

羧基丁腈橡胶的性能研究

李晓强¹, 唐 斌¹, 成奖国²

(1. 西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023; 2. 西安科技大学 化学与化工系, 陕西 西安 710054)

摘要:研究羧基丁腈橡胶(XNBR)的硫化特性和物理性能。结果表明,高羧基丁腈橡胶具有硬度、拉伸强度和定伸应力高,耐磨性好,压缩永久变形大,加工安全性较差等特点;低羧基丁腈橡胶的物理性能与 NBR 接近,加工安全性好;硬脂酸不是高羧基丁腈橡胶的有效防焦剂;白炭黑对 XNBR 的共价交联有延迟作用。

关键词:羧基丁腈橡胶;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.7;TQ333.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)02-0069-05

羧基丁腈橡胶(XNBR)是在普通 NBR 的分子链上引入少量丙烯酸或甲基丙烯酸单体而得到的一类合成橡胶。XNBR 不但可以像普通 NBR 一样使用硫黄-促进剂或过氧化物硫化体系在双键位置进行共价交联,而且由于引入了可反应性羧基基团,还可与二价金属氧化物或其盐反应形成离子型交联键。由离子键形成的离子聚集体在聚合物基体中相当于物理交联点,对整个大分子网络有明显的补强及增硬作用。但离子键交联网络的稳定性较差,离子的聚集和相分离程度的提高使胶料的压缩永久变形增大,高温下的应力松弛速度加快,因此仅仅通过离子交联所得 XNBR 硫化胶的性能并不好^[1,2]。通常将两种交联形式结合起来才能充分发挥 XNBR 的性能优势,得到性能优异的离子交联型弹性体。经过充分交联的 XNBR 除了具有普通 NBR 耐油、耐热、耐老化的特性外,还具有强度高、硬度(或模量)大、耐磨性好、耐臭氧龟裂及易粘合等性能。

XNBR 不仅广泛用于生产各类高压密封件和耐磨、耐油橡胶件,也可与 NBR、CR 或其它通用二烯类橡胶并用起来改善这些橡胶的耐磨和耐油性能。特别是与 PVC 或聚甲醛等并用,可得到硬度高及耐磨、耐油、耐化学药品侵蚀、耐臭氧老化等性能优异的并用胶。但 XNBR 低温柔性较差,压缩永久变形较大,特别是焦烧安全性很差,严重

影响了它的应用。

本工作研究了硫化体系、防焦剂及补强剂对 XNBR 的硫化特性和物理性能的影响,并对羧基含量不同的 XNBR 与 NBR 间硫化特性和物理性能的差异进行分析。

1 实验

1.1 主要原材料

XNBR,牌号 1072,羧基质量分数 0.07,丙烯腈质量分数 0.27,门尼粘度[ML(1+4)100 °C]48;牌号 3245C,羧基质量分数 0.01,丙烯腈质量分数 0.32,门尼粘度[ML(1+4)100 °C]45,台湾南帝公司产品。NBR,牌号 3345,丙烯腈质量分数 0.33,门尼粘度[ML(1+4)100 °C]45,台湾南帝公司产品。普通氧化锌,大连氧化锌厂产品。纳米氧化锌,陕西中科纳米材料股份有限公司产品。过氧化锌,分散于 NBR 中,有效质量分数为 0.5,美国 Vanderbilt 公司产品。炭黑 N550,青岛德固萨化学有限公司产品;沉淀法白炭黑,吉林通化市双龙化工有限公司产品。偶联剂 Si69,化学名称为双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,亚特曼化工有限公司产品。促进剂 TE,陕西岐山县宝益橡塑助剂有限公司产品。

1.2 试样制备

混炼胶在开炼机上制备,工艺流程为:生胶→硬脂酸、防老剂→补强剂(如为白炭黑,则同时加偶联剂 Si69)→增塑剂→硫化剂。标准试样硫化条件为 160 °C×15 min,压缩永久变形和阿克隆

作者简介:李晓强(1976-),男,陕西蓝田人,西北橡胶塑料研究设计院助理工程师,学士,主要从事新型橡胶材料及制品的研究与开发工作。

磨耗试样硫化条件为 160 ℃×20 min,硫化剂 DCP 体系胶料硫化时间均相应延长 5 min。

1.3 性能测试

各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 羧基橡胶硫化剂的影响

羧基的活性很高,很容易与二价或高价金属氧化物反应,二价金属氧化物或二价金属盐既是 XNBR 离子交联的硫化剂,又是共价交联的活化

剂。采用普通氧化锌、纳米氧化锌、过氧化锌及硬脂酸锌作为 XNBR 的硫化剂或 NBR 的硫化活化剂的胶料硫化特性和物理性能见表 1。

从表 1 可以看出,高羧基丁腈橡胶胶料焦烧安全性差,而低羧基丁腈橡胶胶料的加工安全性较好,基本上接近普通 NBR 胶料。

采用普通氧化锌作为 XNBR 的硫化剂或 NBR 的硫化活性剂的胶料硫化曲线见图 1。

从图 1 可以看出,高羧基丁腈橡胶的硫化曲线呈两段台阶式上升过程,前面焦烧时间较短的

表 1 羧基橡胶硫化剂对 XNBR 硫化特性和物理性能的影响

项 目	XNBR1072					XNBR3245C					NBR			
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	C-1	C-2	C-3	C-4
普通氧化锌用量/份	5	0	0	0	20	5	0	0	0	20	5	0	0	0
过氧化锌用量 ¹⁾ /份	0	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0
纳米氧化锌用量/份	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	5	0
硬脂酸锌用量/份	0	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	5
硫化仪数据(无转子,160 ℃)														
t_{s2} /min	0.75	1.58	—	2.40	0.48	1.70	1.25	2.20	2.13	1.88	1.60	1.27	1.63	2.17
t_{90} /min	5.28	5.30	—	4.17	5.78	4.55	4.97	3.87	4.38	5.33	3.68	5.22	3.10	3.80
邵尔 A 型硬度/度	86	84		74	88	76	72	76	70	76	74	74	74	74
100%定伸应力/MPa	11.7	7.8		3.8	14.0	6.2	5.0	4.8	4.6	6.2	4.7	3.4	4.6	3.2
拉伸强度/MPa	24.9	23.8		18.7	26.7	20.3	20.0	20.4	18.8	19.0	18.7	19.3	20.0	18.4
拉断伸长率/%	230	310		410	220	300	350	310	380	260	350	380	340	410
拉断永久变形/%	5	5		10	5	5	8	5	5	5	5	10	5	10
压缩永久变形(125 ℃×24 h, 压缩率 25%)/%	38	55		60	37	21	28	27	28	26	24	17	22	25
3# 标准油浸泡后(125 ℃×24 h)体积变化率/%														
阿克隆磨耗量/cm ³	0.02	22.6		17.5	21.3	17.1	18.3	17.6	14.5	19.1	20.9	20.3	18.8	17.3
						0.06					0.07			

注:1)实际为 10 份有效质量分数为 0.5 的过氧化锌分散体。基本配方为生胶 100,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 2,炭黑 N550 60,癸二酸二辛酯 5,硫黄 0.7,促进剂 TE 2,促进剂 DM 2。

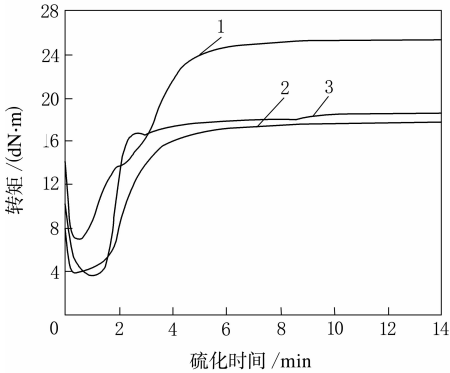


图 1 普通氧化锌对 XNBR 与 NBR 的硫化曲线 (160 ℃)的影响

1—配方 A-1;2—配方 B-1;3—配方 C-1。

一段是羧基交联为主的过程,第二段是共价键交联为主的过程,其间的平缓上升区可以认为是两种交联的过渡。而低羧基丁腈橡胶的第一段台阶变得已不明显,普通 NBR 则没有这种趋势。

NBR 与低羧基丁腈橡胶使用不同的羧基橡胶硫化剂都具有较好的加工安全性,且硫化特性趋势一致。高羧基丁腈橡胶使用活性高的纳米氧化锌加工安全性很差,胶料在混炼过程中已焦烧;使用普通氧化锌的胶料焦烧时间也较短,增大其用量则焦烧时间进一步减短;而使用过氧化锌和硬脂酸锌的胶料焦烧时间较长。高羧基丁腈橡胶使用不同羧基橡胶硫化剂的硫化曲线见图 2。

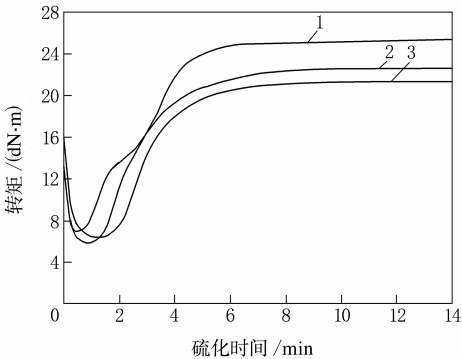


图 2 羧基橡胶硫化剂对高羧基丁腈橡胶硫化曲线
(160 ℃)的影响
1—配方 A-1;2—配方 A-2;3—配方 A-4。

从图 2 可以看出,使用过氧化锌和硬脂酸锌的胶料硫化曲线没有使用普通氧化锌时的两段台阶式上升趋势,这是因为过氧化锌分解成氧化锌需要时间,使离子交联推迟;而硬脂酸锌尽管是常规共价交联所必需的活化剂(通常胶料中配用氧化锌与硬脂酸来作活化剂,但实际是其反应生成的硬脂酸锌来发挥活化作用),但与 XNBR 中羧基的反应活性远没有氧化锌强,不能产生有效的

离子交联,胶料的交联程度下降。

从表 1 可以看出,高羧基丁腈橡胶的胶料表现出硬度、拉伸强度和定伸应力高,耐磨性好,压缩永久变形大等系列特点;与普通 NBR 相比,低羧基丁腈橡胶的胶料尽管拉伸强度、定伸应力和压缩永久变形偏大,但 XNBR 的性能特点并不明显,表现出与普通 NBR 胶料更为接近的物理性能;低羧基丁腈橡胶和 NBR 胶料使用不同羧基橡胶硫化剂时的物理性能变化不大。高羧基丁腈橡胶使用过氧化锌的胶料焦烧时间较长,但硬度、拉伸强度和定伸应力较小,拉断伸长率和压缩永久变形较大,说明使用过氧化锌的胶料交联程度没有使用普通氧化锌的胶料交联程度高。普通氧化锌的用量增大到 20 份时,胶料的拉伸强度和硬度略有增大,其它性能变化不大,说明增大羧基橡胶硫化剂普通氧化锌的用量,胶料的硫化程度并没有明显增高。

2.2 硫化体系的影响

采用普通硫黄硫化体系、半有效硫化体系、硫给予体体系和有机过氧化物 4 种硫化体系胶料的硫化特性和物理性能见表 2。

表 2 硫化体系对 XNBR 硫化特性和物理性能的影响

项 目	XNBR1072				XNBR3245C				NBR			
	A-1	A-12	A-13	A-14	B-1	B-12	B-13	B-14	C-1	C-12	C-13	C-14
硫黄用量/份	0.7	2.5	0	0	0.7	2.5	0	0	0.7	2.5	0	0
促进剂 TE 用量/份	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0
促进剂 DM 用量/份	2	1.5	2	0	2	1.5	2	0	2	1.5	2	0
促进剂 DTDMD 用量/份	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0
促进剂 TMTD 用量/份	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	2	0
硫化剂 DCP 用量/份	0	0	0	2.5	0	0	0	2.5	0	0	0	2.5
硫化仪数据(160 ℃)												
t_{s2}/min	0.75	0.75	0.63	0.68	1.70	1.50	2.33	1.57	1.60	1.52	2.70	1.33
t_{90}/min	5.28	4.67	3.38	8.63	4.55	6.01	6.95	8.35	3.68	6.02	5.82	10.67
邵尔 A 型硬度/度	86	86	84	84	76	72	72	74	74	74	74	74
100%定伸应力/MPa	11.7	14.0	11.6	8.8	6.2	7.2	5.4	4.7	4.7	5.3	5.1	5.2
拉伸强度/MPa	24.9	26.4	24.9	24.9	20.3	22.9	21.4	20.5	18.7	19.2	20.3	21.9
拉断伸长率/%	230	230	210	250	300	340	290	320	350	280	320	390
拉断永久变形/%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
压缩永久变形(125 ℃×24 h, 压缩率 25%)/%	38	57	23	38	21	48	11	21	24	69	12	13
125 ℃×24 h 空气老化后												
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+4	+6	+6	+4	+8	+8	+6	+4	+6	+6	+4
拉伸强度变化率/%	+8.4	+4.9	+4.4	+16.1	-0.5	+1.3	+0.5	+6.8	-7.0	+12.5	+8.4	-2.3
拉断伸长率变化率/%	-8.7	-39.1	+4.8	0	-10.0	-29.4	-10.3	+3.1	-20.0	-14.3	-12.5	-35.6
3# 标准油浸泡后(125 ℃×24 h)												
体积变化率/%	19.9	17.6	18.6	20.9	17.1	16.6	15.3	17.6	20.9	19.5	17.5	19.4

注:基本配方为生胶 100,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 2,炭黑 N550 60,癸二酸二辛酯 5,普通氧化锌 5。

从表2可以看出,低羧基丁腈橡胶的硫化特性与NBR胶料接近,焦烧安全性较好;高羧基丁腈橡胶胶料的焦烧时间很短。

高羧基丁腈橡胶胶料采用不同硫化体系的硫化曲线见图3。

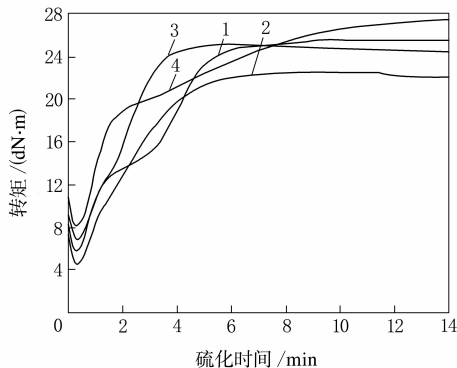


图3 硫化体系对高羧基丁腈橡胶硫化曲线(160℃)的影响

1—配方 A-1;2—配方 A-12;3—配方 A-13;4—配方 A-14。

从图3可以看出,普通硫化体系对胶料的羧基交联均不会产生影响,其焦烧时间都很短,而后面的共价交联会因为硫化体系的不同而有不同的走势。

从表2可以看出,无论使用哪种硫化体系,高羧基丁腈橡胶胶料都表现出硬度、拉伸强度和定伸应力高,压缩永久变形大的特点,而低羧基丁腈橡胶胶料的这些性能值明显偏低,但仍稍高于NBR胶料;XNBR胶料的热老化性能要略好于NBR胶料。对于不同的硫化体系,XNBR与NBR具有一致的性能特点,即使用有机过氧化物和硫给予体硫化体系的胶料的压缩永久变形性能较好;使用普通硫黄硫化体系的胶料性能最差;半有效硫化体系介于之间,这是由于形成的共价交联键的类型不同造成的。使用不同硫化体系的胶料物理性能差别不大。

2.3 硬脂酸的影响

高羧基丁腈橡胶的加工安全性差,有报道称酸酐、硬脂酸等酸性物质在XNBR中可起到防焦剂的作用。硬脂酸用量对高羧基丁腈橡胶硫化曲线的影响见图4。

从图4可以看出,硬脂酸的用量发生变化时,硫化曲线的两段台阶式走势并没有改变,说明其

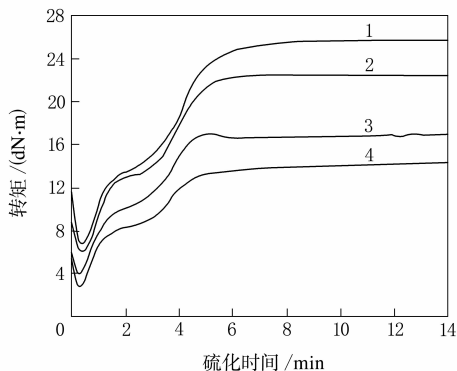


图4 硬脂酸用量对高羧基丁腈橡胶硫化曲线(160℃)的影响

硬脂酸用量:1—1.5份;2—3份;3—4份;4—5份。

不会对XNBR的羧基交联产生影响,故硬脂酸并不是高羧基丁腈橡胶的有效防焦剂。但硬脂酸可作为增塑剂和润滑剂,减少胶料在加工过程中的剪切生热,对提高XNBR胶料的加工安全性有利。因此在配合高羧基丁腈橡胶时,应适当增大硬脂酸用量。

硬脂酸用量对高羧基丁腈橡胶物理性能的影响见表3。

从表3可以看出,硬脂酸的用量对胶料的物理性能影响不大。

表3 硬脂酸用量对高羧基丁腈橡胶物理性能的影响

项 目	硬脂酸用量/份			
	1.5	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	88	88	86	86
拉伸强度/MPa	25.1	23.6	23.4	24.3
拉断伸长率/%	310	300	290	280
拉断永久变形/%	8	10	5	10

注:基本配方为XNBR1072 100,防老剂RD 2,炭黑N550 60,癸二酸二辛酯 5,硫黄 0.7,促进剂TE 2,促进剂DM 2,普通氧化锌 5,硬脂酸 变量。

2.4 白炭黑的影响

采用沉淀法白炭黑作补强剂的胶料硫化特性曲线见图5。

将图5与图1的硫化曲线进行对比发现,白炭黑对胶料的共价交联都有一定的延迟,这是呈酸性的白炭黑吸附促进剂造成的;白炭黑对高羧基丁腈橡胶的羧基交联基本没有影响。

采用沉淀法白炭黑作补强剂的胶料物理性能见表4。

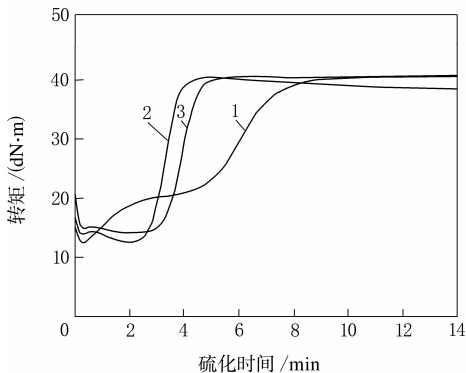


图 5 白炭黑对 XNBR 和 NBR 硫化曲线(160 °C)的影响
1—XNBR1072;2—XNBR3245C;3—NBR3345。

表 4 白炭黑补强胶料的物理性能

项 目	XNBR1072	XNBR3245C	NBR
邵尔 A 型硬度/度	90	80	78
100%定伸应力/MPa	6.6	3.3	2.4
拉伸强度/MPa	24.5	20.9	21.9
拉断伸长率/%	410	450	500
拉断永久变形/%	18	13	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	69	69	65
压缩永久变形(125 °C×24 h,压缩率 25%)/%	70	53	42
3# 标准油浸泡后(125 °C×24 h) 体积变化率/%	18.7	15.7	17.0

注:基本配方为生胶 100,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 2,沉淀法白炭黑 50,Si69 2,癸二酸二辛酯 5,硫黄 0.7,促进剂 TE 2,促进剂 DM 2,普通氧化锌 5。

比较表 2 和 4 可以看出,使用沉淀法白炭黑

和炭黑补强的这 3 种胶料的物理性能变化趋势一致,胶料的压缩永久变形和拉断伸长率较大,定伸应力较小。

3 结论

(1)高羧基丁腈橡胶具有高硬度、高拉伸强度、高定伸应力、高耐磨及压缩永久变形大等特点,使用普通氧化锌作羧基橡胶硫化剂时硫化曲线呈两段台阶式上升趋势,加工安全性较差。

(2)低羧基丁腈橡胶的物理性能与 NBR 接近,加工安全性好。

(3)硬脂酸不是 XNBR 的有效防焦剂,但可作为增塑剂和润滑剂,减少胶料在加工过程中的剪切生热,对预防 XNBR 的焦烧有利。

(4)白炭黑对 XNBR 的共价交联有一定的延迟,但对高羧基丁腈橡胶的羧基交联基本没有影响。

参考文献:

[1] Ibarra L,Alzorriz M. Mechanical and dynamic propertes of i-
onic elastomers obtained from carboxylated nitrile rubber and
zinc peroxide[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2000,53(7-
8):415-418.
[2] Mandal U K,Tritathy D K. 以羧基丁腈橡胶为基础的离子弹
性体的动态机械性能:碳酸钙和陶土的影响[J]. 廖晓东译.
橡胶参考资料,1998,28(8):59.

收稿日期:2003-08-06

Study on properties of carboxylated NBR

LI Xiao-qiang¹,TANG Bin¹,CHENG Jiang-guo²

(1. Northwest Research and Design Institute of Rubber and Plastics,Xianyang 712023,China;2. Xi'an University of Science and Tech-
nology,Xi'an 710054,China)

Abstract: The curing behavior and physical properties of carboxylated NBR (XNBR) were investi-
gated. The results showed that the high carboxylated NBR featured high hardness,tensile strength and
modulus,good abrasion resistance, but greater permanent set and poorer processing safety;the low
carboxylated NBR had similar physical properties and process to those of NBR;the stearic acid was not
an effective scorch retardant for high carboxylated NBR;and the silica had a delayed action on co-
crosslinking of XNBR.

Keywords: carboxylated NBR;curing behavior;physical properties