

NBR/聚丙烯酸酯橡胶共混物 动态硫化的研究^{*}

张 勇 张隐西 宋宏春 朱玉堂 田国华

(上海交通大学化学化工学院 200240)

摘要 NBR 的溴化酚醛树脂硫化体系和聚丙烯酸酯橡胶(ACM)的硫化剂 AB-S 会相互干扰,产生硫化不相容性,导致 NBR、ACM 和 NBR/ACM 共混物性能下降。通过在 NBR/ACM 共混物中加入溴化酚醛树脂对 NBR 进行动态硫化,然后加入 AB-S 对 ACM 进行静态硫化的方法,能够较好地解决这两种不相容硫化体系的相容性问题,所得到的共混物表现出良好的物理性能,且优于相应的静态硫化共混物。同时考察了 NBR/ACM 的共混比对共混物性能的影响。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶 NBR 共混物 动态硫化

橡胶共混是橡胶加工的重要发展方向。动态硫化技术主要用于研制橡塑共混中的热塑性弹性体,而在橡胶/橡胶共混中的应用较少。Coran 等^[1,2]研究了 NBR/聚丙烯酸酯橡胶(ACM)共混物的动态硫化,在共混物中加入 ACM 的硫化剂进行动态硫化,得到可塑炼的预硫化共混物,该共混物不粘辊,加工性能类似 NBR。在预硫化共混物中加入 NBR 的硫化体系后,进行静态硫化,得到 NBR 为连续相、ACM 为分散相的新型弹性体共混物。该共混物性能良好。

ACM 的大多数性能优于 NBR,因此,我们希望能够先动态硫化 NBR 后静态硫化 ACM,使 NBR 成为分散相,ACM 成为连续相。橡胶共混物的动态硫化不仅可以达到控制形态的目的,而且可望解决不相容硫化体系的相容问题。由于 NBR 和 ACM 常用的硫化体系在硫化过程中会互相干扰,本研究以 NBR/ACM 共混物为对象,选择了不相容硫化体系,采用动态硫化技术进行研究,取得了预期的结果。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM, AR-51 型(含氯型),日本瑞翁株式会社产品;NBR,丙烯腈质量分数 33%,俄罗斯产品;沉淀法白炭黑、酚醛树脂 2402、溴化酚醛树脂、硫黄、硫化剂 AB-S(有机胺盐)、硬脂酸、氯化亚锡、氧化锌、促进剂 DM 等均为市售工业品。

1.2 试样制备

动态硫化试样制备:在开炼机上将生胶塑炼 3 min,然后加入硬脂酸、白炭黑进行混炼,制得 NBR 和 ACM 混炼母胶。将母胶加入转矩流变仪混合器混合 2 min,转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,然后加入 NBR 的硫化剂进行动态硫化。取出混合物在开炼机上加入 ACM 的硫化体系,然后静态硫化出试样。

静态硫化试样制备:按比例称取 NBR 母胶和 ACM 母胶,在开炼机上加入硫化体系进行混炼,在 170°C 下加压硫化。

1.3 性能测试

按 GB/T 531—92 测定硬度,按 GB/T 528—92 在 DXLL-2500 型电子拉力试验机上测定强伸性能,按 GB 3512—83 测定材料的热空气老化性能。

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 张勇,男,1964 年 4 月出生。博士,副教授。从事橡胶与塑料加工研究。已发表论文 20 余篇。

2 结果与讨论

2.1 NBR和 ACM 硫化体系的相互影响

NBR 可以采用酚醛树脂硫化剂硫化^[3], 前期的研究表明, 由酚醛树脂 2402 和氯化亚锡各 2 份或单独用 10 份溴化酚醛树脂作为硫化剂, 能够较好地硫化 NBR。而 2 份 AB-S 专用硫化剂能较好地硫化 ACM。这两类硫化体系能否作为 NBR/ACM 共混物的硫化剂, 需要考察它们相互的干扰情况。本研究采用转矩流变仪对此进行研究。

在转矩流变仪混合器中, 高温下混合橡

胶和硫化体系后, 橡胶成为粉状则表明硫化体系能硫化橡胶, 形成胶状则说明无明显硫化作用。不同硫化体系对胶料硫化效果的影响见表 1。由表 1 可知: 酚醛树脂 2402 和氯化亚锡的硫化体系既能硫化 NBR, 也能硫化 ACM, 该硫化体系不适宜作为本研究的硫化体系。溴化酚醛树脂能硫化 NBR, 而对 ACM 无硫化作用, 并对 AB-S 硫化 ACM 产生干扰作用。AB-S 硫化剂能硫化 ACM, 对 NBR 无明显硫化作用, 并对溴化酚醛树脂硫化 NBR 产生干扰作用。

表 1 不同硫化体系对胶料硫化效果的影响

配 方						现 象	结 论		
NBR	100;	酚醛树脂 2402	2;	氯化亚锡	2	粉状	硫化		
ACM	100;	酚醛树脂 2402	2;	氯化亚锡	2	粉状	硫化		
ACM	100;	AB-S	2;	酚醛树脂 2402	2;	氯化亚锡	2	大部分为粉状	AB-S 干扰酚醛树脂 2402 硫化 ACM
NBR	100;	AB-S	2;	酚醛树脂 2402	2;	氯化亚锡	2	大部分为块状	AB-S 干扰酚醛树脂 2402 硫化 NBR
NBR	100;	溴化酚醛树脂	10			粉状		硫化	
ACM	100;	溴化酚醛树脂	10			胶状		硫化不明显	
ACM	100;	AB-S	2;	溴化酚醛树脂	10		大部分为粉状, 少量为块状	溴化酚醛树脂干扰 AB-S 硫化 ACM	
ACM	100;	AB-S	2			粉状		硫化	
NBR	100;	AB-S	2			胶状		硫化不明显	
NBR	100;	AB-S	2;	溴化酚醛树脂	10		粉状、块状均有	AB-S 干扰溴化酚醛树脂硫化 NBR	

通过性能测试进一步考察了硫化体系的相互干扰作用, 结果见表 2 和 3。由表 2 可见, 溴化酚醛树脂对 AB-S 硫化 ACM 有较大干扰作用, 可使 ACM 硫化胶的扯断伸长率增大 1 倍, 扯断永久变形增大至 36%。由表 3 可见, AB-S 对溴化酚醛树脂硫化 NBR 的干扰极大, 可使 NBR 的扯断伸长率增大

表 2 溴化酚醛树脂对 AB-S 硫化 ACM 的影响

项 目	溴化酚醛树脂用量/ 份	
	0	10
邵尔 A 型硬度/ 度	58	57
100%定伸应力/M Pa	1. 04	0. 67
300%定伸应力/M Pa	3. 97	1. 46
拉伸强度/ MPa	8. 44	8. 26
扯断伸长率/ %	493	816
扯断永久变形/ %	11	36

注: 基本配方: ACM 100; 白炭黑 30; 硬脂酸 2; AB-S 2。硫化条件: 170 ℃× 40 min。

表 3 AB-S 对溴化酚醛树脂硫化 NBR 的影响

项 目	AB-S 用量/ 份	
	0	2(试样未拉断)
邵尔 A 型硬度/ 度	72	65
100%定伸应力/M Pa	2. 17	0. 80
300%定伸应力/M Pa	6. 70	0. 81
拉伸强度/ MPa	18. 12	—
扯断伸长率/ %	501	—
扯断永久变形/ %	8	—

注: 基本配方: ACM 100; 白炭黑 30; 硬脂酸 2; 溴化酚醛树脂 10。硫化条件: 170 ℃× 40 min。

至 1 000% 以上。因此, 在 ACM/NBR 中使用 AB-S 和溴化酚醛树脂硫化体系, 则两者将会互相干扰, 为不相容的硫化体系。

2.2 动态硫化工艺条件的选择

在 NBR 和 ACM 共混比为 50/50 的共混物中, 先加入 10 份溴化酚醛树脂对 NBR 进行动态硫化, 由于溴化酚醛树脂不能硫化

ACM, 硫化的 NBR 成为分散相而分散于连续相 ACM 中。这种预硫化共混物不粘辊, 加入 2 份 AB-S 硫化剂后能硫化出表面光滑的试样。分别采用动态硫化条件为 160 ℃×10 min 和 170 ℃×10 min 对共混物进行硫化, 测试结果表明采用后者的共混物的综合性能较好。故选定动态硫化工艺条件为 170 ℃×10 min。

2.3 共混比对 NBR/ ACM 共混物性能的影响

NBR/ACM 共混比对共混物性能的影响见表 4。由表 4 可见: ①静态硫化的共混物(10, 11 和 12 号样品)物理性能较低, 拉伸强度低, 扯断伸长率和扯断永久变形大。这是 NBR 的溴化酚醛树脂硫化体系和 ACM 的硫化剂 AB-S 之间相互干扰的结果, 导致 NBR 和 ACM 均处于欠硫状态, 共混物的交联程度太低。从共混物的凝胶质量分数低于 90%也可以看出共混物硫化程度不够。②共混物通过动态硫化后再静态硫化, 表现出良

好的物理性能。动态硫化共混物(4 和 6 号样品)的性能优于相应共混比的静态硫化共混物(10 和 11 号样品), 且凝胶质量分数高于后者。这说明动态硫化解决了 NBR 的溴化酚醛树脂硫化体系和 ACM 在硫化剂 AB-S 这两种不相容硫化体系的硫化问题。

动态硫化 NBR/ACM 共混物的物理性能取决于两种橡胶的共混比。随着 NBR 用量的增大, 共混物的硬度增大, 扯断永久变形先增大后减小。在 NBR/ACM 的共混比为 10/90~40/60 范围内, 动态硫化共混物的拉伸强度比 ACM 高 2 MPa 左右。NBR 用量大于 50 份后, 共混物的拉伸强度与 ACM 的相近。当 NBR/ACM 共混比为 30/70~40/60 时, NBR 表现出最大拉伸强度。在动态硫化过程中 NBR 形成分散相, ACM 形成连续相, 共混物的物理性能主要取决于连续相, 故动态硫化 NBR/ACM 共混物的物理性能接近于 ACM。

动态硫化 NBR/ ACM 共混物的扯断伸

表 4 NBR/ ACM 的共混比对共混物性能的影响

项 目	样 品 编 号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
硫化方式	静态	动态	动态	动态	动态	动态	动态	动态	静态	静态	静态	静态
NBR/ ACM 共混比	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	80/20	100/0	30/70	50/50	70/30
加工性能	粘辊,	轻度	轻度	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	粘辊,	粘辊,	粘辊,
	不易	粘辊,	粘辊,	辊, 易	辊, 易	辊, 易	辊, 易	辊, 易	辊, 易	不易	不易	不易
	出片	不易	不易	出片	出片	出片	出片	出片	出片	出片	出片	出片
		出片	出片									
物理性能												
邵尔 A 型硬度/ 度	58	60	63	65	65	66	67	69	72	64	65	66
100%定伸应力/ MPa	1.04	0.86	1.00	0.89	0.97	0.98	0.99	1.09	2.17	0.86	0.80	0.76
300%定伸应力/ MPa	3.97	3.35	3.01	2.39	2.32	2.18	2.35	3.01	6.70	2.01	1.21	0.80
拉伸强度/ MPa	8.44	10.28	10.50	10.81	10.80	8.79	8.35	7.25	18.12	7.35	3.30	—
扯断伸长率/ %	493	554	624	691	730	660	632	579	501	778	916	—
扯断永久变形/ %	11	12	19	25	22	20	20	22	8	68	140	—
凝胶质量分数/ %	96.94	95.74	94.90	93.57	94.10	93.78	91.56	90.06	96.76	87.92	75.98	85.81
150 ℃×24 h 热空气老化后												
邵尔 A 型硬度变化/ 度	+14	+17	+17	+19	+22	+20	+20	+18	+16	+12	+14	+14
拉伸强度保持率/ %	108.3	92.7	58.1	38.0	29.9	36.1	45.6	54.3	20.9	81.2	123.9	—
扯断伸长率保持率/ %	58.4	46.9	30.6	16.9	8.5	6.5	31.3	29.6	8.4	27.1	14.5	—

注: 配方: ACM+NBR 100; 白炭黑 30; 硬脂酸 2; 溴化酚醛树脂 10(以 NBR 为 100 份计); AB-S 2(以 ACM 为 100 份计)。硫化条件: 动态硫化为 170 ℃×10 min; 静态硫化为 170 ℃×40 min。

长率随着 NBR 用量的增大呈先增大后减小的趋势,在 NBR/ACM 共混比为 40/60 时有最大值。NBR 用量增大,加工性能得到改善,NBR 用量大于 30 份后,共混物不粘辊,加工性能类似于 NBR。共混物的凝胶质量分数随共混比变化不大,且均较大。对共混物的耐老化性能进行了初步研究,结果表明除 ACM 及 ACM 用量高的共混物外,其它共混物和 NBR 都表现出较低的耐老化性能。

上述结果表明:ACM 和 NBR 的简单机械共混物各自硫化体系会相互干扰,导致共混物性能降低,而动态硫化过程解决了不相容硫化体系的硫化问题。

3 结论

(1)NBR 的溴化酚醛树脂硫化体系和 ACM 的硫化剂 AB-S 之间相互干扰。在溴化酚醛树脂硫化 NBR 中加入硫化剂 AB-S 和在 AB-S 硫化 ACM 中加入溴化酚醛树脂均导致橡胶性能降低。在 NBR/ACM 共混

物中使用溴化酚醛树脂和硫化剂 AB-S 这两种不相容硫化体系,静态硫化后共混物物理性能较低。

(2)动态硫化能较好地解决溴化酚醛树脂和硫化剂 AB-S 这两种不相容硫化体系的相容问题。在 NBR/ACM 共混物中通过对 NBR 进行动态硫化而使之成为分散相,然后静态硫化共混物,能够得到性能良好的共混物材料,其性能优于静态硫化共混物。共混物物理性能取决于 NBR/ACM 的共混比。

参考文献

- 1 Coran A Y. New elastomers by reactive processing. Part I Vulkanizable precured alloys from NBR and ACM. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63(4): 599
- 2 Coran A Y, Lee S. New elastomers by reactive processing. Part II Dynamic vulcanization of blends by transesterification. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(1): 231
- 3 田国华,张 勇,陈蜀平. 热塑性酚醛树脂/CR 共混物性能的研究. 橡胶工业, 1996, 43(2): 86~88

收稿日期 1997-07-08

Study on Dynamic Vulcanization of NBR/ACM Blend

Zhang Yong, Zhang Yinxi, Song Hongchun, Zhu Yutang and Tian Guohua

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The vulcanizing agent brominated resin for NBR and the vulcanizing agent AB-S for ACM will interfere with each other during vulcanization resulting in the worsened properties of their blend. An effective procedure to improve the compatibility between the two vulcanizing systems is that at first the NBR/ACM blend is dynamically vulcanized with brominated phenolic resin and then statically vulcanized with AB-S. The vulcanizate shows good physical properties which are better than those of the blend vulcanized statically. The effect of blending ratio of NBR/ACM on their physical properties is investigated.

Keywords ACM, NBR, blend, dynamic vulcanization

《弹性体》杂志 1998 年征订启事

《弹性体》杂志是经国家科委批准的橡胶及弹性体专业的技术性刊物。本刊为季刊,国际标准刊号 ISSN 1005-3174,国内统一刊号 CN 22-1229/TQ,每期定价 6.00 元,需订阅者可直接与编辑部联系。

编辑部地址: 吉林市遵义东路 27 号; 邮政编码: 132021; 电话: (0432) 3977797 3973377; 通过银行汇款: 中国工商银行吉林市分行吉化办事处(帐号: 118249161250); 户名: 吉林市吉研化工技术信息研究所。

《弹性体》杂志编辑部