

丁腈橡胶/氯丁橡胶并用胶性能的研究

张元刚, 孙 何, 曲文月, 刘中华, 宋 伟

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究NBR/CR并用比、硫化体系和补强体系对NBR/CR并用胶物理性能和导电性能的影响。结果表明: 当NBR/CR并用比为70/30, 氧化锌、氧化镁、硫黄和促进剂DM用量分别为6、6、4和0.6份, 炭黑N550用量为50份时, 并用胶的物理性能最佳, 体积电阻率适当。

关键词: 丁腈橡胶; 氯丁橡胶; 并用胶; 硫化体系; 补强体系; 物理性能; 体积电阻率

中图分类号: TQ333. 5; TQ333. 7; TQ330. 38⁺1/5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

丁腈橡胶(NBR)由丁二烯-丙烯腈经乳液聚合合法制得, 具有优异的耐油性能和耐磨性能以及良好的气密性, 但臭氧环境下NBR会加速老化, 因而在多种场合下的应用受到限制^[1-6]。NBR的极性较强, 为了弥补缺陷常采用非极性橡胶与之共混, 但混炼效果较差^[7]。氯丁橡胶(CR)是极性橡胶, 由氯丁二烯(2-氯-1, 3-丁二烯)为主要原料进行 α -聚合而成^[8-11], 具有良好的耐臭氧性能和绝缘性能。将NBR与CR并用, 既能弥补NBR的缺陷, 又能扩大两种胶的应用范围^[12-14]。

本工作选用具有良好耐油性能和优良加工性能的NBR与稳定剂为秋兰姆、具有储存时间较长、稳定性好、耐焦烧性能良好特点的硫醇调节型CR, 研究NBR/CR并用比、硫化体系和补强体系对NBR/CR并用胶物理性能的影响, 进而确定最优配方。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号4155, 上海岩中实业有限公司产品; CR, 牌号232, 重庆长寿捷圆化工有限公司产品; 白炭黑, 德国德固赛公司产品; 环保型间苯二酚甲醛树脂SL-3020, 华奇化工有限公司产品; 炭黑N550, 卡博特化工有限公司产品。

基金项目: 高等学校博士学科专项科研基金资助课题(20123719120004); 国家自然科学基金资助项目(51345006)

作者简介: 张元刚(1973—), 男, 山东省青岛人, 青岛科技大学讲师, 硕士, 主要从事橡胶机械方面的研究。

E-mail: 1913496300@qq.com

1.2 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; UM-2050型门尼粘度计和TS2005b型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 试样制备

将NBR和CR加入密炼机中进行塑炼, 初始温度为60℃, 转速为65 r·min⁻¹, 待塑炼胶冷却至室温时, 加入小料混炼50 s, 提压砣, 加入炭黑混炼50 s, 依次加入白炭黑和环保型芳烃油V700混炼50 s, 间隔50 s混炼两次, 提压砣10 s, 待胶料温度为110℃左右, 30 s后排胶。将混炼胶置于开炼机上过辊冷却, 出现堆积胶后加入硫化体系, 左右割刀6次, 调整辊距打三角包及圆包6次, 薄通, 下片。

1.4 性能测试

门尼粘度按照GB/T 1232.1—2000进行测试; 拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试; 邵尔A型硬度按照GB/T 531—2009进行测试; 耐臭氧老化性能按照GB/T 13642—1992进行测试; 恒温恒湿试验箱参数设定按照JJF 060—2010进行。

2 结果与讨论

2.1 NBR/CR并用比

试验配方: NBR/CR 100, 炭黑N550 50, 白

炭黑 30,硬脂酸 1,氧化镁 4,SL-3020 2,环保型芳烃油V700 6,防老剂4020 2,防老剂RD 2,癸酸钴 2,氧化锌 8,硫黄 6,促进剂DM 1,粘合剂RA-65 1。1[#]—6[#]配方的NBR/CR并用比分别为100/0,90/10,80/20,75/25,70/30和65/35。

不同并用比NBR/CR并用胶的物理性能如表1所示。

从表1可以看出:随着CR用量增大,胶料的门尼粘度增大,这是因为CR的相对分子质量较NBR

大,随着CR用量增大两种橡胶的相容性变差,导致体系门尼粘度增大;并用胶的邵尔A型硬度变化不大;拉伸强度先增大后减小,当CR用量为30份时,拉伸强度最大,这是因为当CR用量为30份时, t_{10} 最长,保证了胶料的加工安全性,当CR用量达到35份时, t_{10} 最短,胶料易发生焦烧现象;体积电阻率先增大后减小,当CR用量为30份时,体积电阻率最大,这是因为CR用量较小时,两种橡胶的混合程度较好,CR的体积电阻率较NBR大,因此体积电阻率随着CR用量增大而增大,当CR用量超过

表1 不同并用比NBR/CR并用胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	51	59	61	65	67	83
t_{10}/min	3.53	2.85	4.30	5.27	5.82	2.20
邵尔A型硬度/度	60	61	60	62	63	61
拉伸强度/MPa	19.43	19.97	20.84	22.56	23.14	20.50
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	11.54	20.55	25.07	33.64	35.82	30.96
100 °C $\times$ 24 h老化后						
邵尔A型硬度/度	60	62	63	63	64	64
拉伸强度/MPa	17.02	17.32	18.84	20.59	21.69	19.14
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	28.09	41.73	42.02	64.39	73.12	41.07
油腐蚀后 ¹⁾						
邵尔A型硬度/度	63	65	64	63	63	65
拉伸强度/MPa	14.15	16.09	16.96	17.53	20.17	15.16
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	10.35	11.62	14.10	16.43	19.63	12.94

注:1) 试验在常温常压下进行,采用5[#]轻柴油。

30份后,胶料混炼困难,两种橡胶的相容性变差,导致体积电阻率减小。

从表1还可以看出:老化后,NBR/CR并用比为70/30的并用胶物理性能较好,这是因为CR的耐老化性能较好,在最优NBR/CR并用比下能提高并用胶的耐老化性能;随着CR用量增大,并用胶的耐油性先提高后降低,当NBR/CR并用比为70/30时,并用胶的耐油性最佳。

2.2 硫化体系

不同硫化体系NBR/CR并用胶配方见表2。

硫化体系对NBR/CR并用胶拉伸强度和体积电阻率的影响如表3所示。

从表3可以看出:当氧化锌、氧化镁、硫黄和促进剂DM用量分别为6,6,4和0.6份时,老化前、热老化后和油腐蚀后并用胶的拉伸强度相对较大,分析认为,当氧化锌用量较小时,胶料在硫化过程中会出现欠硫现象,导致硫化胶拉伸强度减小,而

表2 不同硫化体系NBR/CR并用胶配方 份

配方编号	氧化锌	氧化镁	硫黄	促进剂DM
7 [#]	2	2	4	0.4
8 [#]	2	4	5	0.6
9 [#]	2	6	6	0.8
10 [#]	2	8	7	1
11 [#]	4	2	5	0.8
12 [#]	4	4	4	1
13 [#]	4	6	7	0.4
14 [#]	4	8	6	0.6
15 [#]	6	2	6	1
16 [#]	6	4	7	0.8
17 [#]	6	6	4	0.6
18 [#]	6	8	5	0.4
19 [#]	8	2	7	0.6
20 [#]	8	4	6	0.4
21 [#]	8	6	5	1
22 [#]	8	8	4	0.8

注:配方其他组分和用量为NBR/CR 70/30,炭黑N550 50,白炭黑 30,硬脂酸 1,SL-3020 2,环保型芳烃油V700 6,防老剂4020 2,防老剂RD 2,癸酸钴 2,粘合剂RA-65 1。

表3 硫化体系对NBR/CR并用胶拉伸强度和体积电阻率的影响

项 目	配方编号																
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]	21 [#]	22 [#]	
拉伸强度/MPa																	
老化前	19.1	19.3	20.7	21.2	22.2	23.0	21.2	22.7	20.7	24.1	25.2	24.3	21.7	22.1	21.9	19.9	
100℃×24 h老化后	18.2	18.8	19.3	19.9	21.2	22.1	19.2	20.9	19.3	22.2	22.8	22.1	18.9	20.0	20.3	17.3	
油腐蚀后 ¹⁾	16.5	17.4	18.1	18.6	18.7	20.5	18.4	19.8	17.4	20.1	20.9	21.1	17.6	18.5	19.4	16.2	
体积电阻率×10 ⁻¹² /(Ω·cm)																	
老化前	17.5	18.1	20.8	19.4	25.3	23.9	28.2	36.1	39.9	47.9	37.8	30.1	20.5	25.7	26.9	22.3	
100℃×24 h老化后	28.1	31.9	35.2	32.7	40.1	39.7	39.9	40.5	55.1	46.7	77.1	47.2	46.9	35.8	36.2	28.1	
油腐蚀后 ¹⁾	11.1	11.9	12.7	16.8	19.7	8.3	11.2	14.1	12.3	17.5	20.2	17.1	16.7	17.8	14.3	13.8	

注:同表1。

当氧化锌用量较大时,胶料极易发生过硫现象,过硫使交联键断裂,从而导致拉伸强度减小;与老化前相比,老化后并用胶的体积电阻率增大,这是因为在热老化条件下,胶料体积发生膨胀,分子间距增大,导致体积电阻率增大。

从表3还可以看出,并用胶的体积电阻率均为同一数量级,综合考虑并用胶拉伸强度,选取17[#]配方为基础配方研究炭黑N550用量对NBR/CR并用胶物理性能的影响,N550用量分别为30,40,50和60份。

2.3 补强体系

2.3.1 硬度

炭黑N550用量对NBR/CR并用胶硬度的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着炭黑N550用量增大,并用胶的邵尔A型硬度增大。拟合后可知,每增大1份炭黑N550用量,并用胶的邵尔A型硬度增大0.44度,在保证其他物理性能的前提下,可通过改变炭黑N550用量调整并用胶的硬度。

2.3.2 拉伸强度和体积电阻率

炭黑N550用量对NBR/CR并用胶的拉伸强度

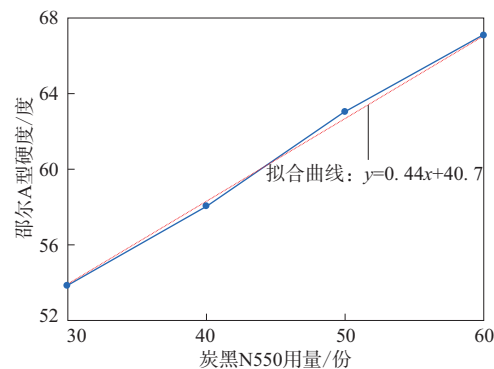


图1 炭黑N550用量对NBR/CR并用胶硬度的影响

和体积电阻率的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着炭黑N550用量增大,并用胶的拉伸强度先增大后减小,这是因为当炭黑N550用量较小时,体系中扯断嵌固端较少,拉伸强度随着炭黑N550用量增大而增大,当炭黑N550用量超过50份后,填料的分散性变差,拉伸强度减小;随着炭黑N550用量增大,体积电阻率减小,当炭黑N550用量超过50份后,并用胶的体积电阻率显著减小,这是因为当炭黑N550用量小于50份时,炭黑未达到最佳分散效果的用量,引起体积电阻率小幅下降,而当炭黑N550用量超过50份后,一方面填料的分散性变差,另一方面炭黑N550用量较大影响了硫化过程中交联键的产生,交联键较少,炭黑N550粒子在胶料中的运动阻力减小,导致体积电阻率急剧下降。

3 结论

当NBR/CR并用比为70/30,硫化体系中氧化锌、氧化镁、硫黄和促进剂DM用量分别为6、6、4和

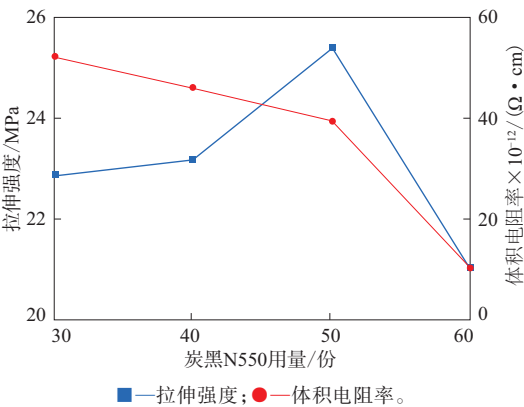


图2 炭黑N550用量对NBR/CR并用胶的拉伸强度和体积电阻率的影响

0.6份,炭黑N550用量为50份时,并用胶的物理性能最佳。

参考文献:

- [1] 左孔成. 丁腈橡胶杂化阻尼材料的性能与表征[D]. 成都:西南交通大学,2014.
- [2] 孙默冉. 丁腈橡胶制品及其助剂在变压器油中热老化机理研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学,2013.
- [3] 张保岗. 丁腈橡胶微观结构与性能及高性能丁腈磁性橡胶的制备研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.
- [4] 姚兴芳,范时军,张世锋. 丁腈橡胶增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂,2009,24(3):52-55.
- [5] 宋智彬,王庆富,刘冬,等. 丁腈橡胶与丁苯橡胶共混胶的性能研究[J]. 世界橡胶工业,2009,36(3):5-7.
- [6] 郑红兵,李晶,赵又穆. 丁腈橡胶防护体系的技术进展[J]. 橡胶工业,2017,64(1):55-59.
- [7] Han D H, Choi M C, Jeong J H, et al. Properties of Acrylonitrile

Butadiene Rubber (NBR)/Poly (Lactic Acid) (PLA) Blends and Their Foams[J]. Composite Interfaces,2016,23(8):1-10.

- [8] 张鹏飞,温世鹏,张立群,等. 二氧化硅超细短纤维/氯丁橡胶复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业,2012,59(3):133-137.
- [9] 王滕滕,周丽玲,钟国伦. 硫化体系对氢化丁腈橡胶/氯丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2013,60(2):85-89.
- [10] 赵海军,柏常春,吴继春,等. 氯丁橡胶SN232的加工工艺及性能研究[J]. 橡胶工业,2013,60(7):413-416.
- [11] 蔡海军,宗胜,王巧福,等. 氯丁橡胶环保促进剂MTT的试验[J]. 橡胶工业,2016,63(4):216-221.
- [12] 韩艳春,侯家瑞,吴建芹,等. 炭黑对氯丁橡胶发泡材料结构及性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(7):407-411.
- [13] 郑丛丛,韩丙凯,崔尊杰,等. 短纤维补强氯丁橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2015,62(1):15-20.
- [14] 肖凤亮,陈翔,连晓磊. 氯丁橡胶/芳纶浆粕/氢化丁腈橡胶复合油封的研制[J]. 橡胶工业,2015,62(1):45-49.

收稿日期:2018-04-16

Study on Properties of NBR/CR Blends

ZHANG Yuangang, SUN He, QU Wenyue, LIU Zhonghua, SONG Wei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of NBR/CR blending ratio, curing system and reinforcing system on the physical properties and conductivity of NBR/CR blends were investigated. The results showed that, when the NBR/CR blending ratio was 70/30, the amount of zinc oxide, magnesium oxide, sulfur and accelerator DM were 6, 6, 4 and 0.6 phr, and the amount of carbon black N550 was 50 phr, the physical properties of blends were the best, and volume resistivity was proper.

Key words: NBR; CR; blend; curing system; reinforcing system; physical property; volume resistivity