

HNBR/EPDM 共混物结构与性能研究

雷昌纯, 张立群, 李洪福, 吴友平, 冯予星

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 分别采用过氧化物和硫给予体作交联剂, 考察了不同共混比对氢化丁腈橡胶(HNBR)/EPDM 共混物性能的影响, 并通过 DSC 和 TEM 分析了共混物的相容性, 对两胶的共硫化也作了初步探讨。结果表明, 两种硫化体系硫化的共混胶扯断伸长率保持率均在 60% 以上, 都具有优异的耐热氧老化性能。随 HNBR 用量增大, 共混物的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均提高, 磨耗明显降低。HNBR 和 EPDM 为不相容体系, 但硫化仪曲线显示二者硫化速率接近, 能较好地共硫化。

关键词: HNBR; EPDM; 共混物; 相容性

中图分类号: TQ333.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)05-0259-04

橡胶与橡胶共混是目前提高橡胶性能、降低材料成本所采取的一种较为有效的方法, 在实际生产中已得到广泛应用。EPDM 饱和度较高, 具有优良的耐热氧老化性能, 但有撕裂强度低、耐油和耐磨耗性能较差等缺点; 氢化丁腈橡胶(HNBR)也是一种饱和度较高的橡胶, 它具有十分优异的综合物理性能, 但是价格昂贵, 限制了其应用。将 HNBR 和 EPDM 共混有可能获得耐热氧老化性能良好, 同时又兼顾其它性能的共混物, 因此具有一定的理论和实际应用意义。国外有少量专利^{1~3)}报道了 HNBR/EPDM 的共混, 而国内对 HNBR/EPDM 共混物的研究未见有相关报道。本工作研究了硫化剂品种和共混比对 HNBR/EPDM 共混物物理性能的影响, 通过透射电子显微镜(TEM)和差示扫描量热法(DSC)分析了共混物的相容性, 并对两种橡胶的共硫化性能作了初步探讨。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, Esprene 606, 第三单体为 ENB, 碘值为 $12 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 日本住友化学公司产品; HNBR, B3627, 氢化度为 98%, 德国拜耳公司产

品; 其它均为橡胶工业常用助剂。

1.2 试样制备

先将 HNBR 和 EPDM 分别塑炼(薄通 10 次), 然后将两胶混合均匀, 再依次加入配合剂混炼, 最后薄通 5 次后以 2 mm 辊距出片, 在 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加压硫化。

1.3 试验仪器与测试方法

TEM 型号为 H-800-1, 日本日立制作所产品, 试样采用超薄切片, 四氧化钬染色。DSC 为美国 PE 公司 DSC-7 型扫描量热仪, 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 介质为氮气。邵尔 A 型硬度、拉伸性能和热空气老化性能的测试均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂对共混物性能的影响

(1) 过氧化物硫化

表 1 所示为交联剂 DCP 硫化的不同共混比的 HNBR/EPDM 共混物的物理性能。

由表 1 可见, 硫化共混物的 100% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均随 HNBR 用量增大而增大, 阿克隆磨耗随 HNBR 用量增大而减小, 即 HNBR 用量的增大提高了 EPDM 的力学性能和耐磨性能。共混物的老化后扯断伸长率保持率均高于 60%, 说明共混物的耐热空气老化性能良好。

基金项目: 国家“九五”科研攻关项目(计国防 95-HG-8)

作者简介: 雷昌纯(1973-)男, 湖北武汉人, 北京化工大学工程师, 硕士, 从事橡胶及橡塑共混与改性的研究。

表 1 过氧化物硫化的 HNBR/EPDM 共混物的物理性能

性 能	HNBR/EPDM 共混比				
	0/100	20/80	30/70	40/60	100/0
回弹值/ %	46	39	42	36	28
邵尔 A 型硬度/ 度	50	56	52	64	60
100%定伸应力/ MPa	1.7	2.2	2.3	2.9	3.7
拉伸强度/ MPa	13.0	13.5	15.3	16.6	25.6
扯断伸长率/ %	288	272	212	296	268
扯断永久变形/ %	4	4	6	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13.5	18.8	17.8	20.3	33.2
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.265	0.230	0.228	0.203	0.086
老化后性能(150 °C×72 h)					
邵尔 A 型硬度/ 度	56	68	68	76	80
拉伸强度/ MPa	10.8	11.4	14.1	13.1	21.9
扯断伸长率/ %	240	184	144	184	160
扯断伸长率保持率/ %	83	68	68	62	60

注: 共混物配方为: 共混物生胶总量 100; 防老剂 RD 2; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 炭黑 N330 50; 交联剂 DCP 5; 助交联剂 TAIC(异氰脲酸三烯丙酯) 3。

(2) 硫给予体硫化

过氧化物硫化共混胶的缺点是扯断伸长率较低, 拉伸强度也不高。为改善其性能, 采用了硫给予体 DTDM 作为硫化剂, 得到的硫化共混物性能如表 2 所示。

由表 2 可见, 与过氧化物相比, 硫给予体硫化的共混物的物理性能有明显改善, 尤其是拉伸强度和扯断伸长率明显优于过氧化物硫化的共混物, 而且扯断伸长率保持率同样也都大于 60%, 说明硫化共混物的耐热空气老化性能同样十分优异。

2.2 共混物相容性分析

(1) DSC 分析

HNBR 是一种强极性的拉伸结晶型橡胶, EPDM 为非极性橡胶。EPDM 的溶解度参数为 8.1, 而 HNBR 的溶解度参数^[4]为 9.7, 两者相差 1.6 (大于 1), 说明二者相容性很差。EPDM 的玻璃化转变温度为 219.0 K, HNBR (B3827) 为 245.0 K, 将 EPDM 与 HNBR 共混后, 共混物仍出现两个玻璃化转变温度, 即 241.0 和 217.0 K, 与两种橡胶的玻璃化转变温度基本一致, 这也充分说明这两种橡胶的共

表 2 硫给予体硫化的 HNBR/EPDM 共混物物理性能

性 能	HNBR/EPDM 共混比				
	0/100	20/80	30/70	40/60	100/0
回弹值/ %	43	32	30	30	24
邵尔 A 型硬度/ 度	52	58	62	64	76
300%定伸应力/ MPa	7.9	8.0	8.1	9.8	16.4
拉伸强度/ MPa	17.4	21.4	21.9	21.5	28.8
扯断伸长率/ %	480	508	532	490	500
扯断永久变形/ %	8	12	16	14	—
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30.0	35.0	35.7	34.4	61.3
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.507	0.476	0.378	0.299	0.041
老化后性能(150 °C×72 h)					
邵尔 A 型硬度/ 度	60	66	70	74	84
拉伸强度/ MPa	18.8	18.2	19.4	17.9	29.5
扯断伸长率/ %	360	360	360	320	352
扯断伸长率保持率/ %	75	71	68	65	70

注: 共混物配方为: 共混物生胶总量 100; 防老剂 RD 2; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 炭黑 N330 50; 硫化剂 DTDM 2; 促进剂 TMTD 2; 促进剂 CZ 2。

混物是一热力学不相容体系。

(2) TEM 分析

图 1 为未加炭黑的 HNBR/EPDM (共混比 20/80) 硫化共混物的 TEM 照片。图 2 为未加炭黑的 HNBR/EPDM (共混比 40/60) 硫化共混物的 TEM 照片。

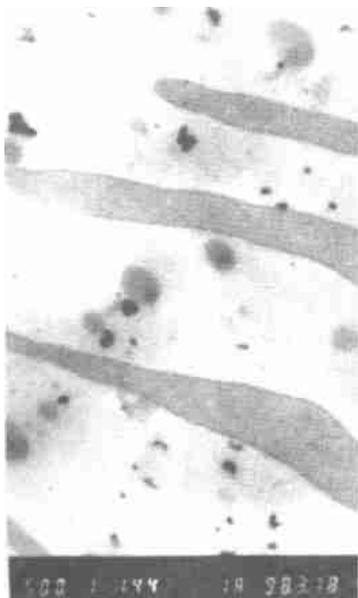


图 1 HNBR/EPDM 共混比为 20/80 的 TEM 照片



图 2 HNBR/EPDM 共混比为 40/60 的 TEM 照片

图 1 和 2 中, 黑色的分散相为 HNBR, 白色的连续相为 EPDM。HNBR 以长条片状分散在 EPDM 相中, 两相间界面清晰, 呈明显的两

相分布。当 HNBR 用量增大到 40 份时(图 2), 两相关系仍未发生变化, 只表现为条状分散体增多。这也证明 HNBR/EPDM 共混物为不相容体系。

2.3 共混物共硫化分析

通过硫化仪曲线可以定性地判断两种橡胶的共硫化情况^[5]。图 3 和 4 是分别为过氧化物(交联剂 DCP)和硫给予体(硫化剂 DTDM)硫化的 HNBR, EPDM 和 HNBR/EPDM 共混物的硫化曲线。

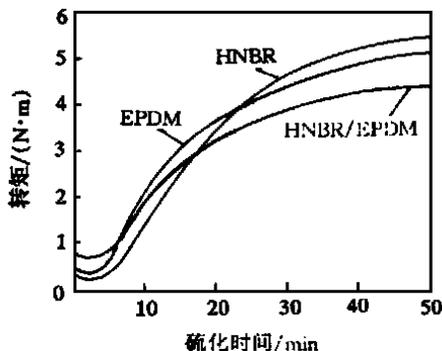


图 3 过氧化物硫化的硫化仪曲线

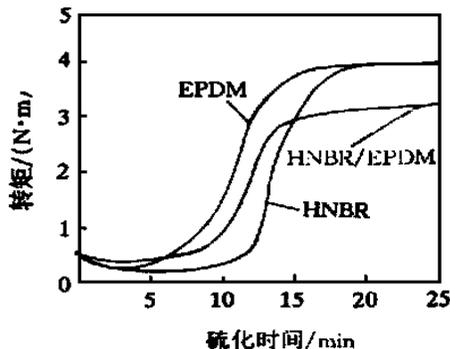


图 4 硫给予体硫化的硫化仪曲线

由图 3 可见, 用过氧化物硫化时, 无论是 HNBR 和 EPDM 还是两者的共混物, 硫化速率都比较慢, 正硫化时间比较长, 而且它们的硫化曲线形状也极为相似, 正硫化时间也相差不大, 这说明两种橡胶有着较好的共硫化特性。

由图 4 可见, 用硫给予体硫化时, EPDM 和 HNBR 硫化速率都较高, EPDM 的焦烧期比 HNBR 短。共混物的硫化速率也比较高, 而曲线形状与 EPDM 更相近, 这是由于共混物中 EPDM 相为连续相。因为 HNBR 和 EPDM 的硫化速率相近, 硫化时间也相差不大, 硫化平坦

时间也较长,所以 EPDM 和 HNBR 可以较好地共硫化。

以上分析表明,虽然 EPDM 和 HNBR 相容性不是很好,但由于它们能较好的共硫化,因此,即使没有加入增容剂,仍然可以得到物理性能良好的共混物。

3 结论

(1)HNBR/EPDM 共混物无论采用过氧化物还是硫给予体,硫化共混物的扯断伸长率保持率均在 60%以上,即都具有优异的耐热氧化性能。

(2)随 HNBR 用量的增大,HNBR/EPDM 共混物的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都有所升高,而且磨损明显降低。

(3)HNBR 和 EPDM 共混物为不相容体系,两者的硫化仪曲线显示它们的硫化速率较为接近,能较好地共硫化。

参考文献:

- [1] Nomam, Akimase. Vulcanizable nitrile rubber compounds [P]. DE 4 309 893. 1993.
- [2] Nomam, Akimase. Preparation of peroxide vulcanizable rubber compositions[P]. JP 06 207 050. 1994.
- [3] Fukuda, Hideo. Covulcanizable hydrogenated nitrile and chlorinated EPDM rubber blends[P]. WO 9 217 542. 1992.
- [4] Roy S, Jee B.S. Solution properties of epoxidized natural rubber and hydrogenated nitrile rubber[A]. Macromolecular Reports A30(SUPPLS, 3 &4), 301-313, 1993.
- [5] 顾 军. NR/EPDM 并用胶共硫化的研究[D]. 北京:北京化工大学, 1994.

收稿日期: 1999-11-14

Study on structure and properties of HNBR/EPDM blends

LEI Chang-chun, ZHANG Li-qun, LI Hong-fu, WU You-ping, FENG Yu-xing

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: The influence of the blending ratio on the properties of HNBR/EPDM blend was investigated by using peroxide DCP and sulfur donor DTDM as crosslinking agents respectively, the compatibility of two polymers was analysed by means of DSC and TEM, and their covulcanization was also discussed. The results showed that the elongation retentions after thermal-oxidative aging of the blends cured with two different curing systems respectively were higher than 60%; the modulus, tensile strength and tear strength of blend improved, but the abrasion resistance decreased as the HNBR proportion in the blend increased; and HNBR/EPDM was an incompatible system, but the curing rates of two polymers were closer on the rheometer curve, therefore the two polymers in the blend could well be covulcanized.

Keywords: HNBR; EPDM; blend; compatibility

双星研制成功中底缝帮预热机

中图分类号: TS943.3⁺3 文献标识码: D

最近,青岛双星集团研制成功中底缝帮预热机,解决了皮帮鞋面皱褶的难题。

皮鞋鞋生产中,用传统工艺将中底缝帮套入鞋楦上,由于皮质较硬,鞋材皱褶多,给操作整理带来较大困难。双星研制出的中底缝帮预

热机是将中底缝帮套入预热机提前几秒钟预热,可使鞋面快速软化,鞋面帮材皱褶在蒸汽作用下快速舒展开,经软化操作后整理速度快,皱褶消失,并避免了操作时帮面破裂。该预热机既提高了鞋的外观质量,又提高了劳动效率,由原来的班产量 1 200 双提高到现在的 2 000 双。

(摘自《中国化工报》,2000-01-24)