

硫化体系对氢化丁腈橡胶/氯丁橡胶并用胶性能的影响

王滕滕¹, 周丽玲^{1*}, 钟国伦^{2*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 浙江大学宁波理工学院, 浙江 宁波 315100)

摘要:研究硫化体系对氢化丁腈橡胶(HNBR)/氯丁橡胶(CR)(并用比 70/30)并用胶硫化特性、物理性能和耐热老化性能的影响。结果表明:采用硫化剂 DCP/助硫化剂 TAIC 硫化体系时,HNBR/CR 并用胶的焦烧时间较长,拉断伸长率较大,拉断永久变形较小,耐热老化性能较好;当硫化剂 DCP 用量为 5 份、助硫化剂 TAIC 用量为 3 份时,并用胶的硫化速率较大,加工安全性、耐油性能、综合物理性能和耐热老化性能较好。

关键词:氢化丁腈橡胶;氯丁橡胶;并用;硫化体系;耐热老化性能;耐油性能

中图分类号:TQ333. 7;TQ333. 92;TQ330. 1⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)02-0085-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)是 20 世纪 80 年代开发并投入批量生产的橡胶^[1],具有优异的耐高温和耐油性能^[2-3],可广泛应用于各种耐油、耐高温场合,如汽车同步带、耐油胶管、橡胶密封制品等。由于 HNBR 的合成工艺复杂,消耗溶剂较多,因此其价格非常昂贵。

氯丁橡胶(CR)具有较好的自粘性和互粘性,与 HNBR 具有较好的工艺互补性,而且其价格远低于 HNBR,因此将 HNBR 与 CR 并用具有一定的理论与实际意义。M. Rudiger 等^[4]研究过 HNBR/CR 的并用,并申请了专利。但国内对 HNBR/CR 并用的研究还未见报道。

对橡胶并用而言,选择合适的硫化体系进行硫化,提高各组分的共硫化性,是制备具有优良综合性能并用胶的关键。HNBR 的饱和度较高,一般选用过氧化物体系进行硫化;CR 常用金属氧化物进行硫化^[5]。本工作采用 5 种不同的硫化体系分别对 HNBR/CR 并用胶进行硫化,研究硫化体系对并用胶硫化特性、物理性能和耐热老化性能的影响。

作者简介:王滕滕(1986—),男,山东滕州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事氢化丁腈橡胶配方优化设计方面的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号 Zeptol 2010L,日本瑞翁公司产品;CR,牌号 121,重庆长寿化工有限责任公司产品;氧化锌和硬脂酸,上海京华化工有限公司产品;硫化剂 DCP、助交联剂 TAIC,荷兰阿克苏诺贝尔公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 并用胶的试验配方 份

组 分	配方编号				
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
硫黄	2	1	0.3	0	0
促进剂 TMTD	0	1.2	0	0	0
促进剂 NS	1	0	1	0	0
交联剂 DCP	0	0	5	5	5
助交联剂 TAIC	0	0	0	2	0

注:配方其余组分和用量为 HNBR 70,CR 30,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 445 2,增塑剂 TP-95 5。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型两辊开炼机和 QLB-D 350×350×2 型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-AI7000-M 型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司

司产品;邵尔 A 型硬度测定仪,上海化工机械四厂产品;401 型老化箱,杭州蓝天化验仪器厂产品。

1.4 试样制备

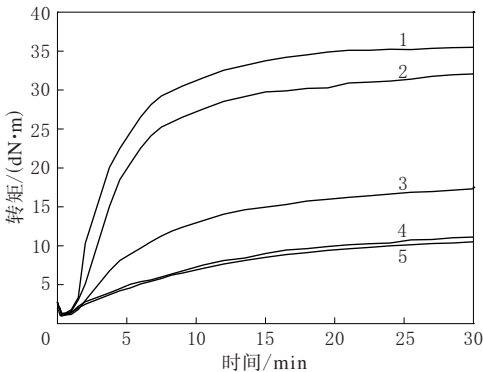
将 HNBR 和 CR 分别置于开炼机上塑炼,然后将两种塑炼胶合炼、薄通、打三角包 7 次,依次加入防老剂、促进剂、氧化锌和硬脂酸,左右割刀翻炼,加入炭黑和增塑剂,左右割刀翻炼并薄通、打三角包 3 次,最后加入硫化剂,左右割刀翻炼,薄通、打三角包 6 次后出片。胶料停放 24 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃×30 min。硫化胶停放 24 h 后进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系的影响

2.1.1 硫化特性

硫化体系对 HNBR/CR 并用胶硫化特性的影响如图 1 所示。



配方编号:1—A₁;2—A₂;3—A₃;4—A₄;5—A₅。

图 1 硫化体系对 HNBR/CR 并用胶硫化特性的影响

从图 1 可以看出:A₁ 配方并用胶的硫化速率最大,A₂ 次之;A₃ 配方并用胶的焦烧时间和正硫化时间适中,说明其既有较好的加工安全性又有较高的硫化效率,A₄ 和 A₅ 相差不大。不同硫化体系对并用胶焦烧时间和正硫化时间的影响在文献[6-7]中也有类似结论。

最大扭矩(M_H)可表征胶料的交联程度。从图 1 还可以看出,A₁ 配方并用胶的 M_H 最大,A₂,A₃,A₄,A₅ 配方并用胶依次减小。这也定性说明了采用硫黄硫化体系硫化并用胶的交联密度较大,采用过氧化物硫化体系硫化并用胶的交联密

度较小。A₄ 配方并用胶的 M_H 稍大于 A₅,说明加入助交联剂 TAIC 后在一定程度上提高了并用胶的交联密度。

2.1.2 物理性能

硫化体系对 HNBR/CR 并用胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 硫化体系对 HNBR/CR 并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
邵尔 A 型硬度/度	69	70	67	65	63
100%定伸应力/MPa	6.3	5.6	2.1	2.4	2.1
拉伸强度/MPa	22.7	21.1	18.2	17.6	17.0
拉断伸长率/%	313	300	600	526	586
拉断永久变形/%	10	10	24	28	32
125 ℃×70 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+12	+11	+9	+6	+8
拉伸强度保持率/%	92	96	111	113	118
拉断伸长率保持率/%	57	63	73	86	80

从表 2 可以看出,A₁ 配方并用胶的拉伸强度最大,A₂ 次之,A₃,A₄ 和 A₅ 相对较小。该结果与并用胶最大扭矩的变化规律一致。分析认为,硫黄硫化产生的多硫键在并用胶拉伸过程中易产生应力疏导和交联键的互换重排^[8],而采用过氧化物硫化的硫化胶不会出现这种现象^[9]。其中,A₁ 和 A₂ 配方并用胶的拉断伸长率比 A₃,A₄ 和 A₅ 小,这与某些文献报道的结论并不相符^[8,10]。分析认为,硫黄硫化体系的硫化速率比过氧化物大,在相同的硫化条件(160 ℃×30 min)下,A₁ 和 A₂ 配方并用胶的交联密度过大导致其发生硬化,因此,100%定伸应力较大,拉断伸长率较小。与 A₅ 配方并用胶相比,A₄ 配方并用胶的 100%定伸应力和拉伸强度稍大,拉断伸长率和拉断永久变形较小。柯长颢等^[11]的研究也得到了同样结论。

从表 2 还可以看出,125 ℃下老化 70 h 后,A₁ 和 A₂ 配方并用胶的拉伸强度保持率小于 100%,其余并用胶均大于 100%,说明采用硫黄体系硫化并用胶在老化过程中交联键的断裂速度大于继续交联的速度,过氧化物硫化体系则相反。A₄ 配方并用胶的拉断伸长率保持率最大,而且邵尔 A 型硬度仅增大 6 度,因此其耐热老化性能最好。

综合分析,采用硫化剂 DCP/助硫化剂 TAIC 硫化并用胶的加工安全性、综合物理性能和耐热老化性能较好。因此,后续试验以硫化剂 DCP/助硫化剂 TAIC 的硫化体系为主要研究对象,考察助硫化剂 TAIC 和硫化剂 DCP 用量对并用胶性能的影响。

2.2 助硫化剂 TAIC 的影响

助硫化剂 TAIC 用量对 HNBR/CR 并用胶性能的影响如表 3 所示。

表 3 助硫化剂 TAIC 用量对 HNBR/CR 并用胶性能的影响

项 目	助硫化剂 TAIC 用量/份				
	0	1	2	3	4
硫化仪数据(160 ℃)					
t_{s1}/min	0.86	0.87	0.92	1.06	1.76
t_{s2}/min	1.08	1.26	1.45	1.86	1.93
t_{90}/min	19.01	18.14	17.34	16.95	16.56
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.01	0.85	1.04	0.82	0.88
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.56	12.44	12.44	15.99	16.43
邵尔 A 型硬度/度	63	64	65	65	66
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.4	2.4	2.4
拉伸强度/MPa	17.0	17.3	17.6	18.3	18.9
拉断伸长率/%	586	555	526	511	501
拉断永久变形/%	40	32	28	28	26
125 ℃×48 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+4	+4	+5
拉伸强度保持率/%	119	115	118	114	112
拉断伸长率保持率/%	83	85	88	91	88
125 ℃×70 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+8	+7	+6	+5	+6
拉伸强度保持率/%	118	113	113	113	112
拉断伸长率保持率/%	80	83	86	89	85

注:硫化剂 DCP 用量为 5 份。

从表 3 可以看出,随着助硫化剂 TAIC 用量的增大,HNBR/CR 并用胶的焦烧时间延长,硫化速率增大。这说明加入助硫化剂 TAIC 既可提高并用胶的硫化效率,又可提高其加工安全性。对大多数橡胶来讲,焦烧时间越长,其硫化速率越小^[12-13]。随着助硫化剂 TAIC 用量的增大,并用胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和拉伸强度小幅增大,拉断伸长率和拉断永久变形减小。分析认为,助硫化剂 TAIC 在过氧化物硫化体系中不仅起助硫化的作用,而且可以起稳定体系自由基的作用^[14],其用量越大,并用胶的交联密度越大,因此并用胶拉伸强度增大,拉断伸长率减小。

从表 3 还可以看出,并用胶在 125 ℃下老化

48 h 或 70 h 后,其拉伸强度保持率均在 100%以上,说明 HNBR/CR 并用胶在老化过程中继续交联速度大于交联键断裂速度,当助硫化剂 TAIC 的用量为 3 份时,并用胶邵尔 A 型硬度变化最小,拉断伸长率保持率最大,耐热老化性能最好。

2.3 硫化剂 DCP 的影响

2.3.1 物理性能

硫化剂 DCP 用量对 HNBR/CR 并用胶性能的影响如表 4 所示。

表 4 硫化剂 DCP 用量对 HNBR/CR 并用胶性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份					
	3.5	5	6.5	8	9.5	11
硫化仪数据(160 ℃)						
t_{s1}/min	0.90	1.06	1.08	1.11	1.13	1.14
t_{s2}/min	1.83	1.86	1.90	1.86	1.89	1.92
t_{90}/min	15.31	16.95	17.11	17.50	18.36	18.80
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.00	0.82	1.09	1.15	1.02	0.96
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.86	15.99	16.91	17.99	18.43	19.19
邵尔 A 型硬度/度	62	65	67	70	71	71
100%定伸应力/MPa	2.0	2.4	3.0	3.5	3.6	3.7
拉伸强度/MPa	17.3	18.6	19.6	21.0	20.2	19.8
拉断伸长率/%	543	511	488	476	436	396
拉断永久变形/%	40	32	28	28	26	
125 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+4	+4	+4	+5	+5
拉伸强度保持率/%	116	114	113	108	109	101
拉断伸长率保持率/%	88	91	89	88	87	84
125 ℃×70 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+5	+6	+6	+5	+5
拉伸强度保持率/%	116	113	112	105	102	101
拉断伸长率保持率/%	86	89	86	85	84	83

注:助硫化剂 TAIC 用量为 3 份。

从表 4 可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,HNBR/CR 并用胶的最大转矩增大,这是并用胶交联密度增大的结果;焦烧时间变化不大,正硫化时间明显延长。

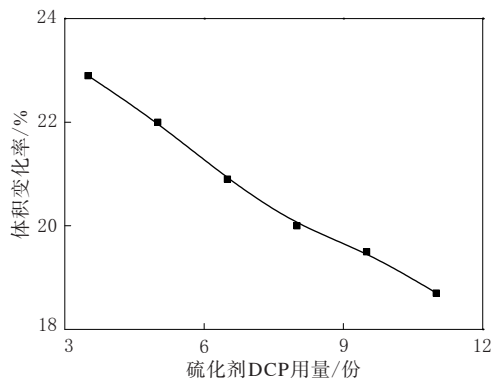
从表 4 还可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,HNBR/CR 并用胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力均增大,这是交联密度增大导致并用胶硬化的结果;并用胶的拉伸强度先增大后减

小,这是因为并用胶交联密度增大后,硫化网络越来越紧密,因此拉伸强度提高,当交联密度过大时,硫化网络的不均匀程度增加,在外力作用下容易产生应力集中,导致拉伸强度降低^[15]。交联密度的增大使得链段的活动能力越来越差,因此并用胶拉伸伸长率减小。

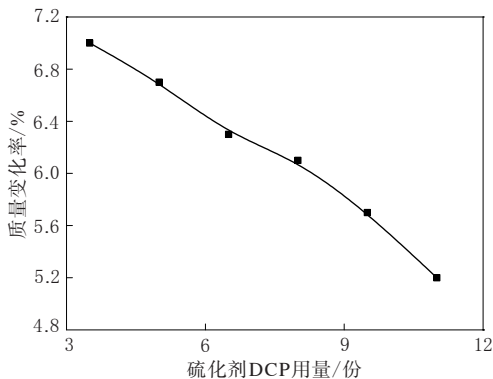
从表4还可以看出,并用胶在125℃下老化48 h或70 h后,拉伸强度保持率均大于100%,说明并用胶在老化过程中,继续交联的速度大于交联键的断裂速度。随着硫化剂DCP用量的增大,并用胶的耐热性能先提高后降低,当硫化剂DCP的用量为5份时,并用胶的拉断伸长率保持率最高,邵尔A型硬度变化最小,耐热老化性能最好。从加工性能、物理性能和耐热老化性能方面综合考虑,硫化剂DCP的适宜用量为5份。

2.3.2 耐油性

硫化剂DCP用量对HNBR/CR并用胶耐油性能的影响如图2所示。



(a) 体积变化率



(b) 质量变化率

图2 硫化剂DCP用量对HNBR/CR并用胶耐油性能的影响

从图2可以看出,随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR/CR并用胶的体积变化率和质量变化率均减小,说明并用胶的耐油性能提高。分析认为,硫化剂DCP的用量越大,体系的交联密度越大,交联网络愈加紧密,阻碍油分子进入交联网络中的效果更好,因此耐油性能提高。

3 结论

(1)采用硫化剂DCP/助硫化剂TAIC硫化体系时,HNBR/CR并用胶的加工安全性较好,综合物理性能优异,耐热老化性能优良。

(2)助硫化剂TAIC既可起提高硫化效率的作用,还可以提高加工安全性。随着助硫化剂TAIC用量的增大,并用胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和拉断永久变形减小,当助硫化剂TAIC用量为3份时,并用胶的耐热老化性能最好。

(3)随着硫化剂DCP用量的增大,并用胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小,耐油性能提高。当硫化剂DCP用量为5份时,并用胶的耐热老化性能最好。

参考文献:

- [1] 郑长伟. 氢化丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 43-46.
- [2] Stephens H L, Bhowmick A K. Handbook of Elastomer(2nd edition)[M]. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [3] Singa N K, Bhattacharjee S, Sivaram S. Hydrogenation of Diene Elastomers, Their Properties and Applications: A Critical Review[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(3): 309.
- [4] Rudiger M, Joachim T, Hartmuth B, et al. Rubber Compounds of Polychloroprene and Hydrogenated Nitrile Rubber[P]. USA: USP 051872323, 1990-10-09.
- [5] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] 杨坤民, 陈福林, 岑兰, 等. EPDM 硫黄硫化体系的优化设计[J]. 橡胶工业, 2005, 52(1): 18-22.
- [7] 杨坤民, 陈福林, 岑兰, 等. 三元乙丙橡胶的复合交联[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(1): 52-53.
- [8] 王勇, 周琦, 高新文, 等. 硫化体系对 NBR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 28-30.
- [9] 陈福林, 岑兰, 周彦豪. 硫化体系对 CR/EPDM 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54(5): 271-274.

- [10] 雷昌纯,张立群,李洪福,等. HNBR/EPDM 共混物结构与性能的研究[J]. 橡胶工业,2000,47(5):259-262.
- [11] 柯长颢,韩凤兰,李锦山. 不同助交联剂在 HNBR 中的应用[J]. 特种橡胶制品,2003,24(1):7-9.
- [12] 陈福林,岑兰,周彦豪. 硫化体系对 CR/EPDM 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(5):271-274.
- [13] 齐立杰,杜爱华,赵志超,等. TPI 和不同硫化体系下硫黄用

量对 TPI/NR/BR 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2009,56(6):346-350.

- [14] 张殿荣. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

- [15] 付丙秀,张芬芬,周丽玲. 低硬度网球胶料的研制[J]. 橡胶工业,2010,57(1):44-47.

收稿日期:2012-08-11

Influence of Curing Systems on Properties of HNBR/CR Blend

WANG Teng-teng¹, ZHOU Li-ling¹, ZHONG Guo-lun²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Zhejiang University Ningbo Institute of Technology, Ningbo 315100, China)

Abstract: The influence of curing systems on the curing behavior, physical properties and thermal aging property of HNBR/CR blend (blend ratio 70/30) was investigated. The results showed that, when the curing system of main curing agent DCP and co-curing agent TAIC was used, the scorch time of HNBR/CR blend was longer, elongation at break was higher, tensile set at break was lower, and thermal aging property was better. When the addition levels of DCP and TAIC were 5 and 3 phr respectively, the curing rate of HNBR/CR blend was high, and processing safety, oil resistance, comprehensive physical properties and thermal aging property were good.

Key words: HNBR; CR; blend; curing system; thermal aging property; oil resistance

俄罗斯西布尔与中国石化将合建橡胶企业

中图分类号: TQ333.3/.7 文献标志码: D

2012 年 10 月 31 日, 俄罗斯气体加工和石化公司西布尔与中国石化国际事业(香港)有限公司在北京签署了关于中国石化认购西布尔公司克拉斯诺雅尔斯克市合成橡胶厂股份公司 25% 股份+1 股的协议。

据西布尔公司首席执行官德米特里·科诺夫介绍, 克拉斯诺雅尔斯克市橡胶厂年产能为 4.2 万 t。2012 年 4 月, 双方签署了一份关于在克市橡胶厂基础上设立合资企业、生产丁腈橡胶(NBR)的合作框架协议。为参与管理, 中国石化认购该橡胶厂 25% 股份+1 股。一旦合资企业成立, 其股东将考虑将该厂 NBR 年产能由 4.2 万 t 提高到 5.6 万 t, 其中很大一部分产品将销往中国市场。

与此同时, 西布尔还计划与中国石化合作在上海设立合资企业生产 NBR 和异戊橡胶, 目前已基本完成项目的可行性研究。初步预计, 这两

种橡胶未来年产能都将达到 5 万 t 的水平。科诺夫称, 两个合资项目拟使用西布尔的专利技术和工艺, 主要原料将从中国获得, 主要的目标市场亦是中国。

科诺夫表示, 虽然中国经济面临着一定的下行压力, 但石化行业的前景依然乐观。对于西布尔而言, 在合成橡胶方面拥有世界领先的技术和工艺, 希望借助与中国石化的合作, 更好地开拓庞大的中国市场。对中国石化而言, 则可以获得相关技术的使用权, 并通过合资项目增强在合成橡胶领域的竞争力。

西布尔公司是俄罗斯、独联体乃至中欧和东欧范围内最大的综合性石化企业, 产品包括基础聚合物、合成橡胶、塑料、中间体等有机合成制品和化学材料。目前, 西布尔公司在俄罗斯拥有 27 个生产基地。2011 年, 西布尔在中国市场的销售额近 4 亿欧元。

(摘自《中国化工报》, 2012-11-02)