

NR/NBR/氯醚橡胶三元共混物性能的研究

罗利玲

(华中理工大学化学系, 武汉 430074)

谭晓明

(孝感师范专科学校化学系 432100)

刘承美

(四川联合大学西区高分子研究所 610065)

摘要 采用双硫化体系, 制备了 NR/NBR/氯醚橡胶(CO)三元共混硫化胶, 并对硫化胶的性能进行了测试。实验结果表明: 采用促进剂 NA-22/硫黄/氧化锌硫化体系可实现共混物的同步硫化; CO 对 NR 的性能有较大的影响, 少量的 CO 可有效地提高 NR 的耐老化、耐介质和气密性, 但共混物的耐水性能比 NR 略有下降。

关键词 NR, 氯醚橡胶, NBR, 共混, 硫化

利用极性橡胶的优良性能对非极性橡胶进行共混改性, 从而扩大非极性橡胶的应用范围, 在橡胶工业中具有重要的理论和实际意义。NR 是综合性能最好的一种非极性橡胶, 但其耐热氧老化、耐油以及气密性能较差, 限制了它的应用范围。提高这些性能的方法包括对 NR 进行化学改性(如环氧化、氯化、氢氯化、环化等)或共混改性, 其中利用其它高聚物对其进行共混改性逐渐成为改善 NR 性能的主要方法。

氯醚橡胶(CO)是一种具有优异耐油、耐热氧老化和气密性的极性橡胶。用它对 NR 进行共混改性, 可望获得性能优异的共混物。但由于二者的溶解度参数相差较大, 极性和分子结构也都不匹配, 为完全不相容体系, 故直接共混效果不佳。

我们曾就第三组分对 NR/CO 体系相容性的影响进行了研究^[1], 结果表明 NBR 对改善 NR/CO 体系相容性具有良好的效果。

作者简介 罗利玲, 女, 32 岁。工程师。1988 年毕业于吉林化工大学材料系。主要从事橡胶密封材料、电活性聚合物的性能测试和应用研究工作。已在《合成橡胶工业》等刊物上发表论文 5 篇。

在此基础上, 本研究对 NR/NBR/CO 三元共混物的性能进行了进一步的考察。

1 实验

1.1 原材料与配方

NR, 国产一级标准胶, 粤西农垦局产品; NBR, JSR N240, 丙烯腈质量分数为 0.26, 日本合成橡胶公司产品; CO, 均聚型, 密度为 $1.36 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 溶解度参数为 $19.16 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$, 武汉有机合成化工厂产品; 促进剂 CZ、促进剂 NA-22、硫黄、硬脂酸、氧化锌等皆为常用工业品。

试验基本配方: (NR+NBR) 与 CO 的共混比 变量; NBR 10; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 促进剂 CZ 5.0; 促进剂 NA-22 2.0; 硫黄 0.33。

1.2 试验设备及方法

共混物的制备在双辊开炼机上进行, 共混过程中通水冷却。CO 配成母胶使用。共混物混炼均匀后下片。硫化在 25 t 平板硫化机上进行, 硫化温度为 145°C 。

硫化曲线在孟山都硫化仪上测定; 拉伸性能用英国产 JJ-5DX 型拉伸试验机测试, 拉伸速度为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。拉伸、老化、耐介

质和透气性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 共混物各组分的硫化特性

实现同步硫化或共硫化是使橡胶共混物获得良好性能的必要条件之一。NR 和 CO 的硫化机理不同,不能采用相同的硫化体系,难以发生共硫化,因此必须使两种橡胶实现同步硫化。图 1 为各组分的硫化曲线。

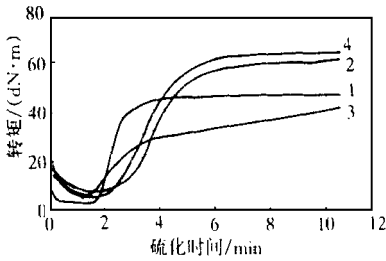


图 1 共混体系中各组分的硫化曲线
1—NR; 2—NBR; 3—CO; 4—NR/NBR

由图 1 可见, CO 的硫化行为不同于二烯类橡胶。采用促进剂 NA-22/硫黄/氧化锌并用硫化体系时, CO 的转矩随硫化时间的延长而增大,无硫化平坦期,而二烯类橡胶都具有明显的硫化平坦期。但是二者硫化起步的时间非常接近,在硫化温度下硫化 10 min 皆可达到预期的硫化程度,因此可使两种橡胶实现同步硫化。

2.2 共混物硫化胶的物理性能

图 2~4 所示为 CO 用量对 NR/NBR/CO 共混物硫化胶物理性能的影响。

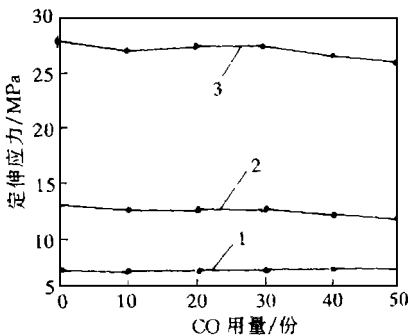


图 2 CO 用量对共混物硫化胶定伸应力的影响
1—100%; 2—300%; 3—500%

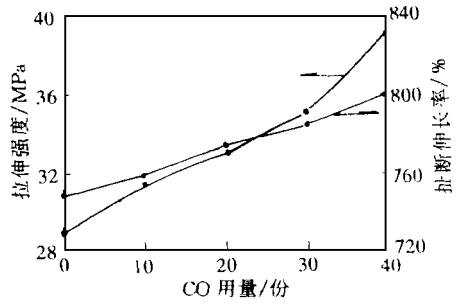


图 3 CO 用量对共混物硫化胶拉伸性能的影响

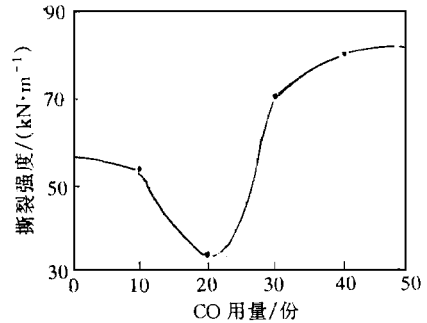


图 4 CO 用量对共混物硫化胶撕裂强度的影响

由图 2 可见,共混物中 CO 用量的变化对硫化胶定伸应力的影响较小,100%和 300%定伸应力几乎不随 CO 用量的变化发生改变,而 500%定伸应力随 CO 用量增大而略有减小。由图 3 可见,共混物中 CO 的用量对共混物硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率有明显的影响。随 CO 用量的增大,拉伸强度和扯断伸长率都有所提高。这是因为共混物同时采用两种不同的硫化体系,NR 和 CO 各自独立地形成硫化网络,即硫化胶具有互穿网络聚合物的结构特征。由于密度和用量的差异,在硫化胶中,NR 为连续相。在低伸长时,外力主要由 NR 网络承担,CO 网络也具有一定的变形能力,因此 CO 的用量对定伸应力的影响较小,当伸长达到一定程度后,CO 网络与 NR 网络共同承担外力,因此硫化胶能承受较大拉伸应力,即具有较高的拉伸强度。

由图 4 可见,随着 CO 用量的增大,共混

物硫化胶的撕裂强度先减小后增大,这是因为少量的 CO 并不能形成有效的硫化网络,反而由于造成界面粘合强度较低而使撕裂强度降低;而当 CO 用量增大到一定程度后,NR 和 CO 形成了互穿网络结构,因而撕裂强度随 CO 用量的增大而增大。

2.3 共混物硫化胶的耐老化性能

NR 分子中含有双键,为典型的不饱和橡胶,因此其耐热氧化性能较差,不适合在户外和高温条件下使用。经与 CO 共混改性后,其硫化胶的老化性能如图 5 和 6 所示。

由图 5 可见,在 100 °C 下老化 24 或 48 h,NR 的扯断伸长率保持率分别为 91% 和 88%;而加入 10 份 CO 后的扯断伸长率保持率分别为 98% 和 95%。从拉伸强度保持率

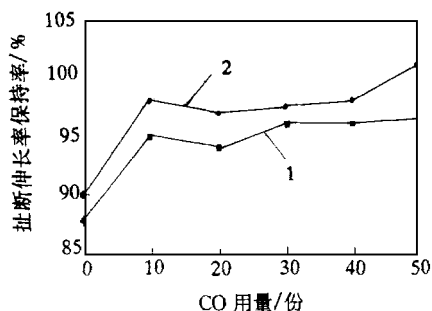


图 5 CO 用量对共混物硫化胶扯断伸长率保持率的影响

1—100 °C × 48 h; 2—100 °C × 24 h

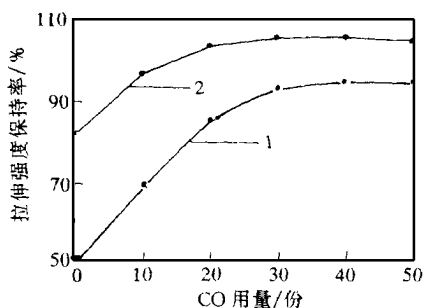


图 6 CO 用量对共混物硫化胶拉伸强度保持率的影响

注同图 5

曲线(图 6)可见,CO 对 NR 硫化胶的老化性能影响十分显著。在 100 °C 下老化 24 或 48 h,NR 的拉伸强度保持率分别为 81% 和 50%,而加入 10 份 CO 后的拉伸强度保持率分别为 99% 和 70%。随着 CO 用量的增大,老化性能明显改善。老化后性能超过老化前性能的原因是 CO 在老化过程中具有后硫化的特性,使硫化网络得到进一步的完善。

2.4 共混物硫化胶的耐介质性能

NR 为二烯类橡胶,其硫化胶在烃类溶剂中易溶胀,即其耐介质性能较差。NR 与 CO 共混物的耐油性能如图 7 所示。

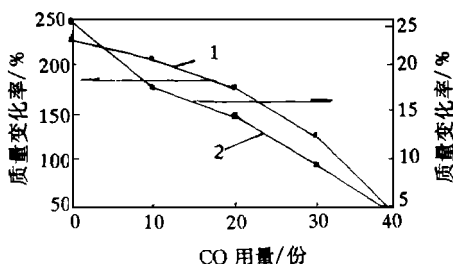


图 7 CO 用量对共混物硫化胶耐油性能的影响

1—煤油; 2—14# 机油

由图 7 可见,CO 对 NR 耐油性能的提高很有益处。如曲线 1 所示,共混物硫化胶在煤油中经 25 °C × 36 h 浸泡后,未加 CO 的 NR 质量增大 230%,而加入 40 份 CO 的共混胶质量仅增大 50%。在 14# 机油中经 25 °C × 36 h 溶胀后(曲线 2),NR 质量增大 25%,而含有 40 份 CO 的共混胶质量仅增大 5%。由此可见,并用 CO 能有效地改善 NR 的耐油性能。

由于 CO 为极性橡胶,其亲水性较强,在沸水中有断链的趋势,因此 CO 的加入会降低 NR 的耐水性能(如图 8 所示)。

2.5 共混物硫化胶的气密性能

橡胶的透气性对于其应用范围有较大的影响,如具有良好的气密性便可以应用于无内胎轮胎的气密层以及抗生素瓶塞等方面。CO 是气密性较好的橡胶之一,与 NR 共混

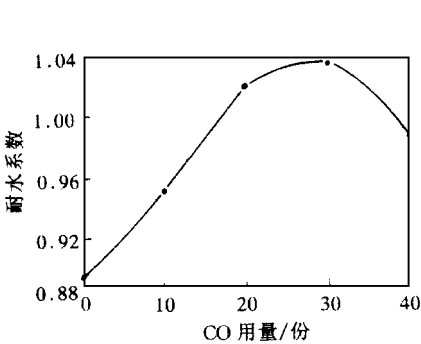


图 8 CO 用量对共混物硫化胶耐水性能的影响

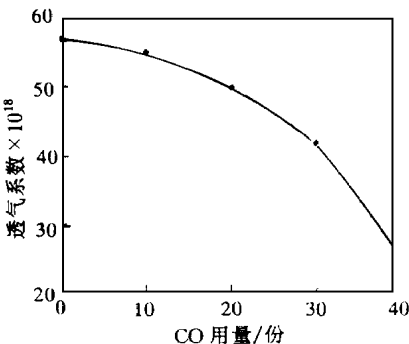


图 9 CO 用量对共混物硫化胶透气性能的影响

后,共混物的气密性能如图 9 所示。

由图 9 可见,未加 CO 的 NR 硫化胶透气系数为 60×10^{-18} ,而加入 40 份 CO 的 NR 硫化胶透气系数仅为 21×10^{-18} ,说明并用 CO 大大改善了 NR 的气密性能,拓宽了 NR 的应用范围。

3 结语

NR/CO 为热力学不相容体系。加入相

容剂 NBR 后,硫化胶具有较好的物理、耐介质和耐老化性能,且共混物的气密性也比 NR 有较大提高,扩大了 NR 的使用范围。共混物可作为密封和耐油制品的原材料。

参考文献

1 刘承美, 罗利玲. 天然橡胶/氯醚橡胶/相容剂共混物的研究. 橡胶工业, 1995, 42(7): 387

收稿日期 1998-06-02

Study on Properties of NR/NBR/CO Vulcanizates

Luo Liling

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Tan Xiaoming

(Xiaogan Teachers College 432100)

Liu Chengmei

(Sichuan United University, Chengdu 610065)

Abstract NR/NBR/CO vulcanizates were prepared by using double curing system, and their properties were investigated. The results showed that the blends could be simultaneously vulcanized with accelerator NA-22/sulfur/ZnO curing system; CO had a significant influence on the properties of NR; the aging properties, the chemical media resistance and the air-tightness improved significantly, but the water resistance decreased slightly when NR was blended with a small proportion of CO.

Keywords NR, CO, NBR, vulcanization, blend