

回归分析法研究补强剂对丁腈橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响

曾凡伟¹, 肖建斌¹, 孙军平², 刘志坡²

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 中国北车集团青岛四方车辆研究所, 山东 青岛 266031)

摘要:用回归分析法研究快压出炭黑(FEF)和甲基丙烯酸锌(ZDMA)用量对丁腈橡胶(NBR)/氯化聚乙烯橡胶(CM)并用胶性能的影响。结果表明:在试验范围内,随着 FEF 用量的增大,NBR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度以及耐油性能提高,拉断伸长率下降,压缩永久变形减小;随着 ZDMA 用量的增大,NBR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度以及耐油性能提高,拉断伸长率略有下降,压缩永久变形有所增大。

关键词:丁腈橡胶;氯化聚乙烯橡胶;并用胶;快压出炭黑;甲基丙烯酸锌;物理性能;回归分析

中图分类号:TQ330.38;TQ333.7;TQ333.92 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)06-0348-04

不饱和羧酸盐是自 20 世纪 70 年代开始发展起来的新型补强剂,不饱和橡胶中 β -苯基丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸等的锌、镁和钠盐的应用研究较为系统^[1-4]。与传统的炭黑补强胶料相比,不饱和羧酸盐补强胶料在相当宽的硬度范围内都有很高的强度;不饱和羧酸盐的用量增大,胶料粘度变化不大,具有良好的加工性能,即使在高硬度下仍具有较高的伸长率,具有较高的弹性和较低的生热^[5-6]。

丁腈橡胶(NBR)因耐油性良好、物理性能优异而广泛应用于制造各种耐油密封制品;氯化聚乙烯橡胶(CM)具有良好的耐候性、耐热老化性能以及一定的耐油性能。NBR 与 CM 极性相近,相容性良好,二者可以通过过氧化物硫化达到共交联,得到既耐油又耐老化的高性能胶料。

本工作采用回归分析法研究快压出炭黑(FEF)和甲基丙烯酸锌(ZDMA)用量对 NBR/CM 并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 1052,中国台湾南帝化学工业股

份有限公司产品;CM,牌号 135B,潍坊亚星化学股份有限公司产品;ZDMA,青岛双利化工有限公司产品;加工助剂 T,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 基本配方

NBR 60,CM 40,氧化锌 2.5,硬脂酸 1,加工助剂 T 1,防老剂 RD 1,硫化剂 DCP 2.5, FEF 和 ZDMA 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪、AI-7000M 型拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-FTMO-90 型电加热平板硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品。

1.4 试样制备

100 °C 热辊上将 CM 塑炼成片→加入 NBR 混炼、薄通至均匀→加入硫化剂以外的各种小料→混炼→加入 FEF 和 ZDMA→混炼→加入硫化剂→薄通 6 次→下片→停放 24 h→硫化仪测试→硫化(硫化条件为 175 °C/10 MPa)。硫化后的试样在室温下停放 10 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。压缩永久变形试验条件为:120 °C×24 h,压缩率为

作者简介:曾凡伟(1986—),男,山东潍坊人,现在中国北车集团青岛四方车辆研究所工作,硕士,主要从事橡胶加工工艺方面的研究工作。

25%。耐油试验条件为 100 ℃×24 h。

2 结果与讨论

2.1 试验设计

采用两变量配方回归分析设计法设计试验方案。ZDMA 和 FEF 的用量(X_1 和 X_2)作为 2 个配方因子,分别考察其与胶料各项性能之间的关系。因子和水平见表 1,试验方案见表 2。

2.2 试验结果及分析

测得 NBR/CM 并用胶各配方硫化胶的性能如表 3 所示。

2.2.1 邵尔 A 型硬度

FEF 和 ZDMA 用量对 NBR/CM 并用胶邵尔 A 型硬度的影响如图 1 所示。由图 1 可见,FEF

水 平	因 子	
	X_1	X_2
-1	10	10
0	20	30
+1	30	50

试验编号	因 子	
	X_1	X_2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	0
6	0	+1
7	+1	-1
8	+1	0
9	+1	+1

和 ZDMA 用量的增大都会使并用胶邵尔 A 型硬度显著增大,ZDMA 用量的影响更明显。

2.2.2 拉伸强度

FEF 和 ZDMA 用量对 NBR/CM 并用胶拉伸强度的影响如图 2 所示。由图 2 可见,随着 FEF 和 ZDMA 用量的增大,胶料拉伸强度都显著提高,尤其是在 ZDMA 用量 30 份以内时,其对拉伸强度的影响比 FEF 用量对拉伸强度的影响大。

2.2.3 拉断伸长率

FEF 和 ZDMA 用量对 NBR/CM 并用胶拉

表 3 试验结果

项 目	试验编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
邵尔 A 型硬度/度	75	82	87	82	86	90	86	90	94
100%定伸应力/MPa	5.8	10.6	17.4	9.9	15.4	20.5	13.9	19.4	23.1
拉伸强度/MPa	13.8	20.1	22.7	17.6	20.9	23.1	19.4	22.2	23.7
拉断伸长率/%	190	185	135	171	144	111	143	130	108
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	40	43	34	42	42	42	45	45
压缩永久变形/%	30.4	32.1	34.6	38.8	39.8	47.3	43.2	49.7	52.4
ASTM3#油浸泡后体积变化率/%	25.4	22.8	20.3	21.1	19.5	17.5	19.0	17.5	14.7

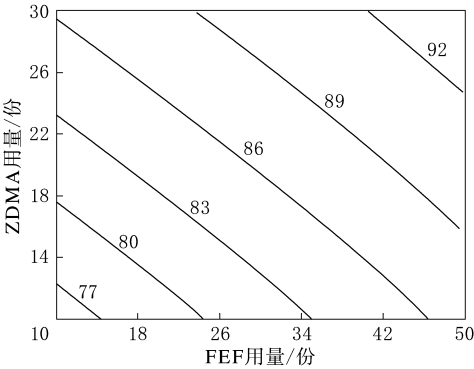


图 1 NBR/CM 并用胶邵尔 A 型硬度(度)的等高线

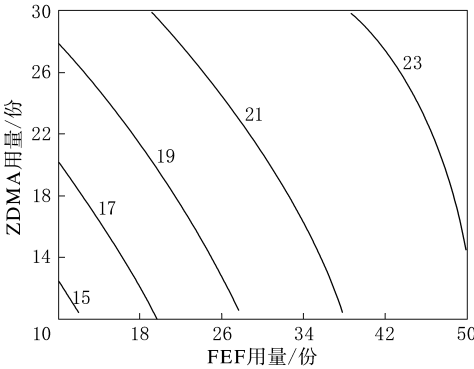


图 2 NBR/CM 并用胶拉伸强度(MPa)的等高线

断伸长率的影响如图3所示。由图3可见,FEF和ZDMA用量的增大都会使并用胶的拉断伸长率下降,但FEF用量对拉断伸长率的影响比ZDMA用量大得多。因此,影响并用胶拉断伸长率的主要因素是FEF用量,ZDMA用量影响很小。

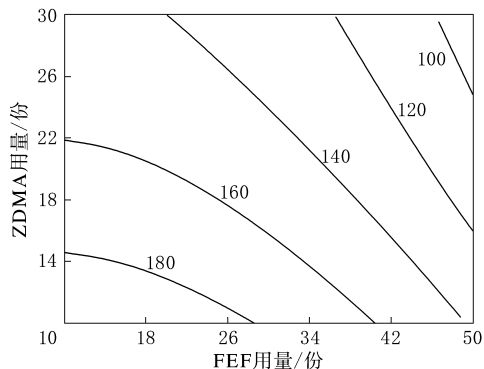


图3 NBR/CM并用胶拉断伸长率(%)的等高线

2.2.4 撕裂强度

FEF和ZDMA用量对NBR/CM并用胶撕裂强度的影响如图4所示。由图4可见,FEF和ZDMA用量的增大都会使胶料的撕裂强度提高。ZDMA能够参与橡胶的交联,因此其用量增大能够更显著提高撕裂强度,而FEF用量超过40份时,FEF用量增大对撕裂强度影响较小。

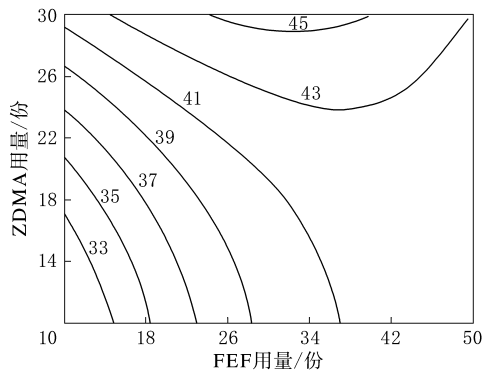


图4 NBR/CM并用胶撕裂强度(kN·m⁻¹)的等高线

2.2.5 压缩永久变形

FEF和ZDMA用量对NBR/CM并用胶压缩永久变形的影响如图5所示。由图5可以看出:随着FEF用量的增大,胶料的压缩永久变形减小;随着ZDMA用量的增大,胶料的压缩永久变形增大,但是ZDMA用量对压缩永久变形的影响较小。

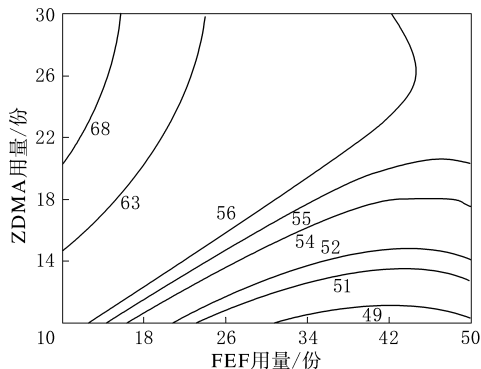


图5 NBR/CM并用胶压缩永久变形(%)的等高线

2.2.6 耐油性

FEF和ZDMA用量对NBR/CM并用胶ASTM3#油浸泡后体积变化率的影响如图6所示。由图6可见,FEF和ZDMA用量的增大都会使并用胶的体积变化率减小,明显改善耐油性。

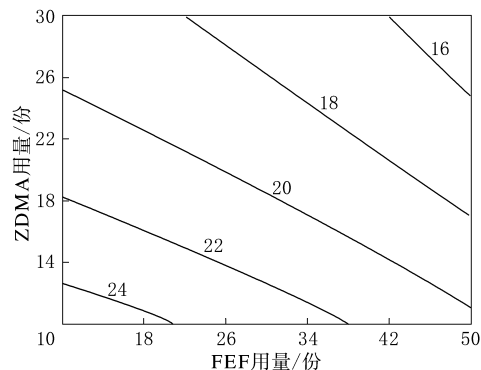


图6 NBR/CM并用胶ASTM3#油浸泡后体积变化率(%)的等高线

2.3 回归方程数学模型

胶料的各项性能与配方因子之间呈高度相关性,通常采用如下多项式回归模型:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j$$

式中, Y 表示性能指标, X 表示配方因子, b 为回归模型的因数, i 和 j 表示配方因子数。经过回归分析计算数学模型的系数,可得到胶料的各项性能与FEF和ZDMA用量之间的回归方程式。

(1)邵尔A型硬度

$$Y = 86.22 + 4.67X_1 + 4.33X_2 - 1.00X_1X_2 - 0.33X_1^2 - 0.33X_2^2$$

(2)拉伸强度

$$Y = 20.88 + 3.11X_1 + 1.45X_2 - 1.15X_1X_2 - 0.82X_1^2 - 0.01X_2^2$$

(3) 拉断伸长率

$$Y = 148.89 - 27.50X_1 - 24.17X_2 + 1.25X_1X_2 - 11.83X_1^2 + 5.17X_2^2$$

(4) 撕裂强度

$$Y = 41.21 + 3.48X_1 + 2.93X_2 - 2.82X_1X_2 - 3.21X_1^2 + 1.33X_2^2$$

(5) 压缩永久变形

$$Y = 15.47 + 3.05X_1 - 0.81X_2 - 1.00X_1X_2 + 0.35X_1^2 + 0.65X_2^2$$

(6) ASTM3[#] 油浸泡后体积变化率

$$Y = 19.54 - 2.17X_1 - 2.88X_2 + 0.20X_1X_2 - 0.27X_1^2 + 0.58X_2^2$$

3 结论

(1) 随着 FEF 用量的增大, NBR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度以及耐油性能提高, 拉断伸长率下降, 压缩永久变形减小。

(2) 随着 ZDMA 用量的增大, NBR/CM 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度以及耐油性能提高, 拉断伸长率略有下降, 压缩永久变形有所增大。

(3) 采用回归分析法研究 FEF 和 ZDMA 用量对 NBR/CM 并用胶性能的影响, 一方面可以精确分析两因素对胶料各项性能的影响规律, 另一方面可以预测胶料的各项性能与配合剂用量之间的关系, 从而指导不同性能胶料配方的设计。

参考文献:

- [1] Dontsov A, Candia F D, Amelino L. Elastic Properties and Structure of Polybutadiene Vulcanized with Magnesium Methacrylate[J]. Journal Applied Polymer Science, 1972, 16 (48): 505-518.
- [2] Dontsov A, Kanausova A A, Dogaskin B A. Salts of Unsaturated Acids as Crosslink Agents for Elastomers[J]. Polymer Compound (RSSR), 1967, 9(12): 2543-2547.
- [3] 赵阳, 张立群, 卢咏来, 等. 不饱和羧酸盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2000, 47(8): 497-502.
- [4] 袁新恒, 彭宗林, 张勇, 等. 不饱和羧酸锌盐对 NBR 的增强[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 173-175.
- [5] 尹德芸, 张勇, 张隐西, 等. 原位生成甲基丙烯酸镁对过氧化物硫化丁苯橡胶的增强[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 104-108.
- [6] 陈朝晖, 王迪珍, 罗东山, 等. NBR/Zn(MAA)₂ 合金性能与结构的关系[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 107-110.

收稿日期: 2011-12-02

吉林石化丁苯橡胶环保再升级

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

中国石油吉林石化分公司(简称吉林石化)研发的环保型充油丁苯橡胶(SBR)1739N 日前通过中国石油天然气股份公司组织的专家鉴定, 预计2012年下半年将开展产业化试验。这一产品的研发成功将助力吉林石化产品结构调整, 提高现有装置运行效益, 实现 SBR 产品环保再升级。

据介绍, SBR1739N 产品完全达到了欧盟 REACH 法规要求, 适用于生产深色橡胶制品, 加工性能优异, 生产的高速轮胎具有较好的抗湿滑性能。目前, 吉林石化正按项目计划, 加紧对原 SBR1500 生产线进行改造, 开展产业化试验的前期准备工作, 预计于2012年10月进行工业化试验。

在橡胶中填充一定量的矿物油, 可以改善橡胶的加工性能和物理性能, 降低成本。近年来, 随

着国内充油 SBR 市场需求量的不断增加, 我国每年都从国外进口部分充油 SBR 以满足国内需求。

为缓解国内需求压力, 吉林石化加快了充油 SBR 产品的高端化实施步伐。从2010年2月开始, 投入1500多万元组织工程技术人员立项攻关, 研发环保型充油 SBR1739N。在近两年的时间里, 技术人员通过对聚合配方和助剂的研究, 在核心技术上取得突破, 成功完成了小试开发, 产品中亚硝胺含量达到欧洲环保标准, 产品性能达到 SBR1739 国家优级品技术标准, 其生产工艺技术路线与 SBR1500 基本相同。

据介绍, 吉林石化采用新环保型助剂生产高结合苯乙烯含量的充油 SBR, 采用现有的分散控制系统, 在生产能力不变的情况下, 对现有装置改造即可实现共线生产, 生产规模为年产1.5万吨。

(摘自《中国化工报》, 2012-04-24)