

橡胶配合加工技术讲座

第8讲 腈橡胶(NBR)(续完)

杜爱华

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

4.2 混炼

NBR和其它橡胶一样,可采用开炼机或密炼机进行混炼。软NBR因门尼粘度低,可直接进行混炼。如混炼温度过高,则会产生凝胶,影响胶料性能,故应严格控制混炼温度。

4.2.1 开炼机混炼

NBR混炼比较困难,不易包辊,粉料分散困难,胶料生热比较大,因此需要低温混炼,并注意加料顺序和容量。

为了保证冷却效果,冷却水温应保持在10℃左右,混炼辊温应控制在50℃左右,辊筒速比以1:(1.1~1.2)为宜,混炼容量一般应比NR低,具体需视生胶门尼粘度而定。

在NBR中不易分散、溶解度较小的粉料(硫黄、氧化锌等)在混炼时应首先加入,否则会影

响胶料物理性能。为保证硫黄分散均匀,可把NBR、硫黄和硬脂酸先做成母炼胶,然后将炭黑和软化剂分批交替加入,操作程序如下:

(1)用小辊距、冷辊先将生胶块压软使之包辊;

(2)把辊距适当放大,加硫黄,薄通2~3次,并割胶翻炼;

(3)加氧化锌、防老剂、硬脂酸;

(4)缓慢加入1/3~1/2补强填充剂;

(5)加入剩下的补强填充剂,增塑剂可同时加入,左右交替割胶翻炼数次;

(6)加促进剂或过氧化物等,继续割胶翻炼,待混炼均匀后薄通下片。

上述混炼时间随橡胶、配合剂的种类、用量、辊筒转速等条件而变化,一般为20~40 min。

4.2.2 密炼机混炼

不管使用何种密炼机,均需注意其冷却效

果,密炼机混炼时每批的装料量随胶料和配方不同而异,一般相当于NR装料量的60%~80%。

密炼机混炼操作程序如下:

密炼机部分:

0 min 投胶开始混炼

0.5 min 加氧化锌、硬脂酸、防老剂及1/2补强剂

1.5 min 加剩下的补强剂、填充剂、增塑剂及除促进剂外的其它配合剂

4 min 排胶

开炼机部分:

0 min 加入上述母炼胶

1 min 加入促进剂、硫黄或过氧化物

2 min 排胶

4.3 挤出

NBR因生热大和粘性不足,挤出时易产生焦烧,或出现芯座痕迹等现象。如果挤出物表面粗糙或硫化后呈层状剥离,多是由焦烧引起的。为防止焦烧,必须注意选择配方和严格控制挤出工艺。

配方应注意选用焦烧时间较长的硫化体系,硫黄/促进剂TS或硫黄/促进剂DM体系效果最好,促进剂TMTD/DM体系也可以使用。加适量润滑剂,可防止胶料积留,有利于防止焦烧。另外,选用相对分子质量较高的NBR作增塑剂,或使用硬NBR以及掺用部分硬NBR,均可提高挤出速度,减少停留时间,也有利于防止焦烧。

采用热喂料挤出机时,胶料挤出前要用开炼机进行热炼,热炼条件为:前辊40℃,后辊50℃,时间4~5 min。热炼时,挤出返回胶的掺用比例应控制一定,防止胶料塑性值发生波动。热炼的胶料必须及时供给挤出机。

NBR胶料的挤出条件一般为:机筒、螺杆

温度 40~60℃, 口型温度 80~90℃, 机头温度 90~100℃。为防止焦烧和保证挤出物表面光滑, 机筒、螺杆的温度应保持低温, 最后在口型处提高温度。为此螺杆最好用冷却水冷却。

为防止挤出物表面粗糙或出现痕迹, 应尽量提高机头的温度和压力。因此应选用长径比较大的挤出机, 或者提高螺杆的压缩比。NBR 使用的螺杆压缩比以 1.8~2.0 为宜, NR 使用的螺杆压缩比一般为 1.2 左右。

为减小挤出膨胀, 提高尺寸稳定性, 应选用低门尼粘度的生胶, 或选用高门尼粘度但挤出膨胀小的品种, 或者并用少量凝胶型橡胶。配用各向异性的填充剂和增塑剂也有效, 但滑石粉和云母粉等各向异性严重的填充剂易引起挤出不良, 使用时必须充分注意。

为使挤出物表面光滑, 可使用润滑剂, 常用的润滑剂有石蜡、羊毛脂和操作油等。用量为 2~3 份, 用量过多, 易产生气泡和喷霜。

添加 10~12 份油膏, 可使胶料柔软, 挤出表面光滑, 收缩减小, 尺寸稳定性提高。

4.4 压延

NBR 在压延前必须先进行热炼, 其工艺条件为: 辊温 50~60℃, 速比 1:(1.5~3.0), 热炼至压延所需要的塑性值后, 即可提供给压延机压延。若对胶料要求较高, 也可在热炼后经过滤再供给压延机压延。

NBR 的压延操作分为压片、贴胶、擦胶 3 种。

4.4.1 压片

NBR 的压片工艺操作经常采用三辊压延机, 辊筒的线速度之比按上中下顺序为 2:1:1。

为减小压延收缩, 可使用低门尼粘度 NBR 或使用压延收缩小的 NBR, 或者掺用凝胶型 NBR, 加入 7~10 份液体 NBR 也有效。使用各向异性的填充剂, 也会减小压延收缩。另外, 提高辊温使弹性减小, 也有助于减小压延收缩。

为了防止产生气泡, 贴合时应始终保持辊间有少量堆积胶, 并把胶片厚度控制在 0.5 mm 以下。

4.4.2 贴胶

在制造耐油胶帘布等制品时要进行贴胶, 可采用三辊压延机进行单面贴胶, 也可采用四

辊压延机进行双面贴胶, 用于贴胶的帘布可以是未经处理的帘布、涂胶帘布、擦胶帘布或浸过丁腈胶乳的帘布等。

贴胶原则上采用等速辊筒进行, 有时为了消除气泡和防止粘辊, 也可以使一个辊筒的速度略快些。

4.4.3 擦胶

耐油高压胶管和耐油输送带的增强帘布多采用擦胶方法制造。由于擦胶在技术上比贴胶困难得多, 往往用浸过胶乳的帘布进行贴胶来代替擦胶帘布。

辊筒的速比愈大, 擦胶效果愈好, 但往往受帘布的强度限制。标准的上、中、下辊筒线速度之比为 1:1.5:1, 强度较大的帘布也可采用 1:2:1 的速比。

擦胶的辊温一般为: 上辊 75~90℃, 中辊 60~70℃, 下辊 80~100℃。

擦胶胶料必须具有很好的粘合性能, 才能使橡胶与帘布具有足够的粘合强度, 以提高制品的使用寿命。但 NBR 粘合性能较差, 因此, 在胶料配方中除使用增塑剂之外, 还应并用具有增粘效果的增塑剂, 如双甲基苄基醚等。

在树脂系软化剂中, 常采用煤焦油和古马隆树脂, 后者以使用较高熔点的品种为宜。

配用 10 份液体 NBR, 除提高粘着性外, 还能改善加工性, 特别适用于高硬度配方。

4.5 硫化

从硫化工艺看, NBR 具有两大优点: 热塑性和良好的热稳定性。NR 在高温下易出现硫化返原, 通常在 180℃以上就很难避免硫化返原问题。NBR 的硫化曲线则比较平坦, 硫化温度范围较宽, 甚至在 200℃以上的高温下也可以保持较好的平坦性。NBR 随温度上升表现出较好的热塑性, 软 NBR 的热塑性比硬 NBR 高, 而且随丙烯腈质量分数增大, 热塑性也增大。这种性质对模压制品特别重要, 即热塑性大则成型流动性好, 特别适于采用移模法和注压法制造产品。

NBR 硫化速度比 NR 慢, 因为硫黄在 NBR 中溶解度较小, 故应减小硫黄用量、增大促进剂用量以调节硫化程度和硫化速度。

NBR 制品中, 模压制品比例最大, 其硫化广泛采用模压法和移模法。为提高制品质量和

生产效率,注压法生产发展相当迅速。对于挤出和压延制品,也在推行连续硫化的生产方式。

4.5.1 模压法

因NBR制品中以模压制品最多,故模压法应用最为广泛。采用此法生产时,影响制品质量的主要因素有胶料特性、半成品形状和品质、模型设计、硫化条件等。

NBR平板硫化条件一般为:温度 140 ~ 200 °C,压力 1.4 ~ 3.4 MPa,硫化时间随制品大小、形状和胶料配方(特别是硫化体系)而变化。最近,为提高生产效率而推行了高温短时间硫化,小型制品在 170 ~ 200 °C下硫化 0.5 ~ 3 min 即可。对于特厚制品,为避免因内部和表层硫化程度不均而造成开模裂伤,一般应取低温(140 ~ 145 °C)长时间硫化。NBR 厚制品若采取微波预热,可较容易实现内部和表层的均匀硫化。

4.5.2 移模法

移模法是先闭模后注料,注料与加压同时进行。采用移模法必须使用带有流道和浇口的模型,另有移胶柱塞将胶料通过浇口强行注入模腔。

与模压法相比,其优点在于:①能制造形状复杂的制品,如汽车防尘罩、油箱元件等;②流胶损失少(只损失流道胶);③成品致密,没有分层、缺胶、接合不牢及松散等质量缺陷;④制品外观好;⑤生产效率较高。

缺点是:设备费用大,模具成本高,因而限制了此方法的应用。

4.5.3 注压法

注压硫化法适于少品种、大批量生产,对高温流动性及热稳定性好的NBR来说,采用注压法可提高生产效率,改进制品质量,提高经济效益。

4.5.4 连续硫化

NBR 因热稳定性好,既适于高温短时间硫化,也适于低温长时间硫化,极易采用连续硫化工艺。最新出现的超高频硫化法也属于此类。

该法特点:

优点:①可均匀高速硫化大型挤出制品;②柔软及复杂的制品在硫化中变形小;③制品表面非常美观;④硫化起步快,硫化诱导期短;⑤因从制品内部发热,故热效率很高;⑥制品仅需

用输送带支撑。

缺点:①配方限定以极性橡胶、填充剂为主体;②不适于有金属插入的挤出制品;③易氧化(特别是NR或用过氧化物交联的聚合物)。

另外,超高频硫化时升温速度较快,因此如配合剂分散不均则易导致硫化不均,而且当制品较厚时,还会出现中心部位过硫以及局部产生蜂窝等现象,从而严重影响产品的物理性能。

5 并用

NBR 的极性非常强,与其它聚合物的相容性一般不太好,但与CR、改性酚醛树脂和PVC等极性强的聚合物,特别是与含氯的聚合物具有较好的相容性,常进行并用。另外,为改善加工性和使用性能,NBR 也常与NR、SBR 和BR等非极性橡胶并用。

5.1 NBR 与 PVC 并用

NBR 与 PVC 并用已有 50 多年的历史,并用效果非常好,1942 年投产的 NBR/PVC 共混物是第一个工业化生产的聚合物共混物。

5.1.1 并用胶的品种型号

我国现生产的并用胶为 NBR2707(NBR-26)与悬浮法 PVC(XS-3)以 70/30 比例并用,产品按共混方法分机械共混与乳液共沉两种。国外 NBR 与 PVC 并用多采用乳液共沉法,NBR/PVC 共混比有 70/30, 60/40, 50/50 等多种。

5.1.2 NBR 与 PVC 并用的配合体系

(1)橡胶和 PVC(树脂)的选择

NBR 与 PVC 的相容性与 NBR 的极性有关。NBR 的极性随着丙烯腈质量分数的增大而增大。实验表明,中等丙烯腈质量分数的 NBR 不但与 PVC 有良好的相容性,而且其并用胶有良好的物理性能。

常用的 PVC 有悬浮法与乳液法两种,悬浮法 PVC 粒子直径一般为 50 ~ 100 nm,在 NBR 中不易分散。乳聚法 PVC 粒径很小,平均为 0.1 ~ 10 nm,在 NBR 中容易分散,并用效果良好。并用时通常选用相对分子质量中等的 XS-3 中的 RH2-II 型的 PVC 与丙烯腈质量分数中等的 NBR 并用,并用比例取决于所需的物理性能。

(2)稳定剂和防老剂的选择

PVC 在加工过程中受热会分解出氯化氢, 因此必须加入稳定剂, 稳定剂用量为 PVC 的 2%~5%, 常用的稳定剂有亚磷酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸镉、碱式硫酸铅、碱式亚磷酸铅和月桂酸二丁基锡等。

由于胺类防老剂能促进 PVC 的分解, 橡胶防老剂应避免使用胺类防老剂, 选用酚类防老剂较合适。

(3) 增塑剂的选择

PVC 的代表性增塑剂是 DOP、DBP、耐寒性增塑剂 DOS、DOA。此外, 环氧脂肪酸酯、聚酯、氯化石蜡也可作 PVC 的增塑剂。

(4) 硫化体系的选择

并用胶胶料的硫化通常是 NBR 本身的交联, NBR 与 PVC 并没有进行共交联。在这种情况下, 通常采用硫黄/促进剂 M 或 DM 的硫化体系。

若要 NBR 与 PVC 之间进行共交联可用三嗪化合物(如硫化剂 DB), 即采用硫化剂 DB/促进剂 DM/氧化镁/氧化锌共交联体系。DB 用量为 3 份左右, 氧化镁为 5 份左右。促进剂 DM、氧化镁可以使 PVC 交联, 而硫化剂 DB、促进剂 DM、氧化锌可以交联二烯类橡胶。共交联胶料的耐热性能和压缩永久变形性能较好。

5.1.3 NBR 与 PVC 并用的方法

NBR 与 PVC 并用有 3 种方法: 乳液掺合、溶液掺合和机械掺合。

乳液掺合是使橡胶和塑料处于乳液状态下混合, 然后通过共沉、干燥而得到干胶。此法不需在高温条件下掺合, 具有较高的分散均匀性, 胶料门尼粘度低, 物理性能好。

溶液掺合法是将橡胶溶液和塑料溶液混合后, 将其溶液离析得干胶。这种方法适用于制作涂料和胶粘剂。

机械掺合法是把橡胶和塑料(树脂)在开炼机或密炼机上直接混合, 该法简单方便, 是橡胶生产厂常用的掺合方法。

密炼机混炼时, 密炼室的工作温度控制在 140~145℃, 胶温控制在 170℃左右, PVC 先用增塑剂膨润, 加料顺序通常如下:

NBR→PVC(已预膨润)→小料、1/2 填料→增塑剂、1/2 填料→排料。

密炼机排下的胶料冷却后再在开炼机上加

入硫黄、促进剂或过氧化物等。

采用开炼机掺合, 按掺合温度分为 3 种: 低温掺合(40~50℃)、中温掺合(80~90℃)和高温掺合(150~180℃)。

低温掺合、中温掺合的辊温都低于 PVC 的塑化温度, 此时, 并用体系是一个多相不均匀体系。高温掺合能使 PVC 塑化, 所得并用胶质量均一, 性能稳定。

开炼机掺合, 辊温应达到 PVC 的软化温度(悬浮法 PVC 为 165~170℃, 乳液法 PVC 为 95~100℃), 其掺合工艺如下:

(1) PVC 预膨润: 把 PVC 间接加热至 80℃, 缓慢地加入增塑剂, 边加边搅拌均匀。

(2) NBR 与 PVC 掺合:

PVC(已预膨润) $\xrightarrow{\text{小辊距}}$ 塑化 $\xrightarrow{\text{放大辊距}}$ 掺合 NBR $\xrightarrow{\text{小辊距}}$ 薄通 3 次 $\xrightarrow{\text{大辊距}}$ 下片。

5.1.4 NBR/PVC 并用胶的性能

(1) NBR 与悬浮法 PVC 并用胶的门尼粘度较高, 达 90;

(2) 耐臭氧和耐天候老化性能比通常 NBR 显著提高;

(3) 耐燃性提高;

(4) 耐磨性、耐油性、耐化学药品性能等比通常 NBR 有所改善;

(5) 挤出、压延工艺性能改善;

(6) 可任意着色制作彩色制品;

(7) 低温性能和弹性降低, 压缩永久变形增大。

5.2 NBR 与酚醛树脂的并用

NBR 与酚醛树脂的相容性良好, 而且 NBR 丙烯腈质量分数愈高, 二者相容性愈好, 可以任何比例并用。当酚醛树脂作为补强硬化剂掺用于 NBR 中时, 可提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性和硬度, 改进耐热、耐屈挠、电绝缘性及耐化学腐蚀性, 而且加工成型性能良好。

酚醛树脂的并用量一般在 75 份以下, 当增大到 100~250 份时, NBR 则对酚醛起增塑剂作用, 从而制得耐冲击型酚醛树脂。国外已广泛应用 NBR 改性的酚醛树脂来制造各种工业制品和军用部件, 树脂最大用量已达 400 份。

在 NBR 中加入 50~100 份酚醛树脂, 可用

硫黄/促进剂 DM 进行硫化。当树脂用量增至 100 份时,不用硫黄和促进剂也可使胶料发生交联。

填充剂常采用陶土、石棉粉、热裂法炭黑和木粉。增塑剂可使用 DOP、古马隆树脂等,用量通常低于 10 份。

5.3 NBR 与 NR 并用

NBR 丙烯腈质量分数愈低,并用性愈好。实际上,为改善 NBR 的工艺性能常掺用少量 NR。

低丙烯腈质量分数 NBR 配用 15 份以下的 NR,可改进加工性和低温性能,但耐油性降低。当 NR 用量超过 20 份时,耐热和耐油性显著下降,压缩永久变形明显增大。少量的 NR 在 NBR 中起到增塑剂和增粘剂的作用,可改善加工性,同时由于它具有非抽出性,还可避免制品因增塑剂抽出而发生收缩。

另外,NBR 还可与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、SBR、BR、CR、EPDM 和 CIIR 等并用。

6 应用

NBR 具有优异的耐油性、耐溶剂性、耐化学药品以及耐热等性能,因而成为被广泛使用的胶种之一。

6.1 应用配方举例

NBR 主要用于制造耐油橡胶制品,如接触油类的胶管、胶辊、密封垫圈、贮槽衬里、飞机油箱衬里以及大型油囊等。利用 NBR 的良好耐热性,也可制造运送热物料(140 ℃以下)的输送带。采取与 PVC 并用,还可制造各种难燃制品等。其主要应用配方如表 4 和 5 所示。

6.2 胶粘剂

NBR 胶粘剂具有高极性、耐油性和一定的耐热性,在老化过程中不会像 CR 胶粘剂那样因降解而产生有损于金属、塑料和织物的挥发性物质;它与 PVC 粘合性良好,而且能与大部分 PVC 增塑剂相容,不会因增塑剂迁移而影响粘合强度。此外,它还能用于配制白色透明胶液。NBR 胶粘剂的缺点是粘性小,胶粘膜结晶速度慢,难以聚结,硫化时间长,因而使其应用受到一定限制。

目前,NBR 胶粘剂有溶剂型和胶乳型两类,其中溶剂型又有胶液胶膜、胶粘条等几种。

表 4 耐油胶管配方份			
组 分	胶管	汽油泵软管	钢丝编织胶管
中高丙烯腈 NBR	100	100	100
氧化锌	5. 0	5. 0	5. 0
硬脂酸	1. 0	1. 0	1. 0
硫黄	1. 5	0. 2	1. 8
半补强炭黑	100. 0	0	90. 0
中粒子热裂法炭黑	0	135. 0	0
中超耐磨炭黑	0	0	30. 0
活性碳酸钙	0	40. 0	0
增塑剂 DOS	15. 0	0	0
增塑剂 DBP	15. 0	0	0
增塑剂 DOP	0	0	10. 0
聚酯增塑剂	0	5. 0	10. 0
液体 NBR	0	5. 0	0
促进剂 DM	1. 2	0	1. 7
促进剂 TMTD	0	1. 5	0
硫化剂 R	0	1. 5	0
防老剂 NBC	0. 5	0	0
防老剂 4010NA	0	0	1. 5

表 5 耐油垫圈、密封圈配方份			
组 分	垫圈	油封	O 型圈
中高丙烯腈 NBR	0	100	100
高丙烯腈 NBR	100. 0	0	0
氧化锌	5. 0	5. 0	5. 0
硬脂酸	1. 0	0. 5	1. 0
硫黄	0. 2	0. 5	0. 2
半补强炭黑	20. 0	0	65. 0
中粒子热裂法炭黑	0	100. 0	20. 0
活性碳酸钙	35. 0	0	0
快压出炉黑	0	25. 0	0
增塑剂 DOS	10. 0	0	15. 0
增塑剂 DOP	0	5. 0	0
聚酯增塑剂	0	5. 0	0
增塑剂 TP-90B	5. 0	0	0
促进剂 CZ	2. 0	1. 0	2. 0
促进剂 TMTD	2. 0	2. 0	3. 0
防老剂 RD	0	0	1. 0
防老剂 4010NA	0	2. 0	0

它们都具有较好的贮存稳定性。

6.2.1 配方组分

(1)NBR 品种

NBR 的丙烯腈质量分数愈高,极性愈强,粘合强度、耐油性、耐热性以及和酚醛树脂的相容性也随之提高,胶粘剂常选中等丙烯腈质量分数或高丙烯腈质量分数的 NBR。

(2)配合剂

①树脂

NBR 极性很强,粘合强度高,但其结晶性差,内聚力低,因此纯的 NBR 不适合作胶粘剂。通常与相容性优良的树脂并用,以提高粘合胶膜

强度和粘合强度。常用的树脂有: 热固性酚醛树脂、间苯二酚树脂、氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂、酚醛树脂。用量为 30~100 份, 用量过多会降低胶膜弹性; 太少则改性效果不显著。为了提高粘合性能, 可使用氢化松香、古马隆树脂、煤焦油树脂和间苯二甲酸二丁酯等。

②填料

填料作为辅助原料, 可改善胶粘剂的性能, 提高粘合强度, 改进贮存稳定性, 降低成本, 也用作颜料。常用黑色填料有炭黑, 白色填料有白炭黑、氧化锌和二氧化钛。

③防老剂

加入防老剂可防止胶粘剂由于受空气中氧、紫外线和热作用产生的老化, 常用的污染型防老剂有防老剂 RD 和 HP 等, 非污染型防老剂有多丁基化双酚 A 等。

④硫化剂及促进剂

为了提高胶粘剂的耐热性等性能, 可采用加入硫化剂使橡胶分子产生交联的方法。为了加快硫化速度, 通常并用硫化促进剂。常用的硫化剂有硫黄、秋兰姆二硫化物和 DCP。

促进剂常采用促进剂 DM。

若使用超促进剂 MC 和 PX 等可制得室温硫化的双组分耐油 NBR 胶粘剂。

⑤溶剂

选用溶剂时需要考虑到溶解性、相容性、干燥速度和溶剂毒性等因素。常用的溶剂有丙酮、丁酮、甲基异丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯和氯苯等。

(3)制法

先将 NBR 小辊距塑炼, 然后按次序加入配合剂进行混炼, 待混合均匀, 再经小辊距下片待用。将混炼好的胶片切碎, 放入配好的溶剂中搅拌溶解。

6.2.2 应用

(1)与金属的粘合

①未硫化 NBR 与金属的粘合

②硫化 NBR 与金属的粘合

③金属与金属的粘合

④塑料与金属的粘合

(2)皮革与皮革、皮革与 NBR、皮革或 PVC 鞋帮与海绵底粘合

(3)与木材粘合

①木材的压层制品

②木材与金属

③木材与织物

(4)塑料与塑料的粘合

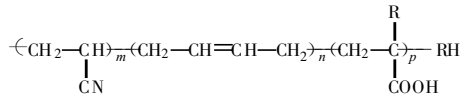
7 特种丁腈橡胶

7.1 羧基丁腈橡胶

羧基丁腈橡胶是由丁二烯、丙烯腈和有机酸(丙烯酸或甲基丙烯酸)三元共聚而制成。聚合物中丁二烯链段赋予聚合物弹性和耐寒性, 丙烯腈链段赋予耐油性, 另外引入羧基增强极性, 进一步提高耐油性, 同时给予橡胶高强度, 改进耐磨性和撕裂强度, 且具有好的粘合性和耐老化性能。

7.1.1 制法

羧基丁腈橡胶采用乳液共聚法制备, 聚合温度为 10~30℃。丙烯腈质量分数一般为 0.31~0.40, 甲基丙烯酸质量分数为 0.02~0.03。其分子结构式为:



共聚物主链中每 100~200 个碳原子中含一个羧基。

7.1.2 加工与配合

由于引入了羧基, 羧基丁腈橡胶极性提高, 加快了胶料的硫化速度, 胶料易焦烧。可以用硫黄/促进剂硫化, 也可用多价金属氧化物硫化。补强填充剂中, 炭黑的用量不宜过多, 否则会增大胶料硬度和压缩永久变形, 降低胶料的耐寒性。非炭黑填充剂可使用碳酸钙、陶土、滑石粉等。增塑剂应选择难挥发和难抽出的品种, 如聚酯类、液体 NBR 和古马隆树脂等。为改进胶料耐老化性能, 可配用适当的防老剂, 如对苯二胺类和石蜡等。羧基丁腈橡胶也可与 PVC 或酚醛树脂并用, 以改进其加工性能和物理性能。

7.1.3 基本特性

(1)硫化速度比 NBR 快, 易焦烧。

(2)纯胶配合拉伸强度较高。

(3)硫化胶的耐热性、耐磨性好。

(4)与酚醛树脂相容性好。

(5)粘合性能好。

7.1.4 应用

羧基丁腈橡胶主要用于胶管、密封件、垫圈、油封、各种模型制品和粘合剂等。其应用配方见表6。

表 6 羧基丁腈橡胶应用配方举例 份

组 分	耐油鞋底	耐油胶管
羧基丁腈橡胶(Hycar 1072)	100. 0	100. 0
硬脂酸	1. 0	1. 0
硫黄	2	1. 5
氧化锌	5	5
石蜡	1	2
促进剂 DM	1. 5	0
古马隆树脂	7	0
快压出炭黑(FEF)	0	10
硬质陶土	50	0
水合二氧化硅	30	0
液体 NBR(Hycar 2007)	5	0
N, N'-二辛基对苯二 胺(VOP-88)	0	2
合计	202. 5	121. 9

7.2 部分交联型丁腈橡胶

部分交联型丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈进行共聚合时,加入双官能团的第三单体,使共聚物形成部分交联。第三单体常用二乙烯基苯,用量 1~3 份。部分交联型丁腈橡胶加工性能较好,但物理性能较差。主要用作丁腈橡胶的加工助剂,以改善普通丁腈橡胶的混炼、挤出和压延工艺性能,降低胶料收缩率,提高挤出速率,但并用后硫化胶的性能随之下降。因此用量一般不超过 50 份。

部分交联型丁腈橡胶是一种有效的非挥发性、非迁移性、非抽出性的高分子增塑剂。可与极性树脂并用,以改进树脂的性能,从而用于制备板材、薄膜、人造革、垫圈、树脂管、电线和树脂砖等制品;另外,部分交联型丁腈橡胶在用直接蒸汽硫化时,还可防止制品产生下垂变形。

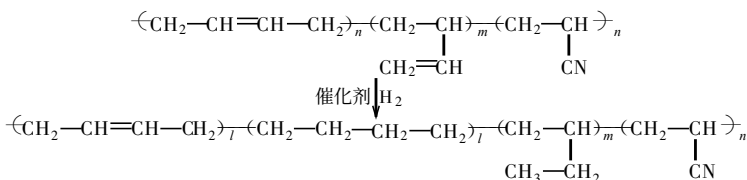


图 1 NBR 氢化制备氢化丁腈橡胶反应

7.4.2 品种牌号

国外生产氢化丁腈橡胶的厂家有日本瑞翁公司、德国拜耳公司和加拿大宝兰山公司 3 家，瑞翁公司产品的牌号 Zetpol HSN 后缀以 4 个数字，前 2 位数字表示丙烯腈质量分数，10 和 20 分别表示高和中高丙烯腈质量分数；后 2 位数字表示碘值或不饱和度，10 和 20 分别表示饱和度为 95%和 90%。数字后的字母 L 表示门尼粘度值低。拜耳公司产品牌号 Therban HNBR 后缀以 4 个数字，前 2 位表示—CN 侧基质量分数，17, 19 和 22, 分别表示—CN 侧基质量分数为 0.17, 0.19 和 0.22, 相对应的丙烯腈质量分数为 0.34, 0.38 和 0.44。宝兰山公司产品牌号 Tornac 后记以字母 A, B 和 C, 分别表示饱和度为 99.5%, 98%和 95%，后缀 4 位数字，前 2 位数字表示丙烯腈质量分数，后 2 位数字表示门尼粘度。

7.4.3 加工与配合

氢化丁腈橡胶的加工与配合除硫化体系外，与 NBR 基本相同，容易加工。硫黄促进剂硫化体系和有机过氧化物硫化体系均可采用。碘值高的(即剩余不饱和度高的)可采用硫黄/促进剂硫化体系，不饱和度低的应采用有机过氧化物硫化体系，过氧化物硫化的胶料耐热性较好。

7.4.4 基本特性

(1)氢化丁腈橡胶虽经氢化饱和，但仍保持原 NBR 的特性，具有拉伸结晶性，因而强度较高。

(2)有良好的耐热、耐臭氧、耐天候老化以及耐酸碱性能。

(3)良好的耐技术液体(包括含腐蚀添加物的油类)的溶胀性能。

(4)良好的物理性能，即使在较高温度条件下仍保持相当高的水平。

(5)在极有害的条件下，有显著的耐磨性能。

(6)硫化胶的拉伸强度比 NBR 和 CR 高，接近或高于羧基丁腈橡胶。

(7)优异的耐酸(硫化氢)环境和耐胺与油混合物性能，以及耐氧化燃料和耐润滑油性能。

(8)玻璃化温度随氢化度的提高在－40～－15℃之间，脆性温度为－50℃。

7.4.5 应用范围

由于具有面所前述的独特性能，因此氢化丁腈橡胶广泛用于油田工业、汽车工业、飞机制造工业和建筑业等领域的制品，如制造钻井管、钻井管保护层、井口密封、蓄压器、汽车燃料和润滑系统、发动机使用的垫圈、O 形圈、密封件等。

氢化丁腈橡胶的配方示例见表 7。

表 7 典型配合配方			份
组 分	硫黄硫化	过氧化物硫化	
氢化丁腈橡胶			
Zetpol HSN. 2020	100	0	
Zetpol HSN. 2010	0	100	
硫黄	0.5	0	
peroximon F-40 ¹⁾	0	6.0	
促进剂 TMTD	1.5	0	
促进剂 M	0.5	0	
氧化锌	5.0	0	
硬脂酸	1.0	1.0	
辛基化二苯胺	0	1.0	
半补强炭黑(N770)	40	30	
快压出炉黑(N550)	30	30	
增塑剂	20	0	
Thiokol TP-95 ²⁾	0	10	

注：1)过氧化物硫化剂，为 40%双(叔丁基过氧化)二异丙苯和 60%细粒子碳酸钙的混合物；2)增塑剂，为二(丁氧基-乙氧基-乙基)己二酸酯。

7.5 NBR 的其它品种

7.5.1 聚稳丁腈橡胶

聚稳丁腈橡胶是丁二烯、丙烯腈与聚合型防老剂通过乳液聚合而制得的。聚合型防老剂是具有可聚合功能的防老剂化合物，在聚合时能进入二烯烃橡胶的主链上成为聚合物分子的一部分，因此以聚稳丁腈橡胶制造的制品，在使用条件下是稳定的，并能在更为苛刻的环境中使用。聚稳丁腈橡胶和普通 NBR 一样，加工技术和配合技术也相似，可以采用硫黄/促进剂硫化，具有良好的物理性能，其用途与普通 NBR 基本相同，但更适用于要求耐老化性能的橡胶制品中。

7.5.2 丁腈酯橡胶

丁腈酯橡胶系由丁二烯、丙烯腈和丙烯酸酯在乳液中进行共聚合的三元共聚物。丁腈酯橡胶有良好的耐热、耐寒和耐油性能，压缩永久变形小，加工工艺与 NBR 相同，配合技术也类

似,可采用硫黄硫化,其制品在煤油介质中可在 $-60 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内使用,目前国外已有商品出售。

7.5.3 NBR/EPDM 共混物

NBR 与 EPDM 共混物系 NBR 与 EPDM 共混而得的共混物,简称 NBR/EPDM 共混物。最初 NBR 与 EPM 并用是为了提高 NBR 的耐热性和耐老化性。自 70 年代开始采用丁腈胶乳与三元乙丙胶液按要求比例进行掺混共聚而得。日本合成橡胶公司已有商品生产。EPDM 用量为 30~60 份。

其特性如下:(1)优良的耐油性和耐候性。(2)耐臭氧老化性优良。(3)可使用硫黄/促进剂硫化体系硫化。(4)与其它橡胶硫化粘性好。由于两胶的极性和不饱和度相差悬殊,为使其共硫化,需注意选择硫化促进剂的品种和用量。

8 结语

NBR 的生产历史久远,各国 SR 生产厂已开发出很多品种,仅在国际合成橡胶制造商协会(IISRP)目录上列出的就有 350 种之多。1994 年世界 SR 生产能力为 1 167 万 t, NBR 占 4.5%。NBR 基本的制造技术、配合技术、加工技术已经确立,近年来没有大的变革,可以说已进入相当成熟的技术领域。有关技术已有众多著作论述。

NBR 已有 50 多年的实用业绩,加之拥有优越的性能价格比及消耗量占绝对优势,故在耐油性特种橡胶中,仍具有典型的代表性,并占有一席之地。但是,近年来,由于发动机的高性能化和气动力的提高,致使发动机室内温度不断上升,使燃油系统橡胶件工作环境恶劣,因此, NBR 的耐热性不能满足要求,有正在被 ACM 和 FKM 所取代的趋势。曾通过调整 NBR 的相对分子质量分布,引进第三单体和与

其它聚合物并用来尝试解决这一问题,实践证明这些方法均不理想。

为了适应汽车工业的发展要求,就需要不断地对 NBR 进行改性研究,其中大力推广使用 HNBR 是重要一环。

ZSC 为氧化锌和甲基丙烯酸(MAA)增强的 HNBR,是瑞翁公司新开发的产品。ZSC 具有高拉伸强度(40~60 MPa)、高耐磨性和高撕裂强度,且在高硬度下具有高强力和高伸长率,在高温下能保持高硬度和高强力、高耐屈挠性能、与 HNBR 相同的耐热老化、耐油等性能。这些杰出性能使 ZSC 能满足超常状态下的应用需要,如耐高温的炼铁胶辊、性能优异的汽车防滑链等。

在并用方面研究最多且最成功的例子是 NBR 与 PVC 并用。早在 1940 年 Henderson 研制了 NBR/PVC 的机械共混胶,并在橡胶工业领域广泛应用。近年来,由于 CR 来源中断,俄罗斯加快了 NBR/PVC 共沉胶的研究开发工作。乳液共沉法保证了两种聚合物相互分散,在生胶沉析和干燥阶段,由于热和机械力的作用,聚合物相又相互扩散,从而形成相互贯穿网络的微观多相结构,性能接近 CR。NBR18/PVC(30)和 NBR26/PVC(30)已代替 CR 制造胶管外层胶和高压燃胶管。NBR40/PVC(30)则用于制造耐臭氧的模型橡胶工业制品,低质量分数(0.05~0.10)PVC 共混胶能改善挤出性能和制品表面状态,NBR18/PVC(10)还用于食品工业用的橡胶制品。日本和德国的许多学者在这一方面针对 NBR/PVC 共混型 TPE 做了大量工作,也取得了较大的进展。国内也有许多学者对 NBR/PVC 动态硫化共混制备热塑性弹性体进行了研究。目前,NBR/PVC 共混型 TPE 已有工业化产品。随着热塑性弹性体的高速增长,NBR 与 PVC、聚甲醛等树脂并用制备热塑性弹性体仍将是热点。

启事 天津市橡塑机械联合有限公司已于 1998 年 12 月 25 日正式迁至天津市河北区革新道 5 号新址办公(经办公司全部生产经营业务)。公司电话总机:(022)26743881-4;传真:(022)26743885;邮编:300250。公司原电话及传真号码已停止使用。