

硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响

彭 璐¹, 陈运熙¹, 王克山², 孙冬梅²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 黑龙江鸡西恒立工程塑料厂, 黑龙江 鸡西 158149)

摘要:研究不同硫化体系对 NBR/氯化聚醚(PCMO)共混物性能的影响。试验结果表明,低硫高促硫化体系共混物硫化胶的耐热空气老化性能较好,复合硫化体系共混物硫化胶的压缩永久变形性能最佳;过氧化物硫化体系中硫化剂 DCP 用量为 3.5 份,甲基丙烯酸锌[Zn(MMA)₂]/DCP 硫化体系中 Zn(MMA)₂ 用量为 10 份、硫化剂 DCP 用量为 2.5 份时,共混物的综合性能最佳。

关键词:NBR;氯化聚醚;硫化体系;物理性能;压缩永久变形;耐热空气老化性能

中图分类号:TQ333.7;TQ333.96 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)01-0020-04

NBR 是丁二烯与丙烯腈的共聚物,以耐油性能好而著称,主要用于制作耐油橡胶制品。随着各行各业的不断发展,对其提出了更高的要求,例如要有良好的耐臭氧性、耐热性和耐磨性等。氯化聚醚(PCMO)具有较高的拉伸强度、较好的耐臭氧性、耐老化性、耐磨性及耐蠕变性。前期研究工作^[1]表明,加入 PCMO 可以明显提高 NBR 硫化胶的物理性能、耐热性、耐磨性和耐臭氧性等。

目前国外有关 NBR/PCMO 共混物的研究尚未见文献报道,国内科研人员曾进行过一些配方试验^[2,3]。本工作主要研究不同硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NBR,牌号为 N240S,日本瑞翁公司产品;PCMO,粒状,特性粘度为 0.7~0.8,相对分子质量为 20 万~30 万,软化点为 166℃,熔点为 177.6℃,黑龙江鸡西恒立工程塑料厂产品;其它原材料均为橡塑工业常用产品。

1.2 基本配方

NBR/PCMO(共混比为 80/20) 100,防老剂 RD 1.5,防老剂 MB 1,喷雾炭黑 50。

作者简介:彭璐(1976-),女,江苏盐城人,北京橡胶工业研究设计院助理工程师,硕士,主要从事高聚物共混及橡胶制品的研究工作。

1.3 试验设备与仪器

XK-160 型高温开炼机,XK-160 型普通开炼机,哈克流变仪,30 t 平板硫化机。

1.4 试样制备

在高温开炼机和哈克流变仪上制得混炼胶,然后在普通开炼机上按常规 NBR 的混炼工艺进行混炼,混炼温度:前辊 40~45℃,后辊 45~50℃。硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 180℃×*t*₉₀。

1.5 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

为了改善 NBR/PCMO 共混物的焦烧性能、耐热老化性能及压缩永久变形性能等,本工作采用低硫高促硫化体系(B₁和 B₂)、复合硫化体系(B₃)、镉镁体系(B₄)、过氧化物(DCP)硫化体系和甲基丙烯酸锌[Zn(MMA)₂]体系^[4~7]进行对比试验。

2.1 含硫硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响

含硫硫化体系分别为 B₁~B₄。

B₁ 配方:硫黄 0.4,促进剂 DM 1.6,促进剂 TMTD 1.2,氧化锌 4,硬脂酸 0.8。

B₂ 配方:硫黄 0.4,促进剂 TMTD 2,促进剂 CZ 1.2,氧化锌 4,硬脂酸 0.8。

B₃ 配方:硫黄 0.2,促进剂 DM 0.8,促进

剂 TMTD 1.2, 硫化剂 DCP 2, 氧化锌 4, 硬脂酸 0.8。

B₄ 配方: 硫黄 0.3, 促进剂 DM 2, 活性氧化镁 5, 氧化镉 4, 二乙基二硫代氨基甲酸镉 (CED) 2。

含硫硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响见表 1。

表 1 含硫硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响

项 目	含硫硫化体系			
	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
硫化仪数据(180℃)				
M _L /(dN·m)	14.92	14.13	15.01	21.18 ¹⁾
M _H /(dN·m)	30.95	32.00	32.69	40.45 ¹⁾
t ₁₀ /min	0.77	0.77	0.92	0.88 ¹⁾
t ₉₀ /min	2.03	2.00	3.15	5.08 ¹⁾
硫化时间(180℃)/min	6	6	6	10
邵尔 A 型硬度/度	79	82	81	81
拉伸强度/MPa	13.1	12.4	13.7	13.3
扯断伸长率/%	401	436	327	233
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57.8	55.3	53.3	52.3
压缩永久变形(150℃, 压缩率 25%)/%				
22 h	67	54	47	
70 h	81	77	58	
130℃×70 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+3	+5	
拉伸强度变化率/%	-2	+10	+6	
扯断伸长率变化率/%	-1	-16	-16	
150℃×48 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+4	+5	+2
拉伸强度变化率/%	+11	+10	+12	-23
扯断伸长率变化率/%	-13	-14	-28	-77

注:1)153℃下测定的数据。

从表 1 可以看出,各种硫化体系胶料的起硫均较快;B₃ 胶料的硫化速度[以(t₉₀-t₁₀)⁻¹表征]相对较慢;B₄ 胶料的转矩较大,流动性不好。总的说来,4 种含硫硫化体系对 NBR/PCMO 共混物的硫化特性影响不大。

从表 1 还可以看出,4 种含硫硫化体系对 NBR/PCMO 共混物的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度影响不大,而对扯断伸长率有所影响。综合来看,B₃ 硫化胶的常规物理性能较好,压缩永久变形性能最佳。

另外,B₁ 硫化胶的耐热性最好,其次是 B₂ 硫化胶。B₁ 和 B₂ 硫化胶经 150℃×48 h 热空气老

化后的扯断伸长率变化率仅为-13%和-14%,这对于制作密封制品十分有利。通过调整硫化体系,可使共混物的耐热温度由 NBR 的 100℃左右提高到 150℃左右^[8],从而拓宽 NBR 的应用领域,使其更加适应目前航空、航天、汽车制造等领域对耐油弹性体的需求。

2.2 硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物性能的影响

过氧化物硫化体系中硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物硫化特性的影响见表 2。

表 2 硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物硫化特性(180℃)的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1.5	2.5	3.5	4.5	6
M _L /(dN·m)	13.30	14.74	14.36	14.39	14.36
M _H /(dN·m)	23.23	29.51	31.58	33.02	35.22
t ₁₀ /min	1.43	1.20	1.12	1.08	1.02
t ₉₀ /min	4.72	4.57	4.07	3.82	3.72
(t ₉₀ -t ₁₀) ⁻¹ / min ⁻¹	0.304	0.297	0.339	0.365	0.370

从表 2 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,NBR/PCMO 共混物的硫化速度加快,M_H 增大。说明随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的交联密度增大,交联程度提高。

硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物物理性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,NBR/PCMO 共混物的拉伸强度增大;当硫化剂 DCP 用量为 4.5 份时,拉伸强度出现一个最大值,之后随着硫化剂 DCP 用量的继续增大而减小。共混物的撕裂强度和扯断伸长率均随着硫化剂 DCP 用量的增大而减小。

硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物压缩永久变形和热空气老化性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,NBR/PCMO 共混物的压缩永久变形性能提高。这可能是由于硫化剂 DCP 用量增大,硫化胶的交联密度也增大的缘故。硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物的热空气老化性能影响不大。硫化剂 DCP 用量为 3.5 份时,共混物硫化胶的综合性能最好。

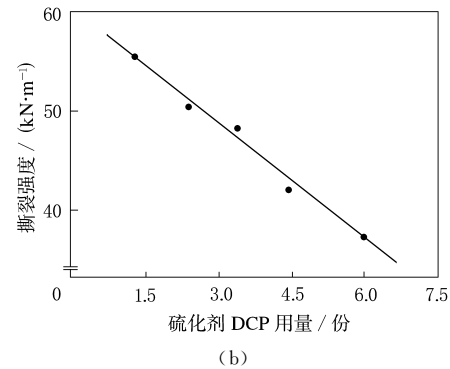
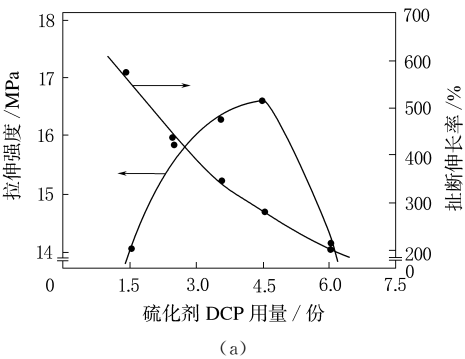


图 1 硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物物理性能的影响

表 3 硫化剂 DCP 用量对 NBR/PCMO 共混物压缩永久变形和热空气老化性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1.5	2.5	3.5	4.5	6
压缩永久变形(130℃×70 h,					
压缩率 25%) / %	74	76	62	66	55
130℃×70 h 热空气老化后					
拉伸强度变化率 / %	+19	+8	+9	+11	+13
扯断伸长率变化率 / %	-41	-48	-38	-36	-43
150℃×48 h 热空气老化后					
拉伸强度变化率 / %	+17	+3	-1	-14	-15
扯断伸长率变化率 / %	-66	-63	-65	-62	-78

2.3 Zn(MMA)₂/DCP 硫化体系对 NBR/PCMO 共混物性能的影响

Zn(MMA)₂/DCP 硫化体系是近年来研究较多的一种新型体系,它可以提高硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度^[9~11]。本试验采用 2.5 份硫化剂 DCP,研究 Zn(MMA)₂ 用量对 NBR/PCMO 共混物性能的影响,结果见图 2 和表 4。

从图 2 可以看出,随着 Zn(MMA)₂ 用量的增大,NBR/PCMO 共混物的硫化速度和硫化程度提高。这是由于过氧化物的存在,Zn(MMA)₂

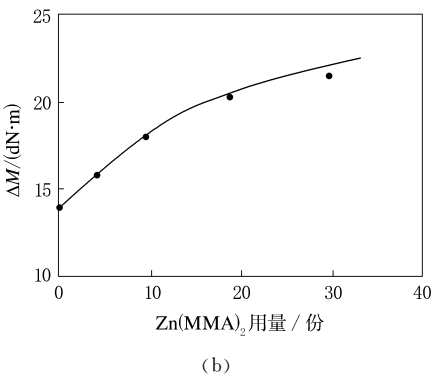
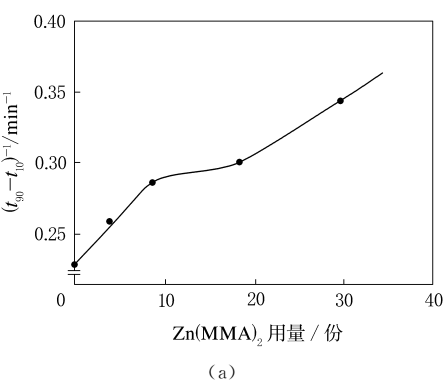


图 2 Zn(MMA)₂ 用量对 NBR/PCMO 共混物硫化特性(180℃)的影响

表 4 Zn(MMA)₂ 用量对 NBR/PCMO 共混物物理性能的影响

项 目	Zn(MMA) ₂ 用量/份				
	0	4	10	20	30
硫化胶性能(180℃×10 min)					
邵尔 A 型硬度/度	82	87	89	95	97
拉伸强度/MPa	13.92	16.15	19.01	22.68	22.70
扯断伸长率/%	486	402	374	365	341
100%定伸应力/MPa	5.2	8.3	9.3	9.6	10.4
300%定伸应力/MPa	11.9	14.4	14.5	14.2	14.7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53.53	53.39	44.88	42.68	42.39
150℃×48 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+4	+2	+3	
拉伸强度变化率/%	+11	+19	+22	+20	
扯断伸长率变化率/%	-34	-26	-13	-28	

在胶料中产生聚合,并部分接枝于橡胶分子链上,从而生成大量的盐基交联键,使硫化胶的交联程度提高。但同时随着 Zn(MMA)₂ 用量的增大,胶料的加工工艺性能变差,粘辊和粘模现象十分严重。

由表 4 可见,随着 Zn(MMA)₂ 用量的增大,共混物的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、100%和

300% 定伸应力增大,撕裂强度减小。加入 $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ 后,共混物的耐热空气老化性能有所提高。当 $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ 用量为 10 份时,共混物的耐老化性能最好。综合而言, $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ 用量为 10 份时,共混物的综合性能最好。

3 结论

(1)低硫高促硫化体系硫化胶的耐热空气老化性能较好;复合硫化体系硫化胶的压缩永久变形性能最佳。

(2)在过氧化物硫化体系中,随着硫化剂 DCP 用量的增大,共混物的交联密度和交联程度提高,压缩永久变形和撕裂强度减小。当硫化剂 DCP 用量为 3.5 份时,共混物的综合性能最佳。

(3)在 $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ /DCP 硫化体系中,随着 $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ 用量的增大,共混物的硫化速度和硫化程度提高,邵尔 A 型硬度、拉伸强度及 100% 和 300% 定伸应力均增大,撕裂强度减小。当 $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ 用量为 10 份、硫化剂 DCP 用量为 2.5 份时,共混物的综合性能最佳。

参考文献:

[1] 彭 璐. 丁腈橡胶与氯化聚醚的共混改性[D]. 北京:北京橡胶工业研究设计院,2002.

[2] 张俊才. 丁腈橡胶和氯化聚醚的并用[J]. 橡胶工业,1982, 29(8):19-21.

[3] 巫金东. 45713 丁腈橡胶的性能及其应用[J]. 特种橡胶制品,1988,9(6):32-33.

[4] 王瑞芝. 促进剂 DM 在橡胶胶料中的应用[J]. 特种橡胶制品,1986,7(4):6-13.

[5] 刘毓真,郭 勇,李振明,等. 丁腈橡胶高温下压缩永久变形的研究[J]. 橡胶工业,1996,43(2):67-71.

[6] 韩廷解,潘家骥,曹永光,等. 提高 NBR 耐热性能的研究[J]. 橡胶工业,2001,48(12):716-718.

[7] 杜爱华. 橡胶配合加工技术讲座 第 8 讲 丁腈橡胶[J]. 橡胶工业,1999,46(1):60-63.

[8] 张殿荣,马占兴,杨清芝. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社,1994.

[9] 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.

[10] 关玉坤,陈晓东. 金属活性助剂 MCA 对丁腈橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,1995,16(3):5-7.

[11] 关玉坤,陈晓东. 金属活性助剂 MZN 对丁腈橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,1997,18(1):20-22.

收稿日期:2003-07-23

Effect of curing system on properties of NBR/PCMO blend

PENG Lu¹,CHEN Yun-xi¹,WANG Ke-shan²,SUN Dong-mei²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China; 2. Heilongjiang Jixi Hengli Engineering Plastics Factory, Jixi 158149, China)

Abstract: The effect of different curing systems on the properties of NBR/PCMO blend was investigated. The results showed that the low sulfur-high accelerator curing systems resulted in the NBR/PCMO vulcanizates with better hot air aging properties and the complex curing systems gave the vulcanizates the optimum compression set; and the vulcanizate with the best comprehensive properties was obtained when 3.5 phr DCP in peroxide curing system or 10 phr $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ and 2.5 phr DCP in $\text{Zn}(\text{MMA})_2$ /DCP complex curing system were used.

Keywords: NBR; PCMO; curing system; compression set; hot air aging

双星推行条码技术管理见成效

中图分类号:F27 文献标识码:D

自 2003 年 5 月,双星集团开始在十几个生产厂推行条码技术管理,改变了传统的仓库管理模式,为现代化物流和立体仓储管理创造了条件。

以前双星各工厂产品出入库全是人工点数,

手工书写单据,易造成库存数据不准。条形码扫描替代手工记账后,在速度提高的同时,大大减小了错误率。条码技术管理使双星产品进入大型超市和商场有了通行证,为代理物流平台的建设和微机化管理以及产品质量跟踪提供了方便。

(双星集团宣传处 张艾丽供稿)