

氢氧化镁和甲基丙烯酸原位合成甲基丙烯酸镁补强 NBR 的研究

袁新恒, 张隐西, 张 勇, 张祥福, 盛春明
(上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240)

摘要: 研究了在采用过氧化物硫化体系的条件下, 氢氧化镁和甲基丙烯酸(MAA)原位合成甲基丙烯酸镁 $[Mg(MAA)_2]$ 对 NBR 硫化胶的补强作用。结果表明, 在 NBR 胶料中加入氢氧化镁和 MAA 能起到与直接使用 $[Mg(MAA)_2]$ 相类似的补强作用; 另外, 氢氧化镁和 MAA 的用量比对 NBR 硫化胶的性能也有很大的影响, 而且氢氧化镁和 MAA 等量反应时硫化胶的强度和伸长值比氢氧化镁过量时大。

关键词: 氢氧化镁; 甲基丙烯酸; 原位合成; 甲基丙烯酸镁; 补强; NBR

中图分类号: TQ330.38 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)01-0019-03

在橡胶中加入不饱和羧酸金属盐(如甲基丙烯酸锌等), 可提高硫化胶的定伸应力和硬度, 用这种方法得到的高硬度 BR 已广泛用于高尔夫球芯的制造^[1]。最近, 日本瑞翁公司发现, 用甲基丙烯酸锌补强氢丁腈橡胶, 所得材料具有非常高的强度(40~60 MPa)和优良的耐磨性能, 可望用于油田开采、汽车零部件及装甲车履带等的制造。进一步的研究结果表明, 氧化锌和甲基丙烯酸(MAA)在橡胶中原位反应生成的甲基丙烯酸锌, 可得到相似甚至更好的补强效果^[2]。

过氧化物硫化体系条件下, 甲基丙烯酸镁 $[Mg(MAA)_2]$ 对 NBR 补强作用的研究^[3] 结果表明, 在不存在任何常规补强剂(如炭黑等)的情况下, 直接加入 $Mg(MAA)_2$ 对 NBR 有显著补强作用。本研究采用原位合成的方法, 使氢氧化镁和 MAA 在 NBR 中原位反应生成 $Mg(MAA)_2$, 考察其对 NBR 硫化胶的补强作用的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号为 JSR N220S, 日本合成橡胶株

式会社产品; 氢氧化镁, 山东济宁地环超细粉体有限公司产品; MAA, 分析纯, 上海五联化工厂产品; 硫化剂 DCP, 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

1.2 基本配方

硫化胶基本配方: NBR 100; 氢氧化镁及 MAA 变量; 硫化剂 DCP 1。

1.3 试样制备与性能测试

胶料的混炼在密炼机上进行, 初始温度为 40~50℃, 转速为 30~40 r·min⁻¹。加料顺序及时间为: 首先加入 NBR, 6 min 时加入氢氧化镁, 11 min 时加入 MAA, 14 min 时加入硫化剂 DCP, 15 min 时出料, 出料温度为 70~80℃。出样后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 170℃×10 min。

硫化胶的各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化镁/MAA 对 NBR 的补强作用

氢氧化镁与 MAA 摩尔比为 1:2(质量比约为 1:3), 假设二者在 NBR 中完全反应生成 $Mg(MAA)_2$, 氢氧化镁/MAA 用量对 NBR 硫化胶性能的影响如表 1 所示。由表 1 可见, 随氢氧化镁/MAA 用量的增大, 胶料的拉伸强度

作者简介: 袁新恒(1973-), 男, 山东菏泽人, 在读博士生, 主要从事橡塑加工方面的研究工作。

表 1 氢氧化镁/MAA 用量对 NBR 硫化胶性能的影响

项 目	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
氢氧化镁用量/份	0	1.5	3	6	9	12	15
MAA 用量/份	0	4.5	9	18	27	36	45
生成 Mg(MAA) ₂ 的量/份	0	5	10	20	30	40	50
邵尔 A 型硬度/度	49	54	56	60	64	68	73
拉伸强度/MPa	2.91	10.78	14.28	21.22	26.82	29.21	29.46
100%定伸应力/MPa	1.05	1.32	1.45	1.96	2.26	2.83	3.48
300%定伸应力/MPa	2.57	3.22	4.30	6.96	8.75	10.62	13.79
扯断伸长率/%	398	447	468	489	503	522	474
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.80	18.43	25.10	35.16	41.63	46.78	60.73

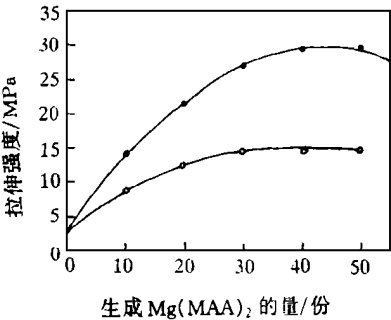
有极为显著的增大, Mg(MAA)₂ 生成量达到 40 份以后, 继续增大氢氧化镁/MAA 用量, 胶料的拉伸强度变化不大, 而撕裂强度则随氢氧化镁/MAA 用量的增大继续上升。需要指出的是, 硫化胶中未含任何炭黑或白炭黑一类的常规补强剂, 说明氢氧化镁/MAA 具有优异的补强作用。与直接加入 Mg(MAA)₂ 补强 NBR 一样^[3], 氢氧化镁/MAA 在大幅度提高硫化胶强度的同时, 还能使硫化胶的扯断伸长率有一定的增大, 在高强度、高硬度的同时保持高伸长, 这正是不饱和羧酸金属盐补强的主要特点之一。另外, 由表 1 还可看出, 随氢氧化镁/MAA 用量的增大, 硫化胶 100%和 300%定伸应力及硬度也都不断提高, 与直接加入 Mg(MAA)₂ 补强法^[3]相比, 氢氧化镁/MAA 原位合成 Mg(MAA)₂ 的补强法能得到相似的补强效果, 两种方法所得硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率的变化趋势基本一致。

2.2 氢氧化镁/MAA 用量比对硫化胶性能的影响

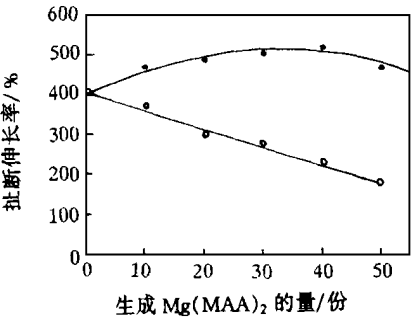
在原位合成制备不饱和羧酸金属盐补强剂时, 金属氢氧化物(氧化物)与不饱和羧酸的用量比也是影响硫化胶性能的重要因素之一。在用氧化锌和 MAA 补强氢化丁腈橡胶时, 日本研究者采用了氧化锌与 MAA 质量比 3:4(摩尔比约 2:3)的比例(即氧化锌过量), 认为此时氢化丁腈橡胶的强度最优^[4]。本试验采用氢氧化镁与 MAA 摩尔比分别为 1:2 和 1:1, 即两者等量和氢氧化镁过量, 并假设氢氧化镁与 MAA 完全反应生成 Mg(MAA)₂, 对比生成相同量的 Mg(MAA)₂ 时两者的拉伸强度及扯断伸长率

的变化, 结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 氢氧化镁过量时, 硫化胶的拉伸强度达到 15 MPa 以后变化很小, 随氢氧化镁/MAA 用量的继续增大, 拉伸强度出现一平坦区, 其补强效果明显低于氢氧化镁与 MAA 等量反应。同时两者扯断伸长率情况也差别很大, 当氢氧化镁过量时, 随氢氧化镁/MAA 用量的增大, 硫化胶的扯断伸长率迅速下降, 当 Mg(MAA)₂ 生成量达到 50 份时, 扯断伸长率已



(a)



(b)

图 1 氢氧化镁/MAA 用量比对硫化胶性能的影响

●—氢氧化镁和 MAA 等量; ○—氢氧化镁过量

下降到 200%。因此, 氢氧化镁与 MAA 等量反应时, 硫化胶的拉伸强度与扯断伸长率均优于氢氧化镁过量时的情况。

3 结论

(1) 采用原位合成法使氢氧化镁和 MAA 在胶料中原位反应生成 $Mg(MAA)_2$, 可以有效地补强 NBR 过氧化物硫化胶, 在获得高强度的同时保持高伸长, 补强效果和直接加入 $Mg(MAA)_2$ 的效果基本相同。

(2) 氢氧化镁和 MAA 的用量比对硫化胶

性能影响很大, 氢氧化镁和 MAA 等量时胶料拉伸强度和扯断伸长率比氢氧化镁过量时高。

参考文献:

[1] Martin F S, Melvin T, Pieroni J K. Solid golfball[P] . USA, USP 4 266 722, 1981-04-12.
[2] Klingender R C, Oyama M, Saito Y. High-strength compound of highly saturated nitrile and its applications[J] . Rubber World 1990, 202(3): 26-31.
[3] 袁新恒 张隐西, 张 勇, 等. 甲基丙烯酸镁对 NBR 的补强作用[J] . 橡胶工业, 1999, 46(5): 281-283.

收稿日期: 1999-08-11

“天裕”牌低温胶粉通过新产品投产鉴定

中图分类号: TQ330. 56 文献标识码: D

沈阳天裕橡胶制品有限公司系沈港合资、以胶粉为主要产品的合资企业。该公司生产的“天裕”牌低温胶粉于 9 月 21 日通过了市级新产品投产鉴定。

沈阳天裕橡胶制品有限公司采用增压空气膨胀法, 低温离心冲击式粉碎机, 振动流化传热, 常温和超低温粉碎相结合的独特工艺, 成功地将废旧轮胎胎面胶粉碎成 60 目以上的精细胶粉。该公司开发的生产线年产能力为 3 000 t, 其工艺路线简便、合理, 设备结构紧凑、占地面积小、便于操作。生产的低温胶粉可应用于轮胎等橡胶制品和其它许多领域, 达到提高产品质量和降低成本的目的。低温胶粉的投产, 除具有一定的技术经济意义外, 还实现了对废旧轮胎等橡胶制品资源的综合利用, 具有显著的环保效益和推广价值。

该公司生产的低温胶粉, 经原化工部胶管和再生胶质量监督检测中心检测, 符合低温胶粉企业标准; 经用户应用试验, 结果表明可以改善硫化胶的动态性能, 降低生热, 改善胶料加工性能, 并可以显著降低产品成本。该产品达到了国内同类产品的先进水平, 具有广阔的市场前景。

废旧轮胎的橡胶回收再利用一直是各国不断努力开发的事业。它不仅可解决废旧轮胎作

丢弃物所造成的环境污染, 又能节约生胶, 降低橡胶加工厂生产成本。低温胶粉的应用将给橡胶工业带来明显的经济效益和社会效益。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)

ISO 14000 系列标准认证正在兴起

中图分类号: TQ330. 7 文献标识码: D

ISO 标准认证是企业走向国际市场的通行证。近年来我国企业正在盛行 ISO 9000 系列标准认证工作。自 1996 年 ISO 公布了 6 个 ISO 14000 系列标准后, 一场全球性的 ISO 14000 系列标准认证热潮正在兴起。我国正在做认证的试点工作。

ISO 14000 系列标准主要内容包括环境管理、环境审核、环境标志、环境行为及产品生命周期评价等。它是国际标准化组织为保护全球环境, 使世界经济持续发展, 减少现代工业对社会所造成的负面影响, 维护全球生态平衡而推出的又一重大举措。ISO 9000 关注的是企业的产品质量保证体系。ISO 14000 注重的则是企业与环境的关系, 它标志全球已认识到经济可持续发展必须以生态环境的可持续发展为基础。按 ISO 14000 标准要求, 企业经营活动的各个层次, 应追求经济效益、社会效益和环境效益三者的统一。人们说它是更高级的标准认证。

(北京橡胶工业研究设计院 李抱清供稿)