

甲基丙烯酸锌补强氢化丁腈橡胶耐老化性能的研究

赵明明,孙爱玲,李超芹*

(青岛科技大学 高性能聚合物研究院,山东 青岛 266042)

摘要: 试验研究甲基丙烯酸锌(ZDMA)补强氢化丁腈橡胶(HNBR)热空气老化前后的物理性能和动态力学性能。结果表明:随着 ZDMA 用量的增大,HNBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短, M_L 和 M_H 增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力增大,拉伸强度和拉伸伸长率先增大后减小;经热空气老化后,随着老化时间的延长,HNBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小;延长老化时间或增大 ZDMA 用量,HNBR 硫化胶的储能模量和损耗模量增大,损耗因子峰值逐渐减小,损耗模量峰值和玻璃化温度逐渐向高温方向移动。

关键词: 甲基丙烯酸锌;氢化丁腈橡胶;物理性能;动态力学性能;耐老化性能

中图分类号: TQ330.38⁺3;TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)10-0588-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)具有良好的耐热性和耐油性,广泛用于汽车、石油等领域^[1]。甲基丙烯酸锌(ZDMA)补强的硫化胶具有硬度大、拉伸强度和拉伸伸长率较高及加工性能优良等特点,其应用研究已受到普遍关注^[2]。目前将动态力学性能测试应用于橡胶老化的研究已有报道,其中 Z. M. Xie 等^[3]研究了不同老化时间、老化温度和预应变下硫化胶的动态力学性能,结果表明随着应变的增大,硫化胶老化后的储能模量(E')减小,损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)出现最大值;Y. T. Wei 等^[4]研究了天然橡胶老化后的模量对填料网络和聚合物结构的依赖性,结果表明硫化胶的 E' 由二次硫化、应变产生的结晶及老化和松弛时间决定;谭亮红等^[5]研究了氯丁橡胶老化后的动态力学性能,结果表明老化后硫化胶的玻璃化温度(T_g)先降低后升高,0℃附近的 $\tan\delta$ 值先减小后增大,60℃附近的 $\tan\delta$ 值减小。

本工作主要研究 ZDMA 补强 HNBR 硫化胶热空气老化前后的物理性能和动态力学性能。

1 实验

1.1 原材料

HNBR,牌号 Therban B3627,德国朗盛公司

作者简介: 赵明明(1987—),女,山东聊城人,硕士,主要从事高分子材料性能的研究,现就职于青岛森麒麟轮胎有限公司。

* 通信联系人

产品;ZDMA,西安有机化工厂产品;氧化锌和硬脂酸,青岛信诺化工有限公司产品;硫化剂 DCP,市售品。

1.2 试验配方

HNBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫化剂 DCP 5,ZDMA 变量。

1.3 试验设备和仪器

BL-6175BL 型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;M2000-A 型无转子硫化仪、TCS-2000 型通用拉力机和 GT-7017-M 型热空气老化试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;XLB-D 400×400 型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;DMA/SDTA861e 型动态热力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

HNBR 生胶塑炼和混炼在两辊开炼机上进行。首先将 HNBR 塑炼,待其表面较为光滑时,依次加入氧化锌、硬脂酸、补强剂,最后加入硫化剂 DCP,混炼 25 min,打三角包数次后下片。

混炼胶停放 16 h 后在硫化仪上于 170℃下测定胶料的 t_{90} ,然后在平板硫化机上进行模压硫化,硫化条件为 170℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能

和撕裂强度分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,撕裂强度测试采用直角形试样。动态力学性能测试采用剪切模式,温度范围 $-40\sim+60\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描频率 10 Hz ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

ZDMA 用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 ZDMA 用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响

项 目	ZDMA 用量/份			
	10	20	30	40
t_{10}/min	0.98	0.77	0.43	0.38
t_{90}/min	6.62	6.00	5.05	4.77
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.29	0.45	0.77	0.89
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.27	22.83	25.89	27.90
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.98	22.38	25.12	27.01

从表 1 可以看出:随着 ZDMA 用量的增大,HNBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 逐渐缩短,说明 ZDMA 有加快焦烧、提高硫化速度的作用,这是由于 ZDMA 在硫化过程中参与了反应,降低了反应活化能所致^[6];胶料的 M_L 和 M_H 逐渐增大,说明 ZDMA 的加入增大了胶料粘度,降低了流动性,这种现象可以用流体力学效应解释,即加入固体粒子能使体系粘度增大^[7];胶料的交联程度逐渐增大,这是由于硫化剂 DCP 产生的自由基在引发橡胶分子链发生交联反应的同时,也引发了 ZDMA 单体发生聚合反应,并部分接枝于橡胶分子链上,生成了一定量的离子交联键,从而提高了胶料的交联程度^[8]。

2.2 物理性能

ZDMA 用量对 HNBR 硫化胶热空气老化前后物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:老化前,随着 ZDMA 用量的增大,HNBR 硫化胶的硬度和 100%定伸应力逐渐增大;拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,且分别在 ZDMA 用量为 20 和 30 份时出现最大

表 2 ZDMA 用量对 HNBR 硫化胶热空气老化前后物理性能的影响

项 目	ZDMA 用量/份			
	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	61	71	80	86
100%定伸应力/MPa	2.9	4.1	5.4	6.5
拉伸强度/MPa	28.6	30.8	27.6	23.3
拉断伸长率/%	389	443	516	455
175 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	65	77	82	87
100%定伸应力/MPa	3.7	6.5	9.0	11.9
拉伸强度/MPa	28.7	35.8	35.6	30.0
拉伸强度保持率/%	100	116	165	129
拉断伸长率/%	335	320	321	278
拉断伸长率保持率/%	86	72	62	61
175 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	67	78	83	88
100%定伸应力/MPa	4.2	6.9	9.5	13.0
拉伸强度/MPa	14.8	22.1	30.5	28.9
拉伸强度保持率/%	52	72	141	124
拉断伸长率/%	248	247	317	253
拉断伸长率保持率/%	64	56	61	56
175 $^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	69	79	84	88
100%定伸应力/MPa	4.7	8.0	11.2	14.3
拉伸强度/MPa	13.0	18.8	21.4	24.9
拉伸强度保持率/%	46	61	99	107
拉断伸长率/%	208	206	195	185
拉断伸长率保持率/%	54	47	38	41
175 $^{\circ}\text{C}\times 96\text{ h}$ 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	70	80	85	89
100%定伸应力/MPa	7.0	10.4	13.4	16.3
拉伸强度/MPa	8.5	12.2	18.1	23.1
拉伸强度保持率/%	30	40	84	99
拉断伸长率/%	117	117	137	152
拉断伸长率保持率/%	30	26	27	33

值。分析认为,拉伸强度的变化与填料-橡胶相互作用和交联程度有关,即随着填料-橡胶相互作用和交联程度增大,拉伸过程中应力分布更均匀,硫化胶的拉伸强度增大,当填料-橡胶相互作用和交联程度继续增大时,分子链运动困难,造成应力集中,使硫化胶的拉伸强度减小。而拉断伸长率除受填料-橡胶相互作用和交联程度影响外,ZDMA 在硫化胶中形成的易滑动离子键能使拉断伸长率增大^[9],当其对拉断伸长率的影响大于填料-橡胶相互作用和交联程度影响时,拉断伸长率增大,反之拉断伸长率减小。

经热空气老化后,随着老化时间的延长,HNBR 硫化胶的硬度和 100%定伸应力逐渐增

大,拉伸强度和拉伸伸长率逐渐减小。分析认为,拉伸强度的变化是由于 ZDMA 是带有双键的活性单体,老化过程中未反应的 ZDMA 单体会进一步发生反应^[10],形成更多的聚合粒子,起到补强作用,老化后橡胶分子链发生交联,而 ZDMA 与橡胶分子链反应,减少了橡胶分子链之间的交联反应和氧化反应,当补强作用和交联程度适当提高时,拉伸过程中应力分布更均匀,硫化胶的拉伸强度增大。随着老化时间的延长,ZDMA 单体消耗到一定程度,形成补强粒子的能力减弱,拉伸强度受交联程度的影响较大,交联程度超过一定限度时会造成应力集中,使硫化胶的拉伸强度减小。

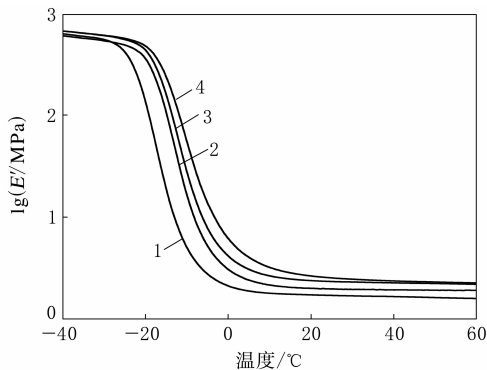
从表2还可以看出:与老化前相比,老化24 h后,各硫化胶的拉伸强度均增大;老化48 h后,30和40份ZDMA补强的硫化胶拉伸强度增大;老化72 h后,40份ZDMA补强的硫化胶拉伸强度仍增大;老化96 h后,各硫化胶的拉伸强度均减小,老化后期拉伸伸长率保持率比较接近,说明随着老化时间的延长,ZDMA用量越大,HNBR硫化胶的耐老化性能越好。老化96 h后,10份ZDMA补强的硫化胶拉伸强度保持率为30%,而40份ZDMA补强的硫化胶拉伸强度保持率为99%,可见ZDMA用量对HNBR硫化胶耐老化性能的影响比较显著。

2.3 动态力学性能

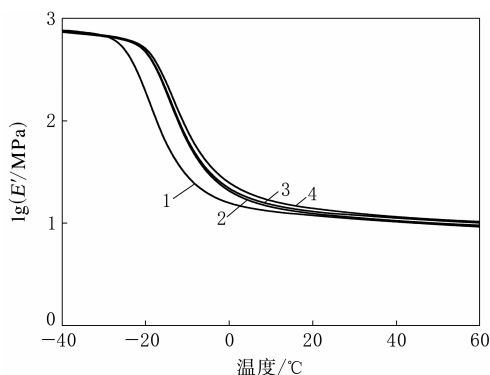
选取用量对比明显的10和40份ZDMA补强HNBR硫化胶进行动态力学性能测试。

ZDMA补强HNBR硫化胶热空气老化前后的 E' -温度曲线如图1所示。从图1可以看出,随着老化时间的延长,HNBR硫化胶的 T_g 向高温方向移动,玻璃化转变后 E' 增大,说明老化过程中HNBR硫化胶的交联程度提高。40份ZDMA补强的硫化胶 E' 明显高于10份ZDMA补强的硫化胶,说明ZDMA用量对HNBR硫化胶 E' 的影响较大,延长老化时间或增大ZDMA用量,都会使硫化胶的 E' 增大。老化后10份ZDMA补强的硫化胶 E' 增幅比40份ZDMA补强的硫化胶大,说明40份ZDMA补强的硫化胶耐老化性能较优,这与物理性能测试结果相一致。

ZDMA补强HNBR硫化胶热空气老化前后的 E'' -温度曲线如图2所示。从图2可以看出,当



(a) ZDMA 10 份

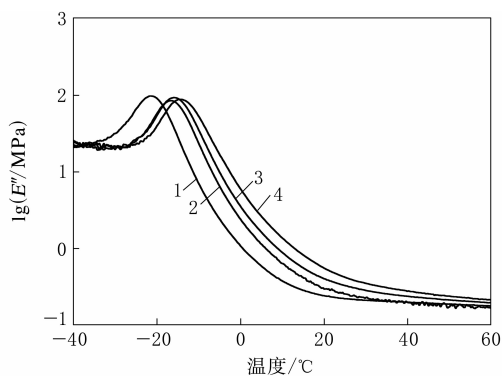


(b) ZDMA 40 份

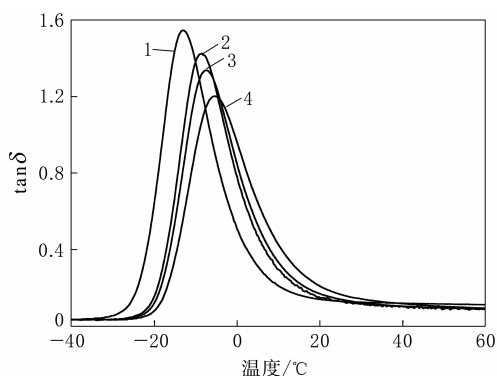
老化时间/h: 1—0; 2—24; 3—48; 4—96。

图1 ZDMA补强HNBR硫化胶热空气老化前后的 E' -温度曲线

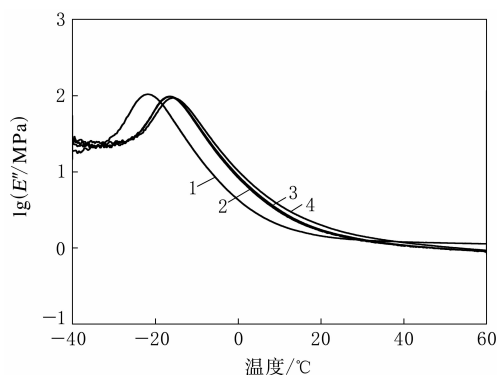
老化时间为24 h时,HNBR硫化胶的 E'' 最小,这与此时拉伸强度最大相一致。老化后硫化胶的 E'' 峰值减小,而且随着老化时间的延长, E'' 峰值向高温方向移动,说明硫化胶在老化过程中形成更多的交联点,限制了分子链的运动。当温度为30~60℃时,老化前HNBR硫化胶的 E'' 随着温度的升高而趋于不变,而老化后硫化胶的 E'' 仍有减小趋势;10份ZDMA补强的硫化胶老化前的 E'' 只比老化24 h后的硫化胶高,而40份ZDMA补强的硫化胶老化前的 E'' 比各老化时间的硫化胶都高。分析认为, E'' 主要受分子链与填料之间和填料与填料之间的摩擦作用及分子链之间的作用力影响,当这些作用增大时,硫化胶的 E'' 均增大。10份ZDMA补强HNBR硫化胶时, E'' 由分子链与填料之间摩擦作用和分子链之间作用力决定,老化前硫化胶的交联程度和分子链受限程度小,在较低温度下已完全进入高弹态,老化后硫化胶的交联程度增大,分子链运动困难,分子链与填



(a) ZDMA 10 份

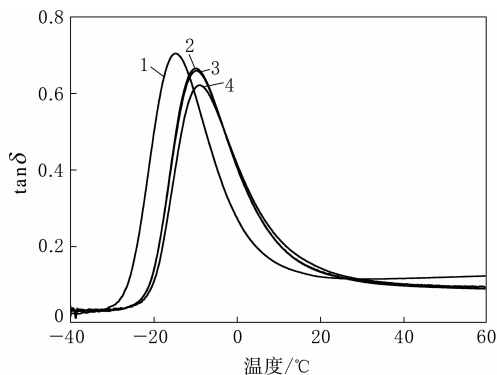


(a) ZDMA 10 份



(b) ZDMA 40 份

注同图 1。



(b) ZDMA 40 份

注同图 1。

图 2 ZDMA 补强 HNBR 硫化胶热空气
老化前后的 E'' -温度曲线

图 3 ZDMA 补强 HNBR 硫化胶热空气
老化前后的 $\tan\delta$ -温度曲线

料之间的摩擦作用降低,而分子链之间的作用力增大,当摩擦作用降低对 E'' 的影响较大时,硫化胶的 E'' 减小;当分子链之间的作用力对 E'' 的影响较大时,硫化胶的 E'' 增大。40 份 ZDMA 补强 HNBR 硫化胶时,由于 ZDMA 用量较大,因此降低了分子链之间的作用力,老化后分子链之间的作用力对 E'' 的影响不及分子链与填料之间的摩擦作用影响,使老化前硫化胶的 E'' 比老化后硫化胶都高。在较高温度范围内,40 份 ZDMA 补强的硫化胶 E'' 大于 10 份 ZDMA 补强的硫化胶,说明 ZDMA 用量对 HNBR 硫化胶的 E'' 也有影响。

ZDMA 补强 HNBR 硫化胶热空气老化前后的 $\tan\delta$ -温度曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着老化时间的延长,HNBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值逐渐减小, T_g 逐渐向高温方向移动,说明老化后分子链受限程度增大, $\tan\delta$ 峰值处的损耗降低,橡胶中发生了交联反应,因此需要在较高温度下

才能达到最大损耗。10 份 ZDMA 补强的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值下降程度及 T_g 向高温方向移动幅度均比 40 份 ZDMA 补强的硫化胶大。ZDMA 用量增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 值变化较小,耐老化性能较高。40 份 ZDMA 补强的硫化胶老化前后的 $\tan\delta$ 峰值明显低于 10 份 ZDMA 补强的硫化胶,可见 ZDMA 用量对 HNBR 硫化胶 $\tan\delta$ 值的影响也比较明显。

3 结论

(1) 随着 ZDMA 用量的增大,HNBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 逐渐缩短, M_L 和 M_H 逐渐增大。

(2) 老化前随着 ZDMA 用量的增大,HNBR 硫化胶的硬度和 100% 定伸应力逐渐增大,拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小,且分别在 ZDMA 用量为 20 和 30 份时出现最大值。

(3) 经热空气老化后,随着老化时间的延长,HNBR 硫化胶的硬度和 100% 定伸应力逐渐增

大,拉伸强度和拉断伸长率逐渐减小;ZDMA用量越大,HNBR硫化胶的耐老化性能越好。

(4)延长老化时间或增大 ZDMA 用量,HNBR 硫化胶的 E' 和 E'' 增大, $\tan\delta$ 峰值逐渐减小,损耗模量峰值和 T_g 逐渐向高温方向移动。

参考文献:

- [1] 王文庆,孙秀麟. HNBR 的合成及应用[J]. 合成橡胶工业, 1996,19(4):252-254.
- [2] 赵阳,张立群,卢咏来,等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2000,47(8):497-502.
- [3] Xie Z M, Wei Y T, Liu Y Y, et al. Dynamic Mechanical Properties of Aged Filled Rubbers[J]. Journal of Macromolecular Science-Physics, 2004, 43(4):805-817.
- [4] Wei Y T, Nasdala L, Rotherth H, et al. Experimental Investi-

gations on the Dynamic Mechanical Properties of Aged Rubbers[J]. Polymer Testing, 2004, 23(4):447-453.

- [5] 谭亮红,董理,林达文,等. CR 硫化胶老化过程中热性能和动态力学性能变化的研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4):244-246.
- [6] 袁新恒,彭宗林,张勇,等. 甲基丙烯酸镁补强丁腈橡胶的硫化反应动力学[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(4):587-590.
- [7] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20(11):670-677.
- [8] 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.
- [9] 赵阳. 不饱和羧酸金属盐原位增强丁腈橡胶的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2000.
- [10] 黄安民,王丹丹,王小萍,等. 补强剂填充 HNBR 胶料的结构和性能[J]. 橡胶工业, 2008, 55(2):69-74.

收稿日期:2013-04-26

Aging Property of HNBR Reinforced by Zinc Dimethacrylate

ZHAO Ming-ming, SUN Ai-ling, LI Chao-qin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The physical properties and dynamic property of HNBR reinforced by zinc dimethacrylate (ZDMA) before and after hot air aging were investigated experimentally. The results showed that, as the addition level of ZDMA increased, t_{10} and t_{90} of HNBR compound shortened, M_L and M_H increased, the Shore A hardness and modulus at 100% elongation of the vulcanizates increased, and the tensile strength and elongation at break increased at first and then decreased. After hot air aging, as the aging time extended, the Shore A hardness and modulus at 100% elongation of the HNBR vulcanizates increased, and the tensile strength and elongation at break decreased. When the aging time extended or the addition level of ZDMA increased, the storage modulus and loss modulus of the HNBR vulcanizates increased, the peak value of loss factor decreased gradually, and the peak value of loss modulus and glass transition temperature shifted gradually to the high temperature region.

Key words: zinc dimethacrylate; HNBR; physical property; dynamic property; aging property

一种卷式硅橡胶聚酯复合薄膜及其生产工艺

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4 文献标志码: D

由苏州金禾新材料股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102179979A, 公开日期 2011-09-14)“一种卷式硅橡胶聚酯复合薄膜及其生产工艺”, 涉及的卷式硅橡胶聚酯复合薄膜包括硅橡胶薄膜以及可剥离贴附在其表面的聚酯膜, 其中硅橡胶薄膜配方为: 高温硫化型硅橡胶树脂 100, 铂金架桥剂 A 剂 0.4~0.6, 铂金架桥剂 B 剂 1~2.5, 无机添加剂 0.5~5, MQ 硅树脂胶粘剂

1~5。该发明通过在硅橡胶薄膜配方中加入 MQ 硅树脂胶粘剂, 有效改善了硅橡胶薄膜与聚酯膜间的贴附性能, 使两者的剥离力控制在一定范围内, 且剥离力不会随时间的推移而发生急剧变化, 从而使复合薄膜产品易于保存和剥离。该卷式硅橡胶聚酯复合薄膜的生产工艺包括混炼、压延制膜、热空气硫化和收卷 4 步, 操作简单, 步骤少, 不但能提高生产效率, 而且可以节约生产成本。

(本刊编辑部 赵敏)