

不饱和聚酯增塑 NBR 的研究

李培金 郑文华^{*}
(北京化工大学 100029)

摘要 采用聚酯合成厂的废聚酯经化学降解再聚合而成的不饱和聚酯作为增塑剂, 加入到 NBR 中, 通过对不饱和聚酯在 NBR 中的用量、增塑性能、硫化胶的耐热性能和耐溶剂性能及其硫化体系的研究表明, 不饱和聚酯在 NBR 中的用量以 20 份为宜, 添加不饱和聚酯的 NBR 胶料采用交联剂 DCP/ 硫黄并用硫化体系的各项性能优于单独使用硫黄硫化体系。不饱和聚酯是一种良好的 NBR 增塑剂, 与 NBR 的相容性良好, 可部分替代液体酯类增塑剂。

关键词 不饱和聚酯, NBR, 交联剂 DCP, 硫化

NBR 是常用的耐油橡胶, 在机械密封等行业用途广泛。在 NBR 中加入增塑剂, 可以改善其加工性能和力学性能。常用的增塑剂有低相对分子质量的液体酯类增塑剂(如 DOP 和 DBP 等)和高分子量的聚酯类增塑剂, 它们都能对 NBR 起到增塑作用, 但是都不会与 NBR 发生化学反应。本研究使用的不饱和聚酯是采用涤纶生产过程中废弃的聚酯渣^[1], 经过化学降解再聚合而成。这种不饱和聚酯分子结构类似于 DOP 类的液体增塑剂分子结构, 是一种很好的非迁移性固体增塑剂, 用过氧化物能使之与 NBR 实现共硫化^[2], 改善 NBR 硫化胶的性能。此外, 它还具有良好的加工性能, 用普通炼胶机或密炼机就可以把 NBR、配合剂和不饱和聚酯混炼到一起, 不会出现起泡、分层现象, 相容性良好。不饱和聚酯除了在 NBR 中应用外, 还可以用于 PVC 和粘合剂等产品。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号 NBR-26, 兰州化学公司产品; 不饱和聚酯, 软化点 70 ℃, 棕红色, 自制; 其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验设备与仪器

Φ160×320 开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; 25t 平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品;

XLL-250 型拉力试验机, 广州材料试验机厂产品; DSC-2 型差示扫描量热仪, 美国 Perk-Elmer 公司产品。

1.3 试样制备与测试

按配方用量先将塑炼好的 NBR 加入开炼机中, 包辊后加入不饱和聚酯和硬脂酸翻炼。为防止不饱和聚酯粘辊, 可加入少量增塑剂 DBP, 然后再加入氧化锌、促进剂、防老剂、高耐磨炉黑和剩余的增塑剂 DBP, 最后加入交联剂 DCP 和硫黄, 薄通打三角包下片。停放 24 h 后裁片, 放入橡胶试样模具中, 把该模具放入平板硫化机中, 在 0.4 MPa 下按正硫化时间(t_{90})进行硫化。

胶料的各项性能均按相关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不饱和聚酯用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响

在 NBR 中加入不饱和聚酯后, 必然对 NBR 硫化胶的物理性能产生影响。以 NBR 用量为 100 份, 不饱和聚酯用量为 0~50 份, 考察不饱和聚酯用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响, 结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随不饱和聚酯用量的增大, NBR 硫化胶的硬度、扯断永久变形逐渐增大, 而拉伸强度逐渐降低。200%定伸应力在不饱和聚酯用量为 10 份时达到最大值, 然后随不饱和聚酯用量的增大逐渐下降。这些变化说明, 不饱和聚酯对 NBR 有一定的增塑作用。

^{*}北京化工大学 90 届毕业生。
作者简介 李培金, 男, 1951 年出生。工程师。1975 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子化工专业。已发表论文 8 篇。

表 1 不饱和聚酯用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	不饱和聚酯用量/ 份					
	0	10	20	30	40	50
$t_{90}(160\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	22	22	21	20	16	14
邵尔 A 型硬度/ 度	66	73	73	75	75	76
拉伸强度/ MPa	22	19	16	14	13	9
200%定伸应力/MPa	11	13	10	8	8	7
扯断伸长率/ %	284	260	272	296	312	272
扯断永久变形/ %	4	4	8	14	20	18

注: 基本配方为: NBR-26 100; 硬脂酸 2.5; 氧化锌 6; 增塑剂 DBP 12; 促进剂 DM 1.25; 促进剂 CZ 1.25; 交联剂 DCP 2.5; 硫黄 1.25; 高耐磨炉黑 60。

另外, t_{90} 在不饱和聚酯用量为 10~30 份内变化不大, 当不饱和聚酯用量大于 40 份时, t_{90} 明显缩短。这说明不饱和聚酯具有促进硫化的作用。综合考虑, 不饱和聚酯在 NBR 中用量以 20 份左右为宜。

2.2 硫黄硫化体系对不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶物理性能的影响

硫黄是 NBR 常用的硫化剂。在 NBR 中加入不饱和聚酯后, 再加入硫黄, 测试硫黄用量对硫化胶物理性能的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 硫黄用量对不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫黄用量/ 份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
$t_{90}(160\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	23	19	19	18	16
邵尔 A 型硬度/ 度	77	75	75	74	73
拉伸强度/ MPa	16	16	16	15	18
200%定伸应力/MPa	16	12	11	12	12
扯断伸长率/ %	200	232	276	244	280
扯断永久变形/ %	6	8	10	8	12

注: 基本配方为: NBR-26 100; 不饱和聚酯 20; 硬脂酸 2.5; 氧化锌 6; 增塑剂 DBP 12; 促进剂 DM 1.25; 促进剂 CZ 1.25; 交联剂 DCP 2.5; 高耐磨炉黑 60。

从表 2 可以看出, 硫黄用量为 0.5~2.0 份时, 不饱和聚酯增塑的 NBR 硫化胶的 200%定伸应力和拉伸强度变化不大, 而扯断伸长率和扯断永久变形却明显提高。说明硫黄与不饱和聚酯不能产生交联反应, 不饱和聚酯仅起到软化剂的作用。

2.3 交联剂 DCP 对不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶物理性能的影响

通过表 2 数据可以看出, 硫黄对不饱和聚酯增塑的 NBR 硫化胶强度的影响不大, 说明硫黄只能使 NBR 的双键产生交联, 与不饱和聚酯

的作用较小。因此, 必须在胶料中加入一种共交联剂。DCP 是一种常用的过氧化物引发剂和交联剂, 是添加不饱和聚酯的 NBR 胶料较为常用的共交联剂, 其用量对不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 交联剂 DCP 用量对不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	交联剂 DCP 用量/ 份					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$t_{90}(160\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	10	15	14	14	14	13
邵尔 A 型硬度/度	80	82	82	83	83	84
拉伸强度/ MPa	17	19	19	20	20	21
200%定伸应力/ MPa	5	6	7	10	11	12
扯断伸长率/ %	496	456	400	340	336	306
扯断永久变形/ %	28	26	22	18	18	12

注: 基本配方为: NBR-26 100; 不饱和聚酯 20; 硬脂酸 2.5; 氧化锌 6; 增塑剂 DBP 12; 促进剂 DM 1.25; 促进剂 CZ 1.25; 硫黄 1.25; 高耐磨炉黑 60。

从表 3 可以看出, 随交联剂 DCP 用量的增大, 添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的 200%定伸应力、拉伸强度和硬度增大, 扯断伸长率和扯断永久变形减小。这种强度提高、变形减小的现象说明, 添加不饱和聚酯与 NBR 发生共交联反应, 使 NBR 硫化胶的交联密度增大。

2.4 差示扫描试验

不饱和聚酯与 NBR 是否发生了共交联反应, 仅靠物理性能的宏观判断是不够的, 还需通过差示扫描试验进一步证实。试验条件为: 升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $27\sim297\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, (a)和(b)中各有一个放热峰, 说明交联反应是一次完成的。在硫化条件下, 交联剂 DCP 和硫黄都发生了反应, 并在反应时释放出热量。图 1(a)的放热值为 $-11.97\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 图 1(b)的放热值为 $-14.93\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 1(b)的放热峰面积要比图 1(a)大一些。这说明添加不饱和聚酯的 NBR 的交联反应要比不加不饱和聚酯 NBR 的交联反应剧烈。图 1(a)放热反应起始温度比图 1(b)低, 这说明前者的起始硫化早于后者, 但是后者的交联速度更快。

2.5 不饱和聚酯的增塑性能

NBR 属极性橡胶, 需要增塑剂来改善其加工性能、力学性能以及耐寒性能。增塑剂 DBP

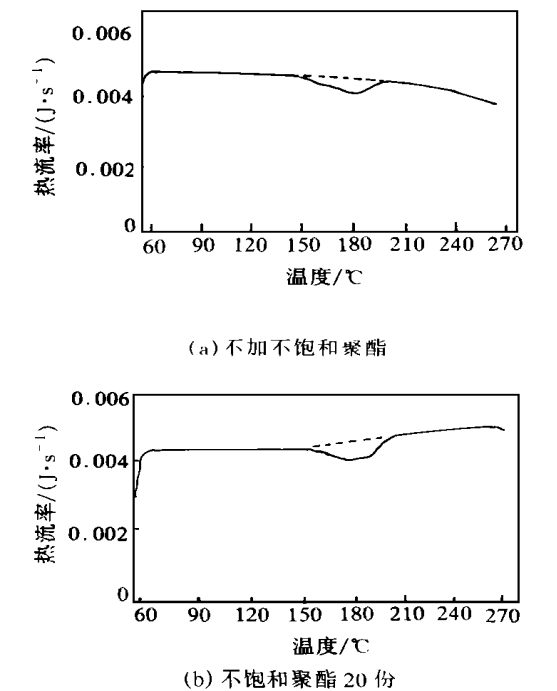


图 1 加与不加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的 PSC 图
基本配方为: NBR 26 100; 硬脂酸 2 5; 氧化锌 6; 增塑剂 DBP 12; 促进剂 DM 1. 25; 促进剂 CZ 1. 25; 硫黄 1. 25; 高耐磨炉黑 60; 防老剂 RD 2
用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响见表 4。

从表 4 可以看出, 即使不加增塑剂 DBP, 添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的力学性能也很好, 其硬度、拉伸强度和扯断伸长率比加入 6 和 12 份增塑剂 DBP 的还要高一些。另外, 不饱和聚酯仅在加工过程中起增塑的作用, 一经硫化就与 NBR 产生交联。试验结果表明, 不饱和聚酯与 NBR 的相容性很好, 能明显改善 NBR 硫化胶的流动性和加工性能, 可部分替代液体聚酯类增塑剂, 且价格比增塑剂 DBP 低。

表 4 增塑剂 DBP 用量对添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	增塑剂 DBP 用量/ 份		
	0	6	12
$t_{90}(160\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	17	17	17
邵尔 A 型硬度/ 度	82	79	75
拉伸强度/ MPa	22	21	17
200% 定伸应力/ MPa	16	14	11
扯断伸长率/ %	280	272	276
扯断永久变形/ %	10	10	10

注: 基本配方为: NBR 26 100; 不饱和聚酯 20; 硬脂酸 2 5; 氧化锌 6; 促进剂 DM 1. 25; 促进剂 CZ 1. 25; 交联剂 DCP 2 5; 硫黄 1. 25; 高耐磨炉黑 60。

2. 6 不饱和聚酯增塑 NBR 硫化胶的耐热性能
耐热性是高分子材料老化性能研究的一个重要指标, 可用热空气老化和热失重试验验证添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的耐热老化性能。

(1) 热空气老化试验
热空气老化试验采用热空气老化箱, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下连续试验 24 h, 然后测试样品的性能, 并与未经老化试验的样品进行比较, 结果如表 5 所示。

项 目	不饱和聚酯用量/ 份	
	0	20
邵尔 A 型硬度/ 度	69	77
拉伸强度/ MPa	25	20
200% 定伸应力/ MPa	10	13
扯断伸长率/ %	320	272
扯断永久变形/ %	6	6
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	37	33
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 108	0. 126
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 热空气老化后		
拉伸强度/ MPa	22	20
200% 定伸应力/ MPa	13	16
扯断伸长率/ %	268	248
扯断永久变形/ %	4	6

注: 基本配方同图 1, 硫化条件为 160 $^{\circ}\text{C}\times 23\text{ min}$ 。
从表 5 可以看出, 加入 20 份不饱和聚酯的 NBR 硫化胶老化后的拉伸强度、扯断伸长率保持率要比不加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶高。说明添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶老化性能优于不添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶。

(2) 热失重试验
采用差示扫描量热仪试验, 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试温度范围为室温 $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 添加不饱和聚酯的 NBR 胶料的热失重值为 9. 46%, 未加不饱和聚酯的 NBR 胶料的热失重值为 10. 3%。这个结果与热空气老化试验的结果是完全一致的。

2. 7 添加不饱和聚酯 NBR 硫化胶的耐油性能
NBR 是常用的耐油合成橡胶, 不饱和聚酯也具有耐油的特性。将二者合并后的硫化胶应该具有更高耐油性能。选用苯、120[#] 汽油和 20[#] 机油作为试验介质, 把加与不加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶浸入溶剂中, 在常温下浸泡 7

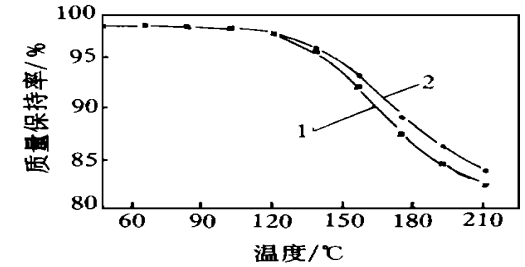


图 2 加与不加不饱和聚酯 NBR 胶料的热失重
1—不加不饱和聚酯; 2—加 20 份不饱和聚酯。
基本配方同图 1 注

天后, 测试其质量变化率, 结果如表 6 所示。

从表 6 的数据可以看出, 在苯、120[#]汽油和 20[#]机油中, 添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的质量变化率要比不添加的小, 这说明添加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶对 3 种溶剂的耐受能力优于不加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶, 可以用于制做耐油制品。

3 结论

(1)不饱和聚酯在 NBR 中的用量以 20 份为宜。

表 6 加与不加不饱和聚酯的 NBR 硫化胶的耐溶剂性能

项 目	硫化胶质量变化率/%	
	不加不饱和聚酯	不饱和聚酯用量 20 份
苯	53.1	42.7
120 [#] 汽油	0.98	0.64
20 [#] 机油	-0.65	-0.59

注: 基本配方同图 1。

(2)添加不饱和聚酯的 NBR 胶料采用交联剂 DCP/ 硫黄硫化体系的物理性能比单独使用硫黄硫化体系的好。

(3)不饱和聚酯和 NBR 具有很好的相容性, 可以作为 NBR 的非迁移性增塑剂使用, 代替部分液体增塑剂。

(4)不饱和聚酯可改善 NBR 的耐热老化性能和耐油性能。

参考文献

1 金葆桴. 聚酯生产中固形废弃物的综合利用. 聚酯工业, 1989(2): 47~52
2 Nanzakai, Yoshihiro Bonding structure with UV-curable adhesive tapes. JP Kokai Tokkyo JP 0 129 483. 1989

收稿日期 1999-01-19

Study on Unsaturated Polyester-plasticized NBR

Li Peijin and Zheng Wenhua

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The effect of the unsaturated polyester plasticizer, which was made by the degradation and repolymerization of waste polyester, and the curing system on the physical properties of unsaturated polyester-plasticized NBR vulcanizate were investigated. The results showed that the optimal plasticity of compound and the good hot and solvent resistance of vulcanizate were obtained when 20 phr of unsaturated polyester was used in NBR; the physical properties of unsaturated polyester-plasticized NBR cured with DCP/sulfur system were better than those cured with sulfur alone. The unsaturated polyester was a good plasticizer for NBR and compatible to NBR, and it could partly replace liquid ester plasticizer.

Keywords unsaturated polyester, NBR, DCP, vulcanization

启事 美国 Dyneon 公司生产氟弹性体、氟化热塑性树脂、PTFE 树脂和聚合物加工助剂。该公司将参加 '99 中国塑料展览会, 展台号 1B07, 欢迎广大用户光顾垂询。