

支化多酚羟基氢化丁腈橡胶/氟橡胶反应型并用胶的制备与性能研究

王亚明^{1,2}, 刘 岚^{1*}, 彭 兵², 吴文涛², 罗远芳¹, 贾德民¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 广州机械科学研究院, 广东 广州 510700)

摘要:制备支化多酚羟基氢化丁腈橡胶(PHHNBR)/氟橡胶(FKM)反应型并用胶,并对其性能进行研究。结果表明:PHHNBR 具有支化多酚羟基结构,PHHNBR/FKM 反应型并用胶可以实现自身的硫化;FKM 与 PHHNBR 相容性良好,并用胶的拉伸强度明显高于 FKM 硫化胶,撕裂强度相当,玻璃化温度明显降低,耐低温性能改善。

关键词:氟橡胶;支化多酚羟基氢化丁腈橡胶;反应型并用胶;玻璃化温度

中图分类号:TQ333. 93;TQ333. 7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)02-0069-05

氟橡胶(FKM)是指主链或侧链碳原子上带有氟原子的一类合成高分子材料,具有耐热、耐油、耐溶剂、耐强氧化剂等特性^[1-4],同时具有良好的物理性能,广泛应用于国防、军工、航空航天、汽车和石油化工等其他橡胶无法使用的领域^[5-9]。然而,分子链中含有强极性氟原子的结构特点也给氟橡胶带来了加工性能差、弹性和耐低温性能不佳等缺陷^[10],其中耐低温性能差是氟橡胶存在的主要缺陷。为了解决这一问题,科研工作者进行了大量研究。目前改善 FKM 耐低温性能的方法主要有化学法和橡胶并用法^[11]。橡胶并用改性具有工艺简单、成本低廉和易于推广等优点,是开发高分子材料新品种的重要途径。但 FKM 自身的结构特点和硫化机理使其与其他橡胶并用困难,并用后通常会造成 FKM 自身特性的损失,以致目前关于 FKM 并用胶的研究并不广泛。

氢化丁腈橡胶(HNBR)在常温 and 高温下均具有较高的物理性能,耐热、耐热油老化、耐酸性汽油、耐磨和耐臭氧性能也较好,耐低温性能优于 FKM^[12-13]。将 HNBR 与 FKM 并用,理论上可以改善 FKM 的耐低温性能,同时能够保持良好的

耐高温和耐油等性能,但两者直接并用存在相容性差和难以共硫化等问题。

本工作根据 FKM 双酚 AF/鎏系硫化体系的硫化机理,在 HNBR 分子链上引入可与 FKM 分子链上的氟原子发生亲核取代反应的酚羟基,制备支化多酚羟基 HNBR (PHHNBR),再制备 PHHNBR/FKM 反应型并用胶,并对并用胶的性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

FKM, 牌号 FPM2603, 氟质量分数大于 0.53, 中昊晨光化工研究院产品; HNBR, 牌号 2000L, 饱和度 99.5%, 丙烯腈质量分数为 0.36, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 65, 日本瑞翁公司产品; 苄基三苯基氯化磷(硫化剂 BPP)和双酚 AF, 美国杜邦公司产品; 偶联剂 A-151, 美国联碳公司产品。

1.2 主要设备与仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; DHG-9140A 型烘箱, 上海齐欣科学仪器有限公司产品; LKB-2088 型超薄切片机, 瑞典 LKB 公司产品; Haake 转矩流变仪, 德国哈克公司产品; GT-M2000A 型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; Migna 760 型傅里叶转换红外

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50873036)

作者简介:王亚明(1982—),男,河南长垣县人,现在广州机械科学研究院博士后工作站工作,博士,主要从事氟材料的改性和应用研究。

* 通信联系人

光谱 (FTIR) 仪, 美国 Nicolet 公司产品; DMA242C 型动态力学分析 (DMA) 仪, 德国耐驰公司产品; JEM-100CX 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 PHHNBR

制备 PHHNBR 的配方为: HNBR 100, 偶联剂 A-151 30, 硫化剂 DCP 2.5, 双酚 A 112.5。

按配方将 HNBR 和偶联剂 A-151 加入 Hakke 转矩流变仪中, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混合 10 min 后加入引发剂 (硫化剂 DCP), 反应 1 h 后加入催化剂 (对甲苯磺酸) 和双酚 A, 继续反应 4 h, 然后以丙酮为溶剂抽提除去未反应的偶联剂、双酚 A 及低相对分子质量缩合物, 即制得 PHHNBR (接枝率约为 26%)^[14]。

1.3.2 PHHNBR/FKM 反应型并用胶

PHHNBR/FKM 反应型并用胶的基本配方为: FKM 100, 炭黑 N990 20, 氧化镁 3, 氢氧化钙 6, 硫化剂 BPP 0.4, PHHNBR 变量 (未加入 PHHNBR 的胶料中加入 2 份双酚 AF)。

并用胶在开炼机上混炼, 开炼机辊筒速比为 1:1.42, 加料顺序为 FKM→PHHNBR→氧化镁→氢氧化钙→炭黑 N990→硫化剂 BPP, 混炼均匀后薄通 10 次, 打三角包, 下片。胶料分两段硫化, 一段硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times 10\text{ min}$; 二段硫化在烘箱中进行, 硫化条件为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 FTIR 分析

采用 FTIR 仪对 PHHNBR 进行分析。

1.4.2 动态力学性能

采用 DMA 仪测试并用胶的动态力学性能, 测试条件: 拉伸模式, 频率 1 Hz, 温度 $-100\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4.3 TEM 分析

PHHNBR/FKM 混炼胶的微观结构采用 TEM 观察, 观察前采用超薄切片机在 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻切片。

1.4.4 物理性能

硫化胶物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

PHHNBR 的 FTIR 谱如图 1 所示。

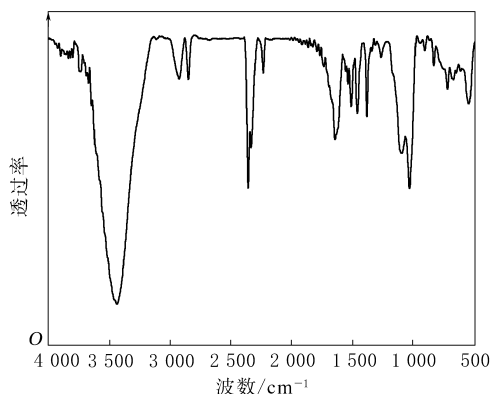
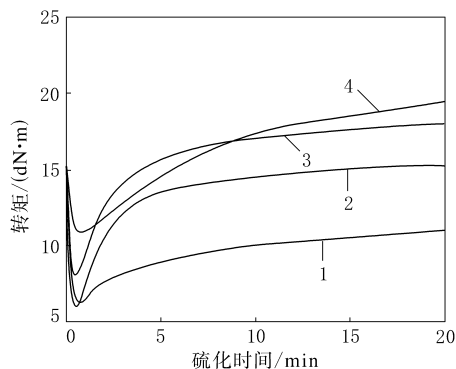


图 1 PHHNBR 的 FTIR 谱

从图 1 可以看出, 波数为 3400 cm^{-1} 处为 PHHNBR 支链上酚羟基的振动吸收峰, $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 处的 4 个吸收峰与 PHHNBR 侧挂支链上的苯环有关, $1110, 1079$ 和 608.7 cm^{-1} 处的 3 个吸收峰与侧链上的硅氧键有关, 这表明 PHHNBR 分子链上含有苯环、酚羟基和硅氧键。

2.2 硫化特性

PHHNBR/FKM 反应型并用胶的硫化曲线如图 2 所示。



PHHNBR 用量/份: 1—15; 2—25; 3—40; 4—50。

图 2 PHHNBR/FKM 反应型并用胶的硫化曲线

从图 2 可以看出: 当 PHHNBR 用量为 15, 25, 40 和 50 份时, 并用胶的 M_L 分别为 6.23, 6.00, 8.25 和 10.91 $\text{dN}\cdot\text{m}$; M_H 分别为 11.03, 15.24, 18.01 和 20.38 $\text{dN}\cdot\text{m}$; M_H-M_L 分别为 4.80, 9.24, 9.76 和 9.47 $\text{dN}\cdot\text{m}$, 可见随着 PHHNBR 用量的增大, 并用胶的 M_H-M_L 先增大后趋于稳定。分析认为: M_H-M_L 与并用胶硫

化前后交联密度变化有关, PHHNBR 自身的交联密度不会发生改变, 但当其用量较小时, 没有足够的酚羟基使其与 FKM 发生交联反应, 导致并用胶交联密度较小; 当 PHHNBR 用量较大时, FKM 分子链已充分交联且 PHHNBR 相交联密度基本不变, 因此并用胶交联密度变化不大。上述现象同时说明, PHHNBR 能够与 FKM 发生交联反应, 并用胶能够实现自身硫化。

2.3 物理性能

PHHNBR 用量对 PHHNBR/FKM 反应型并用胶物理性能的影响如图 3~5 所示。

从图 3 可以看出: 并用胶的拉伸强度明显高于 FKM 硫化胶; 随着 PHHNBR 用量的增大, 并用胶 100% 定伸应力增大, 拉伸强度先增大后略有减小。与 FKM 相比, PHHNBR 的模量较大, 因此随着其用量的增大并用胶的 100% 定伸应力和拉伸强度增大, 但 PHHNBR 用量过大会出现自身团聚, 使得局部交联密度下降, 导致并用胶拉

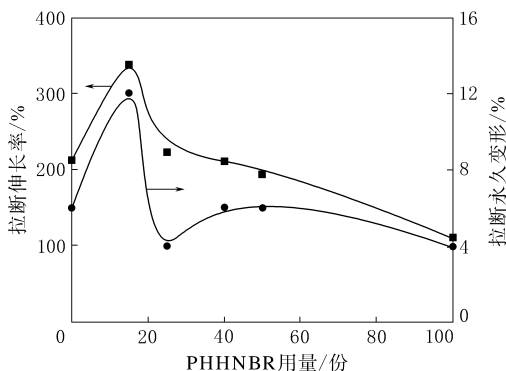


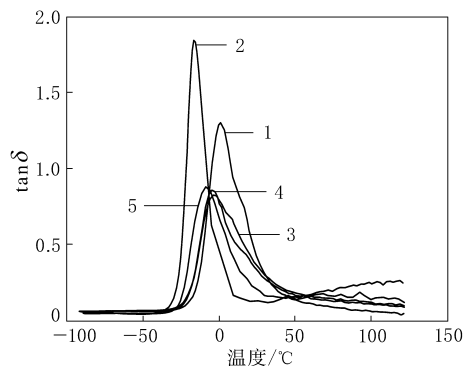
图 5 PHHNBR 用量对并用胶拉断伸长率和拉断永久变形的影响

伸强度下降。

从图 4 和 5 可以看出: 随着 PHHNBR 用量的增大, 并用胶的邵尔 A 型硬度呈增大趋势, 撕裂强度总体变化不大, 拉断伸长率和拉断永久变形呈减小趋势, 这主要是由于随着 PHHNBR 用量的增大, 并用胶交联密度增大所致; 当 PHHNBR 的用量为 15 份时, 由于并用胶交联密度较低, 因此其拉断伸长率和拉断永久变形均高于 FKM 硫化胶。

2.4 动态力学性能

FKM, HNBR 和 PHHNBR/FKM 反应型并用胶的 DMA 曲线如图 6 所示, 图中 $\tan\delta$ 为损耗因子。



1—FKM; 2—HNBR; 3~5—PHHNBR/FKM 反应型并用胶, PHHNBR 用量分别为 15, 50 和 100 份。

图 6 FKM, HNBR 和 PHHNBR/FKM 反应型并用胶的 DMA 曲线

从图 6 可以看出: PHHNBR/FKM 反应型并用胶只有一个 $\tan\delta$ 峰, 表明并用胶中 FKM 与 PHHNBR 相容性较好; 并用胶的 $\tan\delta$ 峰值和 $\tan\delta$ 峰值温度 [即玻璃化温度 (T_g)] 均低于

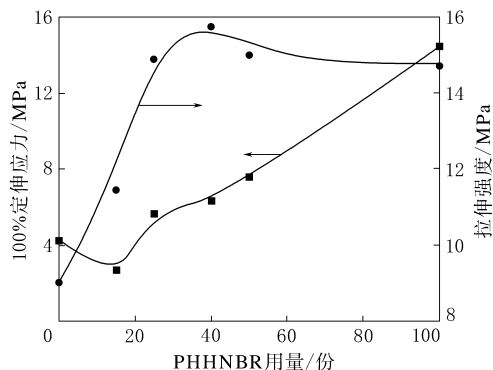


图 3 PHHNBR 用量对并用胶 100% 定伸应力和拉伸强度的影响

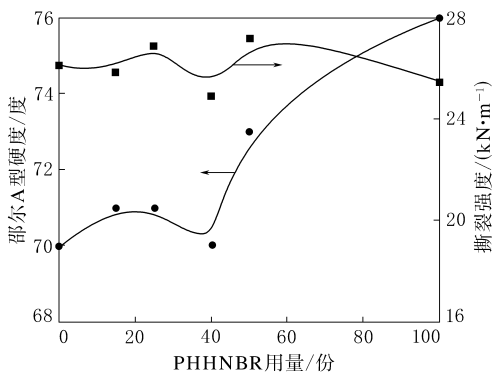


图 4 PHHNBR 用量对并用胶邵尔 A 型硬度和撕裂强度的影响

FKM,当 PHHNBR 的用量分别为 15,50 和 100 份时,并用胶的 T_g 分别为 -3.7 , -4.7 和 -8.7 $^{\circ}\text{C}$,而 FKM 的 T_g 为 1 $^{\circ}\text{C}$, T_g 降低有利于改善耐低温性能。

2.5 TEM 分析

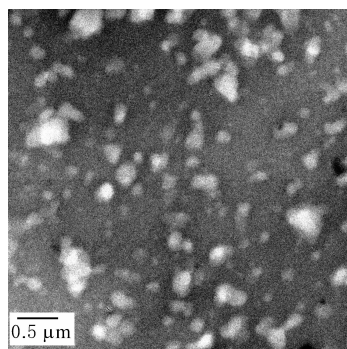
PHHNBR/FKM 反应型并用胶的 TEM 照片如图 7 和 8 所示,图中深色部分为 FKM,浅色部分为 PHHNBR。

从图 7 可以看出,PHHNBR/FKM 并用胶中,PHHNBR 以岛状均匀分散并嵌入在 FKM 连续相中,尺寸多在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下,最小尺寸在 200 nm 以下。

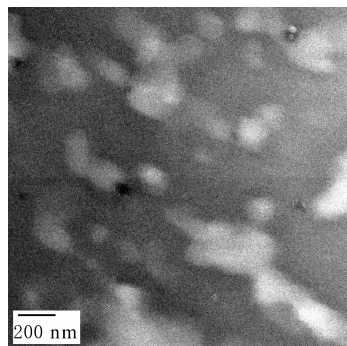
从图 8 可以看出,当 PHHNBR 的用量达到 50 份时,FKM 和 PHHNBR 均为连续相,同时混炼胶内部还存在 FKM 和 PHHNBR 各自分散结构,分散相的尺寸约为几百纳米。

3 结论

(1) PHHNBR 具有支化多酚羟基结构,PHHNBR/FKM 反应型并用胶可以实现自身的

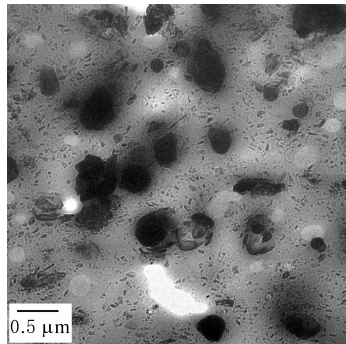


(a)放大 4 800 倍

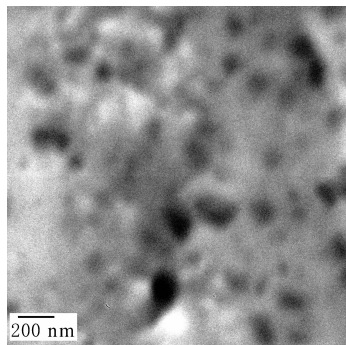


(b)放大 11 000 倍

图 7 PHHNBR 用量为 25 份的并用胶的 TEM 照片



(a)放大 4 800 倍



(b)放大 11 000 倍

图 8 PHHNBR 用量为 50 份的并用胶的 TEM 照片
硫化。

(2) PHHNBR/FKM 反应型并用胶的拉伸强度明显高于 FKM 硫化胶,撕裂强度相当。

(3) PHHNBR 与 FKM 的相容性良好,并用胶 T_g 明显低于 FKM,耐低温性能提高。

参考文献:

- [1] Kader M A, Bhowmick A K. Effect of Filler on the Mechanical, Dynamic Mechanical, and Aging Properties of Binary and Ternary Blends of Acrylic Rubber, Fluorocarbon Rubber, and Polyacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(1): 278-286.
- [2] Maiti M, Bhowmick A K. Structure and Properties of Some Novel Fluoroelastomer/Clay Nanocomposites with Special Reference to Their Interaction [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2006, 44(1): 162-176.
- [3] Maiti M, Bhowmick A K. Dynamic Viscoelastic Properties of Fluoroelastomer/Clay Nanocomposites [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(11): 1777-1787.
- [4] Mitra S, Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P, et al. Chemical Degradation of an Uncrosslinked Pure Fluororubber in an Alkaline Environment[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(24): 6216-6229.

- [5] de Angelis M G, Sarti G C, Sanguineti A, et al. Permeation, Diffusion, and Sorption of Dimethyl Ether in Fluoroelastomers[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2004, 42(10): 1987-2006.
- [6] Valsecchi R, Viganò M, Levi M, et al. Dynamic Mechanical and Rheological Behavior of Fluoroelastomer-Organoclay Nanocomposites Obtained from Different Preparation Methods[J]. Journal of Polymer Science, 2006, 102(5): 4484-4487.
- [7] Ghosh A, De S K. Dependence of Physical Properties and Processing Behavior of Blends of Silicone Rubber and Fluororubber on Blend Morphology[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2004, 77(5): 856-873.
- [8] Mitra S, Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P. Chemical Degradation of Fluoroelastomer in an Alkaline Environment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 195-206.
- [9] Hirano K, Suzuki K, Nakano K. Phase Separation Structure in the Polymer Blend of Fluorocarbon Elastomer and Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. Journal of Polymer Science, 2005, 95(1): 149-156.
- [10] Gomaa E. Microstructure and Miscibility of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Blends Studied by Positron Annihilation Spectroscopy[J]. Journal of Polymer Science, 2007, 105(5): 2564-2570.
- [11] Triesch O, Niklaus G, Gedenk V. Durability of Filled Natural Rubber and HNBR Compounds at Higher Temperatures[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007, 60(7/8): 376-379.
- [12] 黄安民, 王小萍, 贾德民. 甲基丙烯酸镁增强氢化丁腈橡胶的结构与形态和性能[J]. 高分子学报, 2007(12): 1154-1160.
- [13] Huang A M, Wang X P, Jia D M. Hydrogenated Nitrile Rubber/Organo-montmorillonite Nanocomposite Prepared by Polymerization in Situ and Intercalation[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(3): 234-237.
- [14] 罗远芳, 王亚明, 刘岚, 等. 支化多酚羟基聚合物及其制备方法[P]. 中国: CN 101280045, 2008-10-08.

收稿日期: 2011-08-18

Preparation and Properties of Branched Polyphenol Hydroxy HNBR/FKM Reactive Blend

WANG Ya-ming^{1,2}, LIU Lan¹, PENG Bing², WU Wen-tao², LUO Yuan-fang¹, JIA De-min¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute, Guangzhou 510700, China)

Abstract: A branched polyphenol hydroxy HNBR(PHHNBR)/FKM reactive blend was prepared, and its properties were investigated. The results showed that, the PHHNBR has the structure of branched polyphenol hydroxy, and the PHHNBR/FKM reactive blends could be self-vulcanized. The compatibility between FKM and PHHNBR was good, and comparing to FKM vulcanizates, the tensile strength of blend was higher, the tear strength was similar, the glass transition temperature was lower, and the low temperature resistance was better.

Key words: FKM; branched polyphenol hydroxy HNBR; reactive blend; glass transition temperature

利用丁腈橡胶制造轿车刹车片 消音材料的方法

中图分类号: TQ333.7; TQ336.4+2 文献标志码: D

由信义集团公司申请的专利(公开号 CN 101735496A, 公开日期 2010-06-16)“利用丁腈橡胶制造轿车刹车片消音材料的方法”, 提供了一种利用丁腈橡胶(NBR)制造轿车刹车片消音材料的方法, 即将生胶、促进剂 DM、氧化锌、硬脂

酸、硫黄、炭黑、轻质碳酸钙和防老剂 4010 经过配料→混炼→成型→硫化→检验工艺加工制成。其配方为: NBR 100, 炭黑 50~70, 轻质碳酸钙 25~50, 氧化锌 4~6, 硬脂酸 1~5, 防老剂 4010 1~3, 硫黄 1~2, 促进剂 DM 1.5。该轿车刹车片消音材料减震效果良好, 噪声在 70 dB 以下, 能够满足目前轿车刹车片减震降噪的要求。

(本刊编辑部 赵敏)