

丁腈橡胶-40/三元共聚型氯醚橡胶并用的研究

刘毓真 王 军 周友生

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 对丁腈橡胶-40(NBR-40)与三元共聚型氯醚橡胶(CHC)进行了并用研究,发现二者之间的相容性良好。NBR-40/CHC 并用比为80/20时,胶料的综合物理性能较好;为70/30时,胶料耐40#机油的性能最好;耐四氯化碳溶剂的性能随并用比的减小(CHC用量增加)而提高。胶料硫化体系以过氧化物硫化体系[过氧化二异丙苯(DCP)/硫黄/四氧化三铅/促进剂NA-22]最佳,补强剂选用中超耐磨炭黑。

关键词 丁腈橡胶,氯醚橡胶,橡胶并用

众所周知,丁腈橡胶的耐油、耐热和气密性能较好,但耐臭氧、耐低温和耐屈挠性能较差;氯醚橡胶的耐油、耐热、耐臭氧、耐有机溶剂(特别是氟里昂)及气密性能优良,但加工性能较差、强力较低、老化后期易发粘和价格昂贵。为了改善丁腈橡胶的耐臭氧、耐低温、耐屈挠龟裂和耐有机溶剂等性能,克服氯醚橡胶使用上的一些不足,我们进行了丁腈橡胶-40和三元共聚型氯醚橡胶的并用研究,取得较好的效果。现将本研究的情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

三元共聚型氯醚橡胶(CHC),沧州市合成橡胶厂产品;丁腈橡胶-40(NBR-40),兰州石油化学工业公司产品。

1.2 胶料配方及炼胶工艺

试验所用基本配方为:NBR-40/CHC 100;过氧化二异丙苯(DCP) 1.5;硫黄 0.3;四氧化三铅 5;促进剂NA-22 1.5;硬脂酸锌 1;防老剂NBC 1;高耐磨炭黑 60;液体NBR 5。

将NBR-40进行塑炼,然后在开炼机上与CHC共混,混匀后,依次加入硬脂酸锌、四

氧化三铅、防老剂NBC、高耐磨炭黑、增塑剂(液体NBR),再加入DCP、硫黄和促进剂NA-22,薄通7次,下片。

1.3 性能测试

胶料正硫化点用LH-Ⅱ型硫化仪于160℃下测试;各项力学性能按国家标准进行测试;耐老化性能在热空气老化箱中,于100℃×48h条件下老化后测试。

2 结果与讨论

2.1 NBR-40与CHC的相容性

将NBR-40/CHC并用比为70/30的混炼胶摄取电镜照片(电子显微镜为JEM-2000EX型,日本JEOL电子公司生产),如图1所示,图中深色部分为NBR-40相,浅色部分为CHC相。图2为纯NBR-40胶料的电镜照片。由图1看出,两相之间无明显界面,且相互渗透,说明NBR-40与CHC的相容性很好。

2.2 NBR-40与CHC的并用比对胶料物理机械性能及老化性能的影响

由于当CHC的用量超过50份时,混炼出现粘辊现象,因此NBR-40/CHC的试验并用比取100/0,90/10,80/20,70/30,60/40和50/50。胶料的物理机械性能如图3所示。由



图1 NBR-40/CHC(70/30)并用胶料的电镜照片

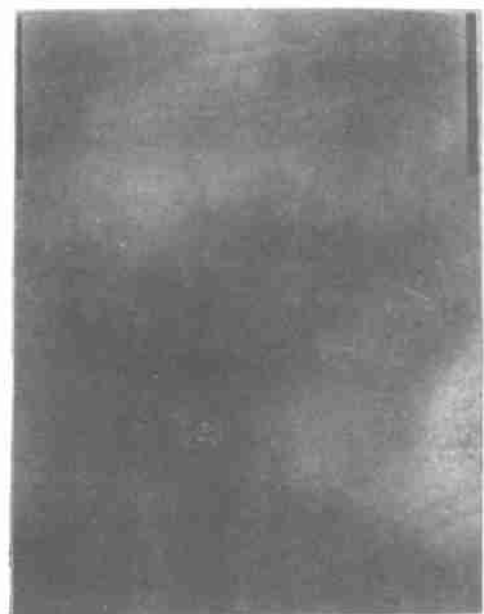


图2 纯NBR-40胶料的电镜照片

图3看出,NBR-40/CHC的并用比为80/20时,胶料的拉伸强度、扯断伸长率最大,尔后随并用比的减小(CHC用量增加)拉伸强度和扯断伸长率下降;随NBR-40/CHC并用比的减小,胶料弹性提高,扯断永久变形减小,硬度基本不变。

NBR-40/CHC并用比对胶料老化性能的影响见表1。由表1看出,并用比为80/20

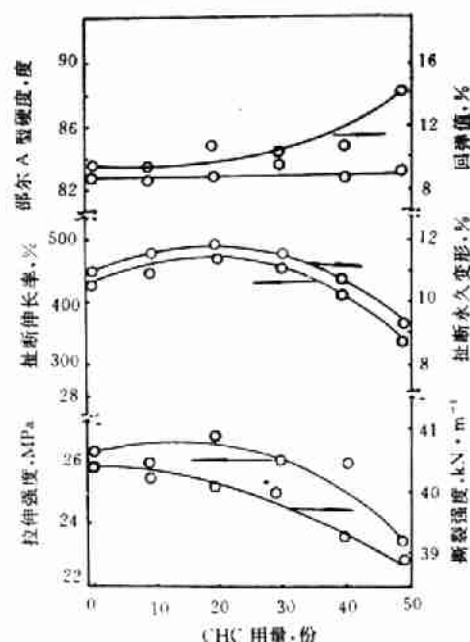


图3 NBR-40/CHC并用比对胶料物理机械性能的影响

胶料硫化时间(160℃):100/0 36min;90/10 36min;
80/20 27min;70/30 24min;60/40 25min;
50/50 25min(以后图同)

表1 NBR-40/CHC并用比对胶料老化性能的影响

并用比	拉伸强度,MPa	扯断伸长率,%	扯断永久变形,%	老化系数
100/0				
老化前	25.20	450	10.3	—
老化后	23.10	330	9.6	0.672
90/10				
老化前	24.71	445	10.4	—
老化后	22.15	325	9.7	0.665
80/20				
老化前	24.66	477	11.6	—
老化后	25.36	384	10.6	0.805
70/30				
老化前	23.93	455	11.5	—
老化后	22.22	336	10.3	0.686
60/40				
老化前	24.01	424	10.8	—
老化后	21.55	310	10.0	0.656
50/50				
老化前	21.40	338	8.0	—
老化后	21.10	252	9.0	0.735

时,老化后的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形都较好。

2.3 NBR-40/CHC 并用比对胶料耐四氯化碳溶剂和 40[#] 机油性能的影响

胶料在四氯化碳溶剂和 40[#] 机油中浸泡后重量变化率如图 4 所示。由图 4 看出,胶料在四氯化碳溶剂中浸泡 24h 的重量变化率,随 NBR-40/CHC 并用比的减小而减小,而在 40[#] 机油中浸泡 72h 的重量变化率在并用比为 70/30 时最小。

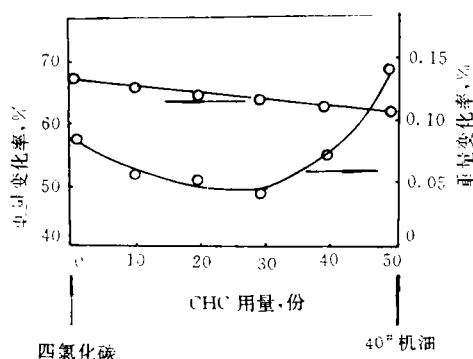


图 4 NBR-40/CHC 并用比对胶料在四氯化碳溶剂和 40[#] 机油中浸泡后重量变化率的影响

在四氯化碳溶剂中浸泡 24h; 在 40[#] 机油中浸泡 72h (图 5 同)

胶料在四氯化碳溶剂和 40[#] 机油中浸泡后的物理机械性能如图 5 所示。由图 5 看出,胶料在四氯化碳溶剂中浸泡 24h 后,其拉伸强度和扯断伸长率随 NBR-40/CHC 并用比的减小而提高;胶料在 40[#] 机油中于室温下浸泡 72h,其拉伸强度和扯断伸长率在并用比为 70/30 时最大。

2.4 NBR-40/CHC 并用胶料硫化体系的选择

从前面讨论的情况来看,NBR-40/CHC 的并用比为 80/20 时胶料的综合性能较好。因此用 80/20 并用比的胶料来进行硫化体系的选择实验。实验结果见表 2。由表 2 看出,采用过氧化物硫化体系,胶料的强伸、耐热氧

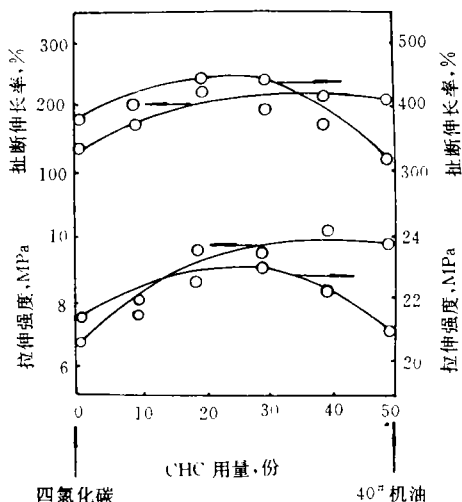


图 5 不同并用比的 NBR-40/CHC 胶料在四氯化碳溶剂和 40[#] 机油中浸泡后的物理机械性能

老化、耐四氯化碳溶剂和耐屈挠龟裂性能均比硫黄硫化体系、硫载体硫化体系好(过氧化物硫化体系能使 NBR-40 与 CHC 产生共交联)。树脂硫化体系的撕裂强度、回弹值较大,耐四氯化碳溶剂性能较好,但拉伸强度低,扯断永久变形大,耐屈挠性能差,且硫化时间长。

2.5 炭黑品种对 NBR-40/CHC 并用胶料性能的影响

对中超耐磨炭黑、高耐磨炭黑、槽法瓦斯炭黑、通用炭黑、快压出炭黑和半补强炭黑进行对比实验,实验结果见表 3。由表 3 看出,中超耐磨炭黑胶料的拉伸强度最高,且综合性能较好;高耐磨炭黑胶料的综合性能也较好;槽法瓦斯炭黑胶料的撕裂强度特别高;通用炭黑、快压出炭黑和半补强炭黑胶料的弹性较好。

3 结论

- (1) NBR-40 与 CHC 的相容性好。
- (2) 随 NBR-40/CHC 并用比减小,胶料

表 2 不同硫化体系对胶料物理机械性能的影响

性 能	硫化体系				性 能	硫化体系			
	硫黄 ¹⁾	硫载体 ²⁾	过氧化物 ³⁾	树脂 ⁴⁾		硫黄 ¹⁾	硫载体 ²⁾	过氧化物 ³⁾	树脂 ⁴⁾
硫化时间(160℃)					邵尔 A 型硬度,度	88	87	77	94
min	8	17	24	42	回弹值,%	9.0	9.5	9.5	11.0
拉伸强度,MPa	18.7	20.0	23.9	12.4	老化系数	1.2	1.0	0.93	0.93
扯断伸长率,%	398	393	455	308	四氯化碳溶剂浸泡 24h 后				
扯断永久变形,%	15	12	11	18	拉伸强度,MPa	5.4	5.9	8.5	3.6
邵尔 A 型硬度,度	84	83	85	89	扯断伸长率,%	210	217	232	181
撕裂强度,kN·m ⁻¹	44.7	45.7	40.2	51.9	扯断永久变形,%	14.7	19.3	11.7	15.5
回弹值,%	7.9	8.6	9.0	10.0	重量变化率,%	67.8	55.2	60.0	38.6
屈挠次数,万次	0.5	3.3	13.0	0.15	40# 机油中浸泡 72h 后				
100℃×48h 热空气箱老化后					拉伸强度,MPa	17.0	19.4	23.4	12.3
拉伸强度,MPa	21.9	19.8	22.2	11.5	扯断伸长率,%	320	375	460	243
扯断伸长率,%	200	333	336	183	扯断永久变形,%	18.7	8.5	11.6	12.7
扯断永久变形,%	4.5	9.5	10.3	9.8	重量变化率,%	1.04	0.60	0.04	0.95

注:1)硫黄/促进剂 CZ/四氧化三铅/促进剂 NA-22 1.5/1.0/5.0/1.5; 2)促进剂 TMTD/促进剂 CZ/四氧化三铅/促进剂 NA-22 3.5/0.5/5.0/1.5; 3)DCP/硫黄/四氧化三铅/促进剂 NA-22 1.5/0.3/5.0/1.5; 4)2402 树脂 30.0。

表 3 炭黑品种对 NBR-40/CHC 并用胶料物理机械性能的影响

性 能	中超耐磨炭黑	高耐磨炭黑	槽法瓦斯炭黑	通用炭黑	快压出炭黑	半补强炭黑
硫化时间(160℃),min	27	28	24	5	5	5
拉伸强度,MPa	28.9	24.0	23.9	17.4	20.6	23.0
扯断伸长率,%	334	244	455	314	260	298
扯断永久变形,%	7.3	5.4	10.8	5.0	4.4	8.0
邵尔 A 型硬度,度	84	83	85	78	82	83
撕裂强度,kN·m ⁻¹	32.2	28.5	40.2	26.1	26.6	29.4
回弹值,%	11.0	11.0	9.0	14.0	12.5	11.5
四氯化碳溶剂浸泡 24h 后						
拉伸强度,MPa	7.8	9.4	8.5	8.9	10.7	8.9
扯断伸长率,%	165	173	233	187	177	173
扯断永久变形,%	3.5	9.6	11.7	10.0	7.3	9.3
重量变化率,%	59.4	58.0	60.0	61.4	60.6	56.3
40# 机油浸泡 72h 后						
拉伸强度,MPa	25.8	24.0	23.4	16.6	20.5	21.2
扯断伸长率,%	312	243	460	277	263	280
扯断永久变形,%	8.0	4.3	11.6	3.3	5.0	5.5
重量变化率,%	0.56	0.05	0.04	0.27	0.19	0.085

注:炭黑用量 6;硫化体系:DCP/硫黄/四氧化三铅/促进剂 NA-22 1.5,0.3/5.0/1.5。
耐四氯化碳溶剂性能提高;并用比为 70/30 时,胶料耐 40# 机油的性能最佳。

(3)NBR-40/CHC 并用比为 80/20 时,胶料的综合物性性能较好。

(5)并用胶料适合选择中超耐磨炭黑作补强剂。

(4)并用胶料的硫化体系选择过氧化物

收稿日期 1995-05-12

Study on NBR-40/CHC Blend

Liu Yuzhen, Wang Jun and Zhou Yousheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract A study on NBR-40/CHC blend was made and the good compatibility between them was found. The compound showed good comprehensive physical properties when the blending ratio of NBR/CHC was 80/20; the compound showed excellent engine oil resistance when the blending ratio was 70/30; the carbon tetrachloride resistance improved with the increase of the CHC level in the blend. The optimum curing system was peroxide (DCP)/sulfur/lead tetraoxide/accelerator NA-22 system and MSAF was preferable reinforcing agent.

Keywords NBR, CHC, blend

1994 年世界橡胶工业前 25 家公司的销售额与利润¹⁾

百万美元

序号	公司(总部)	橡胶产品销售额	总销售额	橡胶产品销售额 所占比例, %	总利润	利润率, %
1	普利司通(日本)	12762.0	15563.0	82.0	309.3	2.0
2	米西林(法国)	10881.0	12090.0	90.0	245.0	2.0
3	固特异(美国)	10720.0	12288.2	87.1	567.0	4.6
4	大陆(德国)	5019.5	6096.5	82.3	43.7	0.7
5	住友(日本)	4293.8	4770.9	90.0	未得到	未得到
6	横滨(日本)	3480.4	3702.5	94.0	20.4	0.6
7	皮列里(意大利)	2813.1	6189.5	45.4	92.9	1.5
8	东洋 ²⁾ (日本)	—	—	—	—	—
9	BTR(英国)	2027.5	13931.0	14.6	1311.8	9.6
10	库珀轮胎(美国)	1389.1	1403.0	99.0	128.5	9.2
11	哈钦森(法国)	1267.2	1490.8	85.0	101.9	6.8
12	盖茨(美国)	1241.0	1460.0	85.0	未得到	未得到
13	弗罗伊登贝格(德国)	1174.6	3024.7	38.8	81.5	2.7
14	NOK(日本)	1144.2	1760.3	65.0	未得到	未得到
15	太平洋登录普(澳大利亚)	1046.4	4976.4	21.0	219.2	4.4
16	Mark IV(美国)	1000.0	1603.3	62.4	66.8	4.2
17	韩国(韩国)	996.9	1049.4	95.0	未得到	未得到
18	锦湖(韩国)	847.4	1059.3	80.0	未得到	未得到
19	大津(日本)	820.6	820.6	100.0	未得到	未得到
20	东海 ²⁾ (日本)	—	—	—	—	—
21	丰田五姓 ²⁾ (日本)	—	—	—	—	—
22	标准产品(美国)	771.0	872.4	88.4	33.0	3.8
23	莱尔德(英国)	759.2	1122.3	68.0	26.3	2.3
24	班达克(美国)	596.2	650.6	92.0	94.0	14.4
25	通用公司(美国)	574.2	1740.0	33.0	(13.0)	—

注:1)美元按年平均货币兑换率计算;2)印刷时未得到销售额数据,表中排序是估计的。

黄丽萍译自美国“Rubber & Plastics News”,1995,7,17,P23