR/EPDM/CSM blends were studied. The results showed that the addition of CSM could improve the compatibility between NBR and EPDM and improve the physical properties of the NBR/EPDM blends. With the increase of accelerator DPTT dosage, the physical properties of NBR/EPDM/CSM blends were improved. The physical properties of the NBR/EPDM/CSM blends with sulfur and peroxide combined curing system were the best, and the heat aging resistance of the NBR/EPDM/CSM blends only with peroxide curing system was the best.

Key words: CSM; NBR; EPDM; compatibility; physical property; dynamic mechanical property; heat aging resistance

专利2则

由中山大学申请的专利(公布号 CN 115233328A, 公布日期 2022-10-25)“一种超细氟橡胶纤维的制备方法”, 提供了一种超细氟橡胶纤维的制备方法, 其包括如下步骤: 采用分散有气泡的聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)溶液进行湿法纺丝, 得到粗纤维; 对粗纤维进行轴向拉伸(拉伸速度为 $100\sim 800\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), 得到超细氟橡胶纤维。该发明通过湿法纺丝得到的亚毫米级别的纤维本身已经具有一定的弹性和强度, 但此时其直径仍较大, 再在不同的速度下进行轴向拉伸可以得到直径很小(如 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右)的纤维, 即超细氟橡胶纤维。

由广东粤港澳大湾区黄埔材料研究院申请的专利(公布号 CN 115232375A, 公布日期 2022-10-25)“一种间规立构1,2-聚丁二烯树脂与顺丁橡胶改性补强材料及其制备方法”, 涉及的间规立构1,2-聚丁二烯树脂与顺丁橡胶(BR)改性补强材料是利用过氧化物对液相共混的间规立构1,2-聚丁二烯树脂和BR进行偶联剂改性制成。其中过氧化物为过氧化苯甲酰、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化十二酰中的1种或几种。该发明不仅可使间规立构1,2-聚丁二烯树脂与BR两相结合的效果更好, 而且可有效改善材料的力学性能。

(本刊编辑部 赵 敏)