NBR/EPDM 共混物的研究

许洪芬 靳海洋 刘传成

(辽宁省铁岭橡胶工业研究设计院 112002)

摘要 研究了胶料配方和加工工艺对 NBR/EPDM 共混物性能的影响。试验结果表明, NBR/EPDM 以 60/40 比例共混, 可以采用 DCP+ 硫黄硫化体系, 补强填料可以采用活性比较大的炭黑, 如果采用白色或浅色填料, 则要添加偶联剂; 共混物混炼可采用 NBR 和 EPDM 分别配合混炼, 然后再按比例掺混的工艺; NBR/EPDM 以 60/40 比例共混, 耐臭氧性优良, 低温性能和耐热性能较好, 耐油性一般。

关键词 NBR, EPDM, 共混物, 相容性, 共硫化

NBR 与 EPDM 由于在极性和硫化活性(不饱和度)上存在着很大的差异, 两者共混比较困难。但是两者都有各自的优点和缺点。NBR 的优点是耐油、耐磨和压缩永久变形等性能优异, 缺点是耐臭氧性能、耐天候老化性能比较差; EPDM 则具有耐臭氧和耐天候老化的优点, 缺点是耐油和耐磨性能比较差。两者共混后制得的硫化胶, 则具有中等耐油、耐臭氧和耐天候老化等性能, 是一种综合性能比较好的胶料, 并且价格也比较便宜。因此, 引起了许多胶料研究工作者的兴趣。在国外为了解决共混物的共硫化问题, 专门生产出超速硫化型 EPDM, 也有专门生产的 NBR/EPDM 共混物。国内早就对 NBR 与 EPDM 的共混技术进行了研究和应用, 但文献报道较少。本课题研究了 NBR/EPDM 共混物的配方设计和加工工艺对其硫化胶物化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, N-41, 日本合成橡胶株式会社产品; EPDM 4045, 日本三井株式会社产品; 其它为橡胶工业常用原材料。

作者简介 许洪芬, 女, 28 岁。1993 年大学毕业, 主要从事橡胶工艺技术及新产品研究工作。

1.2 试验设备仪器及检测方法

主要试验设备和仪器有: $\Phi 150$ mm 开炼机、25 t 电热平板硫化机、2ND-1 自动门尼粘度计、GK-II 橡胶硫化仪和 XLD-05A 型电子式橡胶拉力试验机。

胶料的各项性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

由于 NBR 与 EPDM 两种橡胶的极性和硫化活性不同, 所以两胶的相容性和共硫化性不好。因此, 容易造成硫化剂在两种胶中分布不均, 不能实现共硫化, 出现 EPDM 处于欠硫状态, 或共混物界面处的分层剥离情况。为此在设计胶料配方时, 要进行特殊考虑。

2.1 硫化体系的选择

一般常用的硫黄和硫化促进剂在 NBR 和 EPDM 中的溶解度是不同的。硫化促进剂基本上是极性物质, 易溶于 NBR 中, 即使在共混体系中硫化促进剂在两胶中初始浓度相等, 它也必然要从溶解度低的 EPDM 相中向 NBR 相中扩散, 并且这一过程在很短的时间内即可完成。为了使硫化促进剂在两胶相中的溶解度基本上相等, 应选用在 NBR 和 EPDM 两胶中溶解度差别比较小的硫化促

进剂。这类硫化促进剂有次磺酰胺类和噻唑类,常用的有促进剂 CZ, M 和 DM,它们可以使 NBR 和 EPDM 共混物具有较好的力学性能,但缺点是压缩永久变形比较大,如和促进剂二甲基二硫代氨基甲酸锌(PZ)并用,则可得改善。硫化剂应尽量选用在 NBR 和 EPDM 中硫化活性相近的品种。过氧化二异丙苯(DCP)是 NBR 和 EPDM 共混物共硫化可以选用的有效硫化剂,并且其耐热老化性能比硫黄硫化体系好,缺点是硫化胶扯断伸长率比较低。表 1 列出了硫黄硫化体系、过氧化物硫化体系和两者并用硫化体系的硫化胶的物理性能。混炼采用普通混炼工艺方法。

表 1 硫化体系对 NBR/EPDM 共混物性能的影响

项 目	硫化体系		
	硫黄	DCP	硫黄+DCP
硫化仪数据(160 °C)			
t_{90}/min	3.7	3.2	3.5
t_{99}/min	9.2	12.3	9.7
硫化时间/min	15	20	15
拉伸强度/MPa	10.8	12.2	11.8
扯断伸长率/%	320	220	280
邵尔 A 型硬度/度	70	72	71
压缩永久变形(空气中 100 °C ×22 h, 压缩 20%)/%			
	38	24	27

注:基本配方:NBR 60, EPDM 40, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 1.0, 炭黑 N774 20, 炭黑 N330 30。

硫黄体系:硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1.0, 促进剂 PZ 0.8。

DCP 体系:DCP 4.5(基本配方中除掉硬脂酸)。

硫黄+DCP 体系:DCP 2.8, 硫黄 1.0, 促进剂 CZ 0.8, 促进剂 D 0.4。

2.2 补强体系的选择

NBR/EPDM 共混物的补强填充剂可采用所有的标准炭黑,但炭黑的活性对共混硫化胶的性能有很大影响,因此,从工艺和物理性能方面考虑,应选用活性比较大的炭黑,以便增大共混物界面处的相互作用。如果采用白炭黑,则应先制成白炭黑母胶并加入偶联剂,以进一步提高其性能。

2.3 防老剂的选择

因 NBR/EPDM 共混物中已含有耐热老化性能比较好的 EPDM,所以在使用温度低于 100 °C 时,可不加防老剂。如果使用温度高于 100 °C,可加入 2~5 份耐热防老剂。

2.4 增塑剂的选择

对 EPDM 来说,增塑剂应选用石蜡油和环烷油。对 NBR 来说,可选用酯类增塑剂。对共混物来说,可单用石蜡油或石蜡油与酯类增塑剂并用。

2.5 混炼工艺的影响

NBR/EPDM 共混,由于配合剂在两胶相中的分布不均匀对共混硫化胶的性能影响很大,所以混炼工艺方法十分重要。试验采用的混炼方法有以下几种:

(1)先加聚合物,后加炭黑、软化剂和活化剂等,即普通方法;

(2)NBR 和 EPDM 分别配合,分别混炼,以母胶形态掺混(母炼胶法);

(3)将全部炭黑、软化剂和活化剂加入 NBR 中,再加 EPDM 共混(稀释法);

(4)将全部炭黑、软化剂和活化剂加入 EPDM 中,再与 NBR 共混。

从硫化胶的物性看,母炼胶法最好,普通混炼胶法次之,稀释法效果不好(见表 2)。这可能是由于炭黑先加入到一种胶中后已与聚合物分子结合,转移到后加的胶中的比较少,也可能是由于炭黑母胶的粘度比后加的纯胶的小所致。

根据配方硫化体系和混炼工艺方法试验结果,共混物的硫化体系选用硫黄和 DCP 并用,混炼工艺采用 NBR 和 EPDM 分别混炼再按比例掺混,可以得到比较好的效果。

2.6 实用配合硫化胶的性能

对共混硫化胶的耐热、耐油和耐臭氧性能进行试验。根据上述试验结果确定下列实用胶料配方:

A 胶:NBR 100, 炭黑 N990 20, 炭黑 N550 50, DCP 2.0, 硫黄 0.5, 硫化剂

表 2 混炼方法对 NBR/EPDM 共混物性能的影响

物理性能	混炼方法			
	1	2	3	4
拉伸强度/MPa	10.2	14.0	6.4	6.9
扯断伸长率/%	280	320	210	220
邵尔 A 型硬度/度	70	69	69	69

注: 试验基本配方: 方法 1, 3 和 4; NBR 60, EPDM 40, 炭黑 N330 30, 炭黑 N550 20, DCP 3.2, 硫黄 1.0, 氧化锌 5.0, 促进剂 DM 2.0, 防老剂 MB 1.0, 防老剂 RD 2.0, 硬脂酸 1.0。方法 2: 将硫化剂和促进剂按生胶比例分别加入, 其它配合剂不变, 即 NBR 100, DCP 2.0, 硫黄 0.5, 促进剂 DM 1.2, EPDM 100, DCP 5.0, 硫黄 0.5, 促进剂 DM 0.8。两胶分别混炼, 再按 NBR/EPDM 共混比为 60/40 掺混。

DTDM 0.2, 促进剂 DM 1.2, 促进剂 D 0.2, 防老剂 RD 2.0, 防老剂 MB 1.0, 增塑剂 DBP 5.0, 氧化锌 5.0, 硬脂酸 0.5;

B 胶: EPDM 100, 炭黑 N550 50, DCP 5.5, 硫黄 0.5, 氧化锌 5.0, 四氧化三铅 2.0, 硫化剂 DTDM 0.2, 促进剂 DM 1.2, 防老剂 MB 2.0, 防老剂 RD 0.5, 促进剂 PZ 0.2, 硬脂酸 0.5, 石蜡油 5.0。

A 胶和 B 胶分别混炼, 按 A/B 共混比为 60/40 (以生胶质量计) 掺混, 以 1~1.5 mm 辊距薄通 5 次, 以 3 mm 辊距打两个卷下片。

共混物的硫化仪数据 (170 °C) 为: M_L

$7.1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}$, M_H $3.7 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}$, t_{92} 1.56 min, t_{90} 6.24 min, 门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100]_{100}^{\circ\text{C}}$ 64。

在 170 °C × 15 min 条件下硫化的硫化胶物理性能为: 拉伸强度 14.8 MPa, 扯断伸长率 320%, 扯断永久变形 4%, 邵尔 A 型硬度 68 度, 脆性温度 -43 °C; 热空气 100 °C × 24 h 老化后, 压缩永久变形 (压缩 20%) 18.6%, 拉伸强度 14.2 MPa, 扯断伸长率 312%, 邵尔 A 型硬度 68 度; 耐臭氧性能 (臭氧质量分数为 50×10^{-8} , 40 °C × 50 h, 拉伸 20%) 无裂纹; 经 1# 和 3# 标准油浸泡后 (100 °C × 24 h) 体积变化率分别为 +8% 和 +25%。

3 结论

(1) NBR/EPDM 以 60/40 比例共混, 可以采用 DCP+硫黄硫化体系, 补强填料可以采用活性比较大的炭黑。如果采用白色或浅色填料, 则要添加偶联剂。

(2) 共混物混炼可采用 NBR 和 EPDM 分别配合混炼, 然后再按比例掺混的工艺。

(3) NBR/EPDM 以 60/40 比例共混, 耐臭氧性优良, 耐低温性能和耐热性能较好, 耐油性能一般。

收稿日期 1998-04-16

全国第二次生物化工橡塑助剂农药医药及染料中间体技术经济与应用开发会议在太原召开

全国第二次生物化工、橡塑助剂、农药、医药及染料中间体技术经济与应用开发会议暨中国化工学会精细化工专业委员会第 28 次学术会议于 1998 年 5 月 27~30 日在太原市召开。

这次会议由中国化工学会精细化工专业委员会组织召开, 山西省化工研究所具体承办。来自全国各地的 90 位专家、学者以及从

事精细化工产品生产、经营、管理等方面的技术人员聚集一堂, 就我国精细化工行业的现状及发展进行了广泛深入的研讨。

会议上共交流论文 51 篇, 其中行业专论 5 篇, 综述 15 篇, 研究论文 31 篇。这些论文的内容比较新, 涉及面比较广, 较全面地反映了本行业的研究开发和生产经营工作现状, 并指出了今后的发展方向。15 个单位的代表在会上进行了新技术、新产品、新工艺等方面的信息发布。

(山西省化工研究所 蔡宏国供稿)