

CPE/NBR 并用胶硫化体系的研究

胡惠欢 彭新祥* 尹霄宇* 吴致中*

(华南理工大学 510641)

摘要 讨论了硫化反应活化能与并用胶性能之间的关系。根据阿累尼乌斯公式,求出 CPE/NBR 并用胶硫化反应活化能。结果发现,当该活化能与 CPE 或 NBR 单一胶相在同一硫化体系下硫化的活化能十分接近时,并用胶的物性可以达到两种胶料物性的加和水平。硫脲-硫黄-超速促进剂硫化体系适用于 CPE/NBR 并用胶,当并用比为 80:20 时,硫化胶具有良好的耐油性和强伸性能。

关键词 CPE, NBR, 并用胶, 硫化体系, 活化能

CPE(氯化聚乙烯)具有良好的耐候性、抗臭氧性、阻燃性、抗冲击性能和耐化学药品性,故获得越来越广泛的应用,如在胶管工业中可用以制造汽车用燃料油管^[1,2]。但它也有不足之处,如其耐油性逊于 NBR,硫化速度较慢,交联剂的选择存在着某些局限性等。为此,本文着重研究了 CPE 与 NBR 的并用,并讨论了并用胶的硫化特性,硫化表现活化能与并用胶性能之间的关系,旨在通过 NBR 对 CPE 的改性以便制取一种耐油性和综合性能优良的并用胶。

1 实验

1.1 原材料

CPE-140B(氯含量 35%—40%),山东潍坊产品;NBR-230S,日本进口产品;硫脲(促进剂 NA-22)、硫黄和超速促进剂均为国内产品。

1.2 基本配方

CPE 50—80;NBR 50—20;填料 30;增塑剂 DBP 20;稳定剂 7.5;防老剂 1.5;硫化体系 变品种。

1.3 工艺

CPE 先在温度 150℃ 以下热炼,然后加入交联剂;NBR 在常温下薄通。共混按常规工艺进行。

1.4 性能测试

老化试验采用 401 型老化试验箱,测温范围为 50—200℃,于 120℃ 下老化 96h;压缩永久变形的测定按 GB7759—87 进行,压缩率为 20%,在 120℃×96h 后测定;耐油溶胀试验在室温下进行溶胀 96h 后,用体积膨胀率表示试验结果;正硫化时间采用国产 LH-I 型振荡圆盘硫化仪测定;其它性能均按国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CPE/NBR 并用胶的硫化体系

CPE 和 NBR 两种聚合物具有相近的溶解度参数(两者之差不超过 0.5)及较好的热力学相容性,但它们的初始门尼粘度值差别较大,且硫化速度不同,因此在制取 CPE 与 NBR 的并用胶时,除了要考虑其胶相结构,合理制定共混工艺条件,以达到工艺相容外,更重要的是要考虑各胶相的硫化匹配问题,尽可能地使不同胶相之间形成交联网络,并使并用胶的多相结构成为统一的体型网状结构,以制取综合性能良好的硫化胶^[3]。

NBR 属二烯类不饱和橡胶,主要的硫化体系是硫黄-促进剂体系;而 CPE 则属饱和型橡胶,如经 165℃ 高温处理后,可用硫黄-促进剂硫化体系交联,但这种处理方法无疑

* 91 届毕业生。

会损伤原CPE的耐老化特性。过氧化物交联的方法也具有较好的效果,特别是硫化胶的耐热老化、耐油及耐压缩永久变形性能较好(见表1),但缺点是硫化胶容易出现气泡,还会产生异味,因此在胶管和电缆工业中的应用有局限性。硫脲类硫化是一种有效的交联方法,若在配方中并用少量的硫黄可增加交联效果,硫化胶性能也较适中(见表1),但硫化速度慢,生产效率较低。近年来,对噻二唑交联剂的研究较为活跃^[4],但由于CPE和NBR的硫化机理不同,各显示不同的硫化特性,因此,如何合理地选择并用胶的硫化体系便成为解决CPE和NBR并用的首要问题。

表1示出了CPE和NBR以及CPE/NBR分别在3种不同硫化体系下的硫化胶性能。其中A₁代表硫黄硫化,A₂代表硫脲-硫黄,A₃代表过氧化物硫化。

由表1可以看出,虽然过氧化物是CPE和NBR的共交联剂,但CPE/NBR并用胶的力学性能并不理想,拉伸强度只有3MPa,扯断伸长率也只有120%,没有达到CPE和NBR性能的加和水平。老化后的强伸性能也不能显出过氧化物的优点。相比之下,采用硫脲-硫黄交联剂交联的并用胶却能显出加和性。究其原因,可能是用过氧化物硫化时,并用胶各相的硫化不匹配,故使并用胶的性能

表1 CPE和NBR以及CPE/NBR在不同硫化体系下的性能

项 目	A ₁			A ₂			A ₃		
	CPE	NBR	CPE/NBR	CPE	NBR	CPE/NBR	CPE	NBR	CPE/NBR
正硫化时间,min	—	4	6	78	18	41	38	10	25
300%定伸应力,MPa	—	1.7	2.0	2.9	0.7	1.9	2.6	—	—
拉伸强度,MPa	—	3.2	5.2	9.6	4.0	6.7	8.3	3.5	3.0
扯断伸长率,%	—	460	460	440	900	560	480	190	120
扯断永久变形,%	—	4	12	30	12	16	28	2	2
邵尔A型硬度,度	—	46	49	55	32	50	46	65	65
体积膨胀率(燃油C,室温 ×96h),%	—	45.6	67.3	106.3	59.2	69.3	62.4	24.8	47.5
120℃×96h老化后性能									
拉伸强度,MPa	—	3.6	7.3	9.5	3.0	4.0	6.5	6.3	5.8
扯断伸长率,%	—	180	140	290	260	120	220	120	80
邵尔A型硬度,度	—	64	70	76	57	72	70	71	80
压缩永久变形,%	—	52	88	95	86	88	76	29	60

注: * 并用比为50:50,填料为碳酸钙,其余配合比例见基本配方。

达不到预期效果。

2.2 CPE和NBR以及CPE/NBR的硫化表现活化能

阿累尼乌斯活化能是指在一个反应体系内一般反应物分子变成活化分子所需要的能量。活化能反映的是反应速率常数随反应温度的变化而发生的改变^[5]。双组分构成的两相聚合物共混物是一种高分子合金,其结构为3种区域结构,即两种聚合物各自独立的相和在两相之间的界面层。如果共混物体系内每一种胶相的硫化反应的表现活化能都相

当接近时,则意味着硫化反应的活化分子所越过的临界能都大致相同,那么就可以增大并用胶同步硫化的可能性。

根据阿累尼乌斯方程:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (1)$$

式中 k ——反应速度常数;

E ——反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——温度, K ;

R ——气体常数,为 $8.3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

t ——反应时间。

一般来说,橡胶的硫化反应属一级反应,因此 $k_1t_1=k_2t_2$ 是一常数,方程经定积分,则有

$$\lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(2)

方程经不定积分,则有

$$\lg t_{90} = \frac{E}{2.303RT} + C$$

(3)

式中 t_1 ——温度为 T_1 的正硫化时间,min;
 t_2 ——温度为 T_2 的正硫化时间,min;
 t_{90} ——胶料的正硫化时间,min。
根据式(2),只要求出胶料在任一温度范

围内的两个不同温度下相应的正硫化时间,就可以求出该胶料在该温度范围内的硫化表观活化能。

表 2 列出了 CPE,NBR 和 CPE/NBR 在 A_1,A_2 和 A_3 3 种交联剂下硫化的表观活化能。在 160—170℃ 温度范围内,以硫脲-硫黄为交联剂的 CPE,NBR 和 CPE/NBR 3 种胶料的硫化表观活化能比较接近,而以过氧化物为交联剂时表观活化能则差异较大,这恰恰与所得的硫化胶性能的优劣相对应,即以 A_2 为交联剂的并用胶性能良好。

表 2 CPE 和 NBR 以及 CPE/NBR 分别以 3 种不同交联剂硫化的表观活化能

项 目	A ₁			A ₂			A ₃		
	CPE	NBR	CPE/NBR	CPE	NBR	CPE/NBR	CPE	NBR	CPE/NBR
硫化时间,min									
160℃	—	4	5.5	78	18	45.7	38	10	25
170℃	—	3.5	2.9	38	8.7	27.3	18	8.2	11.5
表观活化能									
kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	—	21.3	102.1	114.6	115.9	82.4	120.1	32.6	123.9

2.3 硫脲-硫黄-超速促进剂硫化体系

硫脲-硫黄-超速促进剂硫化体系是针对 CPE 和 NBR 两种聚合物的交联活性点不同而设计的。硫脲可使 CPE 交联,而硫黄-促进剂是 NBR 常用的硫化体系,硫黄也可增强 CPE 的硫化效果。超速促进剂是由促进剂 TMTD 和二硫代氨基甲酸盐混合组成,由于 CPE 和 NBR 两种聚合物的不饱和度相差较大,硫黄和促进剂在各胶相中的分配系数也不尽相同,为了解决促进剂的迁移问题,除了改进混炼方法外,还应在配合上以镕化合物

代替锌化合物作为活性剂。图 1 和 2 分别表示硫化体系内加入促进剂 TMTD 和超速促进剂的硫化曲线。曲线表明,硫脲-硫黄-超速促进剂的硫化体系无论在 CPE,NBR 和 CPE/NBR 胶料中都能完成硫化反应,硫脲-硫黄-超速促进剂在同一体系中不会相互抑制。二硫代氨基甲酸盐对 3 种胶料都有较大的促进作用,由两图可以看出,用超速促进剂较单用促进剂 TMTD 有较高的交联密度和较短的焦烧时间,但对 NBR 相的影响却更为显著,这可能是因该促进剂在 NBR 相中

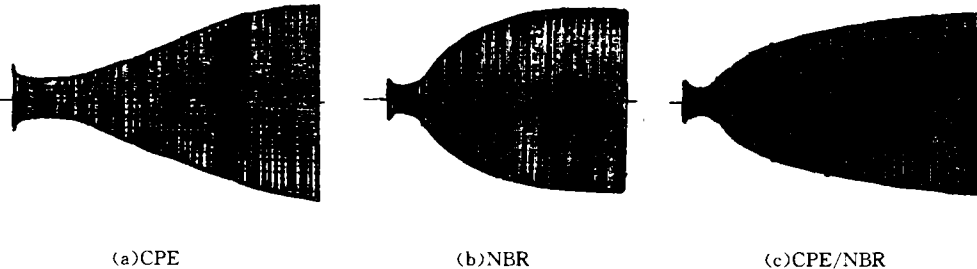
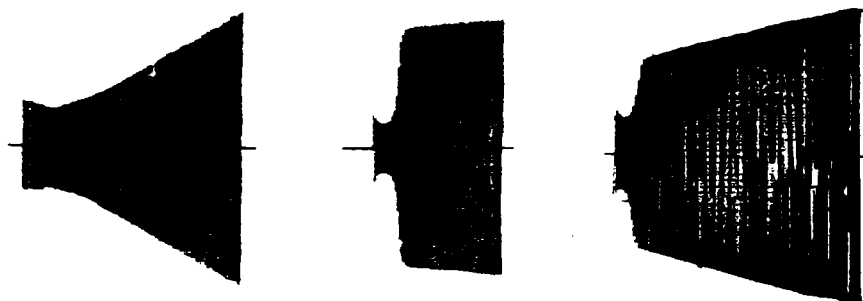


图 1 硫脲-硫黄-TMTD 体系胶料硫化曲线



(a)CPE

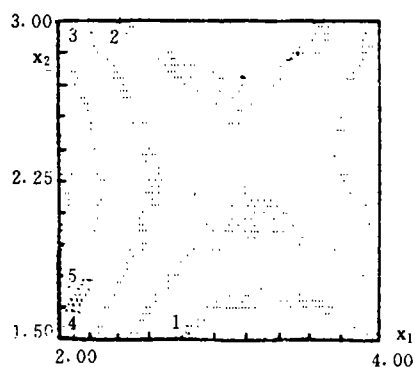
(b)NBR

(c)CPE/NBR

图2 硫脲-硫黄-TMTD+二硫代氨基甲酸盐体系胶料硫化曲线

的分配浓度较高所致。

本实验用二元回归等高线找出硫脲和促进剂 TMTD 适宜用量, 促进剂 TMTD 的用量范围为 2.6—3.0 份, 硫脲的用量范围为 2.5—2.8 份, 并用胶在 160℃ 下的焦烧时间约为 3min, 而正硫化时间为 30min 左右。图 3—5 分别表示 t_{10} , t_{90} 和燃油 C 体积膨胀率的等高线图。

图3 t_{10} 等高线图

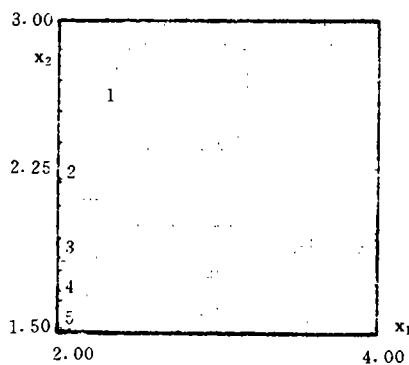
x_1 —促进剂 TMTD; x_2 —硫脲

$t_{10}(\text{min})$: 1—3.24; 2—3.48;

3—3.72; 4—3.96; 5—4.2

表 3 列出了 CPE, NBR 和 CPE/NBR 在硫脲-硫黄-超促进剂硫化体系下硫化的温度和正硫化时间数据。

根据上述式(3), 以 $\lg t_{90}$ 对 T^{-1} 作图(图 6), 可得一直线, 用线性回归求出表观活化能。结果 CPE, NBR 和 CPE/NBR(80/20) 的表观活化能分别为 73.6, 77.1 和 82.2 kJ·

图4 t_{90} 等高线图

x_1 —促进剂 TMTD; x_2 —硫脲

$t_{90}(\text{min})$: 1—38; 2—41; 3—44;

4—47; 5—50

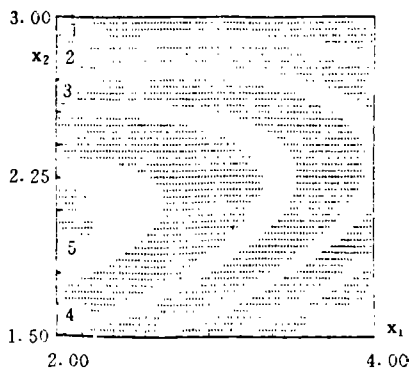


图5 耐燃油 C 等高线图

x_1 —促进剂 TMTD; x_2 —硫脲

体积膨胀率(%): 1—70; 2—72;

3—74; 4—76; 5—78

表3 CPE 和 NBR 以及 CPE/NBR 的硫化

温度 T 和正硫化时间 t_{90}

T, K	t_{90}, min		
	CPE	NBR	CPE/NBR(80/20)
423	128.0	6.0	46.5
433	78.0	4.2	25.5
438	56.0	3.0	21.5
443	52.0	2.25	16.5

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 直线相关系数为 0.9883—1.01 (根据表 3 作图 6)。图 6 表明, CPE, NBR 和 CPE/NBR 的硫化表观活化能十分接近, 这无疑给并用胶达到较理想的共硫化程度提供了可能性。

2.4 CPE/NBR 并用胶的性能

表 4 示出各不同并用比的胶料性能均较好, 尤以 CPE/NBR 为 80/20 时硫化胶的强伸性能较好, 拉伸强度可达 15.6MPa, 扯断伸长率为 600%, 耐燃油 C 的体积膨胀率下降幅度较大, 由 117% 降至 69.7%。当然, 不同的并用比有不同的表观活化能, 如当并用比为 80 : 20 时, 表观活化能是 $82.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 一旦并用比为 50 : 50 时, 则活化能只有 $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这就与 CPE

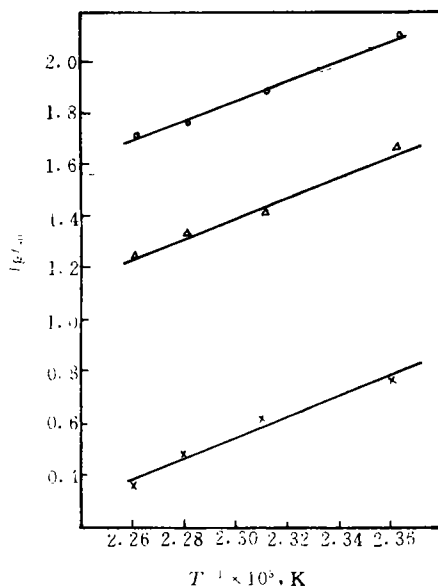


图6 CPE 和 NBR 以及 CPE/NBR 的 T^{-1} 与 $\lg t_{90}$ 关系图

○—CPE, △—CPE/NBR, ×—NBR

及 NBR 的表观活化能相差较大, 因此合理选择并用比, 对提高并用胶的性能具有很大

表4 CPE/NBR 性能一览表

项 目	CPE	CPE/NBR			NBR
		(80/20)	(60/40)	(50/50)	
300%定伸应力, MPa	5	3.5	2.6	2.7	1.8
拉伸强度, MPa	14	15.6	15.0	12	10
扯断伸长率, %	480	600	660	640	700
邵尔 A 型硬度, 度	65	64	58	54	45
体积膨胀率(燃油 C, 室温×96h), %	117	69.7	60.6	59	47
体积电阻, $\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$	430	42	45	13	6.3
介电常数	5.4	6.0	6.5	7.9	9.6
损耗角正切 $\tan \delta$	0.122	0.2	0.118	0.10	0.126
压缩永久变形(120℃×96h), %	94	89	88	87	84

注: 配方填料为白炭黑, 其余配合同基本配方。

的作用。

3 结论

(1) CPE 与 NBR 并用, 能有效地改善 CPE 的耐油性, 提高 CPE 的硫化速度。

(2) CPE/NBR 的硫化表观活化能与各

单一胶相在同一硫化体系下的硫化表观活化能相近时, 则并用胶的性能较好。

(3) 硫脲-硫黄-超速促进剂硫化体系适用于 CPE/NBR 并用胶, 当并用比为 80 : 20 时, 则硫脲和促进剂 TMTD 的用量分别以 2.5—2.8 和 2.5—3 份左右为宜。

参考文献

- 1 Milton Farbe. A new CPE for elastomer applications. Rubber World, 1990; 202(3): 19—24
- 2 祝敏海摘译. 满足环保要求的燃油胶管. 橡胶译丛, 1995; (2): 32—38
- 3 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 北京: 北京科技出版社, 1992; 315—333
- 4 王 俊, 蔡洪元摘译. 氯化聚乙烯的加工和硫化特性. 橡胶译丛, 1994; (1): 1—3
- 5 夏少武. 活化能及其计算. 北京: 高等教育出版社, 1993; 1—10

收稿日期 1995-09-05

Study on Curing System of CPE/NBR Blend

Hu Huihuan, Peng Xinxiang, Yin Xiaoyu and Wu Zhizhong

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The relationship between the activation energy of vulcanization and the properties of blend was discussed. The activation energy of vulcanization of CPE/NBR blend was obtained using Arrhenius formula. The results showed that the physical properties of the blend were comparable to the compromised properties of the two rubbers when the activation energy of the blend was close to that of CPE or NBR with the same curing system. The thiourea/sulfur/super accelerator system was suitable for CPE/NBR blend. The vulcanizate with good oil resistance and tensile properties was obtained when the blending ratio of CPE/NBR was 80 : 20.

Keywords CPE, NBR, blend, curing system, activation energy

“国内外BR全面质量剖析”汇报 研讨会在北京召开

中国合成橡胶协会组织, 燕山、齐鲁、锦州、高桥和巴陵5家合成橡胶厂参加的“国内外BR全面质量剖析”活动, 由化工部北京橡胶工业研究设计院承担完成了工作总结, 并于1995年12月在北京举行了汇报研讨会。参加会议的代表有这5家BR生产厂负责人及科研院所、高等院校的专家学者共33人。

这次活动的意图是通过对国产BR与国外有代表性的BR品种进行系统与客观的剖析和比较, 确定我国BR在国际同类产品中的质量水平, 从而促进行业的生产发展和技术进步。

与会代表对这次活动及化工部北京橡胶工业研究设计院提出的剖析总结报告给予了高度的评价和肯定, 作出如下结论:

(1) 剖析总结报告的试验安排合理、胶样选取恰当和数据处理严谨, 对所剖析的国内外BR产品质量的结论是可信的。

(2) 我国BR总体质量水平已与国外同类名牌产品质量相当, 已处于国际先进水平。

(3) 我国BR虽与赶超目标的日本JSR BR01同档, 但还需要更密切地关注同为镍系的美国固特异公司 Budene 1208 BR 及钎系BR的优点和动向。

(4) 在更进一步提高国产镍系BR水平的同时, 还应重视和加快其它催化体系如锂、钎系BR的开发。

会议还讨论拟定了今后两年SBR和CR剖析的实施计划。

(化工部北京橡胶工业研究设计院
傅彦杰供稿)