

# 氯化聚乙烯/NBR 动态硫化共混物性能的研究

周童杰 张祥福

(上海交通大学化学化工学院 200240)

**摘要** 在氯化聚乙烯(CPE)和NBR中加入促进剂NA-22首先对CPE进行动态硫化,然后加入硫黄对NBR进行静态硫化制备了CPE/NBR共混物。考察了促进剂NA-22用量、CPE/NBR共混比以及动态硫化温度对共混物性能的影响。结果表明,动态硫化是解决CPE与NBR相容性问题的有效手段;促进剂NA-22存在饱和点,用量以2份为宜;CPE用量增大,动态硫化共混物交联密度则略有升高;动态硫化温度提高(160~180℃),交联密度增大。

**关键词** 氯化聚乙烯, NBR, 共混, 动态硫化, 静态硫化

橡胶与橡胶共混是橡胶工业中十分常见的。通过不同橡胶的共混,可以使不同性能的橡胶相互取长补短,改善单一胶种的使用或加工性能,从而制备综合性能较好的共混材料以满足不同的应用要求。在橡胶共混中采用动态硫化技术在90年代初才刚刚起步。橡胶共混物的动态硫化不仅可以达到控制形态的目的,而且有可能解决不相容体系的相容问题<sup>[1]</sup>。

NBR具有优异的耐油性和良好的物理性能,其主要的缺点是耐臭氧和热老化性能不佳。氯化聚乙烯(CPE)具有良好的耐候性、耐臭氧性、阻燃性、抗冲击性和耐化学药品性,但它的耐油性远不及NBR。因此,如能将CPE与NBR共混,可望得到综合性能较好的共混物<sup>[2]</sup>。由于NBR和CPE的硫化体系相差较大,难以共硫化,因此可试着将两者分别硫化,即一种橡胶先动态硫化,然后再静态硫化另一种橡胶,以解决两种橡胶的硫化相容性问题。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料及基本配方

NBR, 牌号 N230S, 丙烯腈质量分数 0.31~0.35, 日本JSR公司产品; CPE, 氯的质量分数为 0.40, 芜湖化工厂产品; 硬脂酸、氧化锌、硫黄、促进剂NA-22、促进剂CZ和氧化镁均为市售工业品。

试验基本配方: CPE 50; NBR 50; 硬脂酸 1; 氧化镁 5; 氧化锌 2.5; 陶土 50; 促

进剂NA-22 2; 硫黄 0.75; 促进剂CZ 0.5。

### 1.2 试样制备

#### (1) 动态硫化共混物的制备

共混物中CPE的动态硫化: 先将氧化镁和CPE/NBR共混物在低温炼胶机上制成母胶备用。将母胶加入XSS-300型转矩流变仪, 设定转速  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 启动 4 min 后加入CPE的促进剂NA-22进行动态硫化, 当转矩出现峰值且稳定后出料备用。

共混物中NBR的静态硫化: 取上述混合物在开炼机上混入NBR的硫化剂硫黄, 然后进行静态硫化, 硫化条件为  $160 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

#### (2) 静态硫化共混物的制备

按预定比例加入NBR和CPE, 在开炼机上加入配合剂和两种橡胶的硫化剂, 混炼均匀, 然后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为  $160 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

### 1.3 性能测试

邵尔A型硬度按GB/T 531-92用邵尔A型硬度计测定; 拉伸性能按GB/T 528-92用DXLL-2500型电子拉力试验机测定(拉伸速度  $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ); 材料的热空气老化性能按GB 3512-83测定。

凝胶质量分数的测定: 称取 200 mg 左右动态硫化共混物, 用铜网包住放入索氏抽提器, 用甲苯抽提 24 h, 取出试样, 在真空烘箱中于  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥至质量恒定。凝胶质量分数  $G_c = W_1/W_0$ , 其中  $W_0$  和  $W_1$  分别为试样抽提前后的质量。

溶胀指数的测定: 将试样在甲苯中于室温

作者简介 周童杰, 女, 26岁。高分子材料与工程系硕士研究生。主要从事动态硫化橡胶共混物的研究。

下浸泡 24 h, 取出后擦干表面溶剂, 称量。溶胀指数  $V_r = D_1/D_0$ , 其中  $D_0$  和  $D_1$  分别为试样浸泡前后的质量。

## 2 结果与讨论

CPE 通常采用过氧化物、硫脲类和胺类等各种硫化体系进行硫化。本研究选用促进剂 NA-22 作 CPE 的硫化剂, 而 NBR 采用硫黄硫化。由于这两种硫化体系具有相对的独立性, 因此在制备动态硫化共混物时既可以使 CPE 先硫化, 也可以使 NBR 先硫化, 这主要取决于期望得到什么样的相态结构。试验结果表明, 采用先动态硫化 CPE、再静态硫化 NBR 的方法得到的共混物物理性能更好 (见表 1), 因此本研究以下的试验均采用先动态硫化 CPE 的方法。

表 1 不同硫化顺序共混物性能比较

性能	动态硫化 CPE	动态硫化 NBR
邵尔 A 型硬度/度	71	68
拉伸强度/MPa	12.23	7.68
扯断伸长率/%	382	374

### 2.1 硫化方法对共混物性能的影响

不同硫化方法所得共混物的物理性能如表 2 所示。

表 2 不同硫化方法所得共混物的物理性能

性能	静态硫化	动态硫化
邵尔 A 型硬度/度	65	67
拉伸强度/MPa	7.78	9.11
100%定伸应力/MPa	2.23	2.46
扯断伸长率/%	576	489
扯断永久变形/%	44	28

由表 2 可见, 与动态硫化共混物相比, 使用静态硫化方法得到的共混物拉伸强度低, 扯断伸长率和扯断永久变形大, 这是由于 NBR 的硫黄硫化体系和 CPE 的 NA-22 硫化体系相互干扰, 导致 NBR 相已经完全硫化而 CPE 相还欠硫, 以致共混物交联程度不足造成的。采用动态硫化后, 拉伸强度提高了 17.1%, 而扯断永久变形降低了 36.4%, 这足以证明动态硫化是解决两种体系硫化相容性问题的有效手段。

### 2.2 促进剂 NA-22 用量对动态硫化共混物性能的影响

促进剂 NA-22 作为 CPE 的硫化剂, 其用

量多少会直接影响到 CPE 的交联密度, 并影响到 CPE/NBR 共混物的性能。不同促进剂 NA-22 用量的共混物的动态硫化性能如图 1 所示。

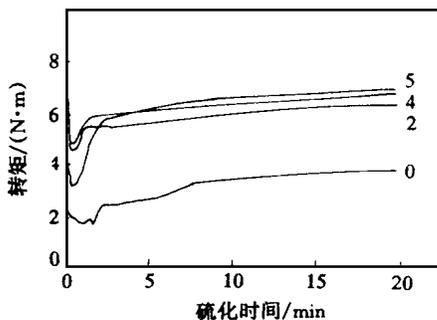


图 1 促进剂 NA-22 用量对共混物中 CPE 动态硫化性能的影响  
图中数字为促进剂 NA-22 用量  
CPE/NBR 用量比为 50/50

由图 1 可见, 随着促进剂 NA-22 用量的增大, 硫化速度提高 (反映为最大扭矩增大)。当促进剂 NA-22 用量由 0 份增大到 2 份时, 硫化曲线转矩显著增大; 当由 2 份增大到 5 份时, 转矩变化较小, 硫化曲线基本重合。这说明促进剂 NA-22 的加入对共混物中 CPE 的硫化有显著的作用, 当用量为 2 份时已经能够使 CPE 充分硫化, 用量过多用处不大。

促进剂 NA-22 的用量对共混物中凝胶质量分数的影响如图 2 所示。

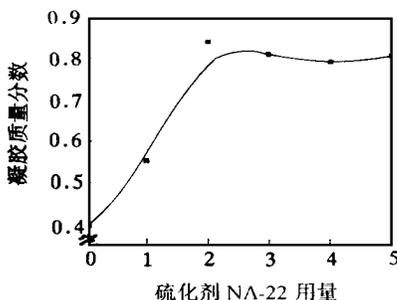


图 2 促进剂 NA-22 用量对动态硫化共混物凝胶质量分数的影响

凝胶质量分数表征了 CPE 的硫化程度。图 2 中曲线表明, 当促进剂 NA-22 用量为 2 份时, 凝胶质量分数达到最大值, 动态硫化共混物中的 CPE 已充分交联, 继续增大用量, 并不能再进一步提高共混物中 CPE 的交联程度。

图 3 所示为促进剂 NA-22 用量对动态硫化共混物力学性能的影响。

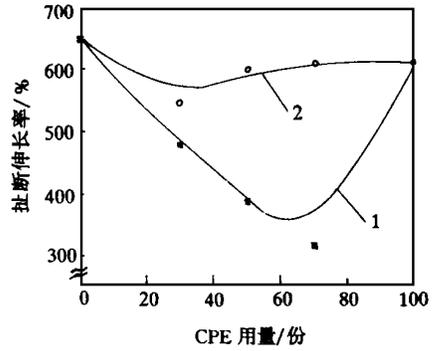
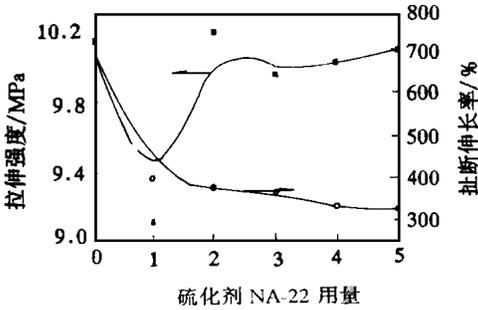
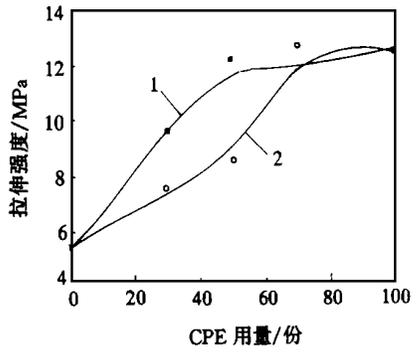
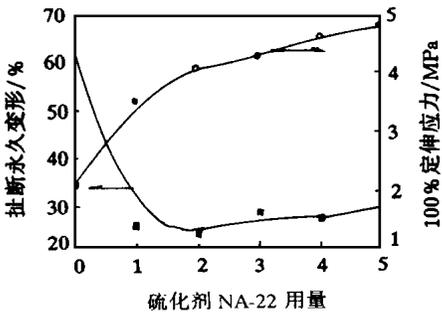


图3 促进剂 NA-22 用量对动态硫化共混物力学性能的影响

由于共混物中 NBR 的硫化条件相同, 因此共混物的交联程度仅取决于 CPE 的硫化状况。CPE 如硫化充分, 则共混物的交联密度大, 扯断伸长率和扯断永久变形就小, 拉伸强度和 100%定伸应力就大。因此, 动态硫化共混物的力学性能随促进剂 NA-22 用量增大的变化趋势与前面试验的结果是一致的, 即用量由 0 份增大到 2 份时, 扯断伸长率和扯断永久变形显著降低, 而拉伸强度和 100%定伸应力增大; 当用量超过 2 份时, 各项性能基本保持不变。

从图 3 还可发现, 促进剂 NA-22 用量变化并未对动态硫化共混物拉伸强度造成特别明显的影响。出现这种现象的原因在于, 在本试验的条件下, 无论 CPE 的硫化程度如何, NBR 都是共混物中的连续相, 而拉伸强度主要由连续相的强度决定, 分散相的体积分数对其有重要影响。在相同共混比时, 分散相 CPE 的硫化程度对其体积分数并无明显影响, 因此促进剂 NA-22 用量多少对动态硫化共混物的拉伸强度不会造成显著影响。

### 2.3 CPE/NBR 共混比对共混物性能的影响

CPE/NBR 共混比对静态和动态硫化共混物力学性能的影响如图 4 所示。图 5 所示为不同共混比下共混物的溶胀曲线。

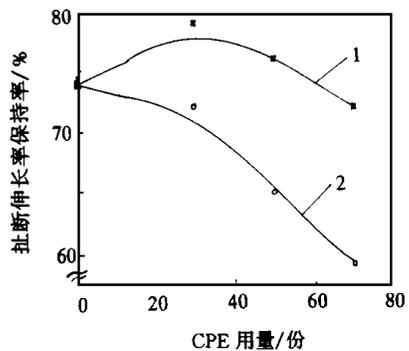
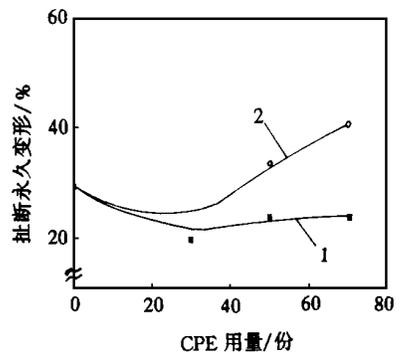


图4 共混比对共混物力学性能的影响  
1—动态硫化; 2—静态硫化

由图 4 可见, 不同共混比动态硫化共混物的扯断伸长率基本保持不变, 且与 NBR 相近, 这间接证明了共混物在动态硫化时 NBR 形成连续相。

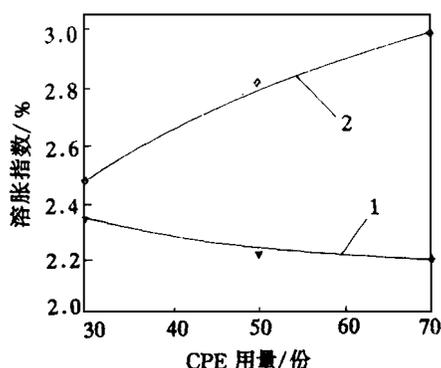


图5 共混物的溶胀曲线

1—动态硫化; 2—静态硫化

溶胀指数的倒数可以表征橡胶的交联密度。因此,由图5可见,相同共混比的动态硫化共混物交联密度明显高于静态硫化共混物,因此,在相同共混比的情况下,动态硫化共混物的拉伸强度高、扯断伸长率和扯断永久变形小,其情形正如图4所示。

由图5可见,随CPE用量的增大,动态硫化共混物的交联密度增大,而静态硫化共混物的趋势正相反。这说明,静态硫化时,CPE的硫化速度比NBR慢,这种硫化速度的不匹配,就造成静态硫化共混物中CPE硫化的不完全,因此共混物中CPE用量越大,共混物的交联密度就越低;动态硫化时,CPE先于NBR硫化,且较为充分,因此交联密度有所提高。这进一步证明,动态硫化法较好地解决了CPE/NBR共混物的硫化相容性问题。

#### 2.4 动态硫化温度对共混物物性的影响

在CPE/NBR共混比为50/50的共混物中加入2份促进剂NA-22在不同温度下对CPE进行动态硫化,动态硫化温度分别为150,160和180℃,然后再在160℃下对NBR进行静态硫化。所得的CPE/NBR共混物的物理性能如表3所示。

由表3可见,随着温度的升高,动态硫化共混物的硬度、拉伸强度、100%定伸应力提高,扯断伸长率降低。这说明,随动态硫化温度的升高,CPE的硫化速度加快,交联程度提高,因而共混物性能改善。当动态硫化温度达到180℃

表3 动态硫化温度对共混物物性的影响

性能	动态硫化温度/℃		
	150	160	180
凝胶质量分数	0.450	0.477	0.868
邵尔A型硬度/度	71	74	77
拉伸强度/MPa	11.39	12.04	12.21
100%定伸应力/MPa	2.98	3.51	4.40
扯断伸长率/%	478	402	391
扯断永久变形/%	28.1	25.6	26.0

时,凝胶质量分数急剧增大,达到0.868,这是因为在高温、强烈剪切和氧气存在的作用下,大量产生的自由基不仅使CPE发生交联,还会使NBR本身以及两种橡胶之间产生交联,致使共混物的交联密度显著增大<sup>[3]</sup>,同时,共混物的力学性能也发生较大的变化。

### 3 结论

(1)动态硫化方法是解决CPE/NBR共混物硫化相容性问题的有效手段。

(2)共混物中CPE的促进剂NA-22用量存在饱和点,当其用量超过2份时,CPE的硫化程度及动态硫化共混物的力学性能不再变化。共混物的拉伸强度与促进剂NA-22用量基本无关。

(3)随CPE/NBR共混物中CPE用量的增大,静态硫化共混物的交联密度显著降低,而动态硫化共混物的交联密度则略有升高。由此引起共混物力学性能随CPE用量的增大表现出不同的变化情况。

(4)随动态硫化温度的提高,共混物交联密度增大,并在160~180℃显著上升。此时,共混物的力学性能变化较大。

### 参考文献

- 1 Coran A Y. Blends of dissimilar rubber cure-rate incompatibility. *Rubber Chem. and Technol.*, 1998, 61(2): 281~292
- 2 胡惠欢,彭新祥,尹霄宇. CPE/NBR并用胶硫化体系的研究. *橡胶工业*, 1996, 43(5): 259~264
- 3 张勇,章长明,王平. 硬脂酸和氧化锌促进的CPE/NBR自硫化反应. *上海交通大学学报*, 1996, 30(7): 52~56

收稿日期 1998-10-06