

热空气老化对补强氢化丁腈橡胶性能的影响

刘高君,赵明明,徐帅锋,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:研究不同补强剂补强氢化丁腈橡胶(HNBR)在热空气老化过程中的物理性能和动态力学性能变化。结果表明:当补强剂用量均为 30 份时,甲基丙烯酸镁(MDMA)补强的 HNBR 硫化胶综合物理性能最好,甲基丙烯酸锌(ZDMA)补强的硫化胶次之,炭黑和白炭黑补强的硫化胶较差;ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶耐老化性能较好;热空气老化后,不同补强剂补强的 HNBR 硫化胶的损耗因子峰值均有所降低,且老化时间越长,降低幅度越大;炭黑补强的 HNBR 硫化胶抗湿滑性能最佳,MDMA 补强的硫化胶滚动阻力最低。

关键词:氢化丁腈橡胶;补强剂;物理性能;动态力学性能;耐老化性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)02-0100-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)是丁腈橡胶(NBR)选择氢化丁二烯单元制成的。因烯链上的不饱和双键被氢化而接近饱和,也称高饱和 NBR^[1]。HNBR 具有良好的耐热、耐油、耐酸碱性能和优异的耐臭氧性能,一般应用于对橡胶制品要求较高的汽车、石油等领域^[2]。近年来,对 HNBR 的研究越来越广泛,其中炭黑和白炭黑是 HNBR 常用的补强材料,而甲基丙烯酸锌(ZDMA)和甲基丙烯酸镁(MDMA)对 HNBR 具有显著的补强作用^[3-5]。黄安民等^[3]制备了不同填充量的 MDMA/HNBR 纳米复合材料,研究结果表明,当 MDMA 用量为 30 份时,HNBR 硫化胶的物理性能较好,耐热空气老化性能优异;潘岩等^[4]研究了 ZDMA、白炭黑和炭黑 N550 对 HNBR 结构与性能的影响,结果表明白炭黑和 ZDMA 填充 HNBR 硫化胶具有较高的拉伸强度和拉断伸长率,白炭黑填充 HNBR 混炼胶和硫化胶的 Payne 效应更显著。本工作主要研究不同补强剂补强 HNBR 硫化胶在热空气老化过程中的物理性能和动态力学性能变化。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号 Therban B3627,德国朗盛公司

作者简介:刘高君(1986—),男,山东临沂人,硕士,主要从事橡胶加工与改性的研究,现在朗盛(常州)有限公司工作。

* 通信联系人

产品;白炭黑,通化双龙化工股份有限公司产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品;ZDMA 和 MDMA,西安有机化工厂产品。

1.2 试验配方

HNBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫化剂 DCP 5,补强剂(变品种) 30。

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,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;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

将 HNBR 塑炼 1 min,调整辊距和挡胶板以控制适宜的堆积胶,依次加入氧化锌、硬脂酸、补强剂(白炭黑分批加入),最后加入硫化剂 DCP,薄通 5 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 ℃/15 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

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》进行测试。耐热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化温度为 175 ℃,老化时间分别为 24,48,72 和 96 h。动态力学性能测试采用拉伸模式,温度范围 -60~+60 ℃,扫描频率 10 Hz,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

补强剂对 HNBR 硫化胶热空气老化前后物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 补强剂对 HNBR 硫化胶热空气老化前后物理性能的影响

项 目	补强剂品种			
	炭黑	白炭黑	ZDMA	MDMA
邵尔 A 型硬度/度	66	66	80	82
100%定伸应力/MPa	2.8	1.8	5.4	7.5
拉伸强度/MPa	27.7	21.8	27.6	29.8
拉断伸长率/%	327	461	516	486
175 ℃×24 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	70	71	82	80
100%定伸应力/MPa	5.2	4.0	9.0	8.2
拉伸强度/MPa	23.8	19.9	35.6	31.1
拉断伸长率/%	218	254	321	267
175 ℃×48 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	73	75	83	82
100%定伸应力/MPa	8.1	5.4	9.5	8.8
拉伸强度/MPa	20.7	15.1	30.5	28.8
拉断伸长率/%	196	196	317	244
175 ℃×72 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	75	77	84	83
100%定伸应力/MPa	11.3	7.3	11.2	9.8
拉伸强度/MPa	12.2	9.6	21.4	29.3
拉断伸长率/%	105	121	195	231
175 ℃×96 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	76	78	85	82
100%定伸应力/MPa	—	—	13.4	11.7
拉伸强度/MPa	11.4	6.9	18.1	23.1
拉断伸长率/%	90	78	137	131

从表 1 可以看出:老化前,MDMA 补强的硫化胶拉伸强度最大,而白炭黑补强的硫化胶最小,炭黑和 ZDMA 补强的硫化胶接近;ZDMA 补强的硫化胶拉断伸长率最大,炭黑补强的硫化胶最小。与炭黑和白炭黑相比,甲基丙烯酸盐补强的

硫化胶硬度和 100%定伸应力更大。因此,在低应变条件下,甲基丙烯酸盐对 HNBR 的补强效果更为显著。

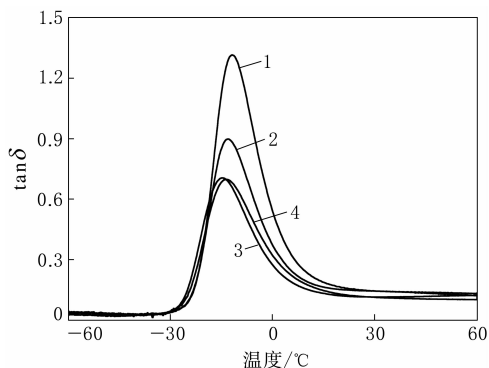
与白炭黑补强的硫化胶相比,炭黑补强的硫化胶拉伸强度较大,拉断伸长率较小。分析认为,炭黑与橡胶间的结合作用更强,限制了橡胶分子链的运动,使拉断伸长率减小,同时,结合胶的存在使得拉伸时橡胶分子链能均匀承受应力,导致拉伸强度增大。与炭黑和白炭黑相比,ZDMA 和 MDMA 能同时提高硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率,具有较好的补强作用,这主要是由于甲基丙烯酸盐能在橡胶中形成聚甲基丙烯酸盐粒子,并且在拉伸条件下聚甲基丙烯酸盐二次粒子能沿拉伸方向取向^[5],使硫化胶的拉伸强度增大,甲基丙烯酸盐在橡胶中形成的离子键能够在外力作用下滑动松弛,使硫化胶同时具有较高的拉断伸长率^[6]。

与老化前相比,老化后随着老化时间的延长,炭黑、白炭黑和 ZDMA 补强的硫化胶硬度逐渐增大,而 MDMA 补强的硫化胶基本保持不变;4 种硫化胶的 100%定伸应力均逐渐增大;炭黑和白炭黑补强的硫化胶拉伸强度逐渐减小,而 ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶拉伸强度却呈先增大后减小趋势,其值也远大于炭黑或白炭黑补强硫化胶,可见老化后甲基丙烯酸盐补强的硫化胶拉伸强度保持率更高;4 种硫化胶的拉断伸长率均逐渐减小,其中 ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶下降得更为缓慢。

综合考虑,MDMA 补强的硫化胶物理性能最好,ZDMA 补强的硫化胶次之,炭黑和白炭黑补强的硫化胶较差。其中,ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶耐老化性能更为优异,这主要是由于 ZDMA 和 MDMA 在橡胶基体中形成了离子交联键,增大了交联密度,保护了橡胶分子链,而且 ZDMA 和 MDMA 带有反应性官能团,在老化过程中残余单体会发生进一步反应,也起到保护橡胶分子链的作用^[7]。炭黑补强的硫化胶耐老化性能优于白炭黑补强的硫化胶,这可能是由于炭黑与橡胶的结合作用大,能减少热氧对橡胶分子链的攻击,而白炭黑与橡胶的结合作用小,热氧容易在基体中扩散,因此白炭黑补强的硫化胶耐老化性能较差。

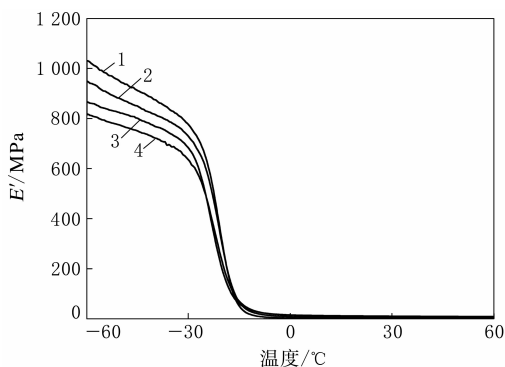
2.2 动态力学性能

补强剂对 HNBR 硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线和储能模量(E')-温度曲线的影响分别如图 1 和 2 所示。



1—炭黑;2—白炭黑;3—ZDMA;4—MDMA。

图 1 补强剂对 HNBR 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响



注同图 1。

图 2 补强剂对 HNBR 硫化胶 E' -温度曲线的影响

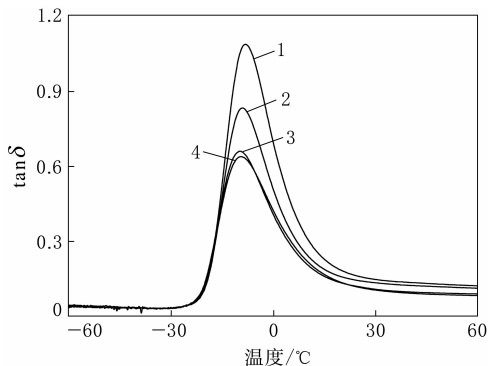
从图 1 可以看出,炭黑补强的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值最高,白炭黑补强的硫化胶次之,ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶接近且最低。这是由于炭黑和白炭黑的粒径小,比表面积大,与橡胶分子间的界面吸附作用强,分子运动时的受阻作用明显,因此其硫化胶的最大损耗峰高。另一方面,炭黑比白炭黑更易在橡胶中分散,受阻效应更大,导致炭黑补强的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值更高。混炼胶中 ZDMA 和 MDMA 粉体呈微米尺度,在质量分数相同的情况下所占的体积分数小,大分子运动受阻作用弱,因此 ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值低。此外,填料的补强作用越大,分子链被限制,分子间不容易滑移,硫化胶的能量损耗同样会降低,这与甲基丙烯酸盐对 HNBR 具有较

好补强效果的结论相一致。

从图 2 可以看出,在低温区域($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下),不同补强剂补强的硫化胶 E' 大小顺序依次为:炭黑、白炭黑、ZDMA、MDMA。分析认为,炭黑与橡胶大分子链的亲合力大,且在橡胶基体中更易分散,因此炭黑补强的硫化胶 E' 最大。白炭黑表面丰富的羟基与 HNBR 中的氰基极性相近,容易发生相互作用,也更易在橡胶基体中富集团聚,不利于其在胶料中的分散,综合表现为白炭黑补强的硫化胶 E' 依然较高。ZDMA 和 MDMA 由于具有相对较大的粒径,对橡胶基体 E' 的影响较小,因此硫化胶的 E' 较低。随着温度的升高,4 种硫化胶的 E' 均减小,这是由于温度升高,链段运动的自由程度增大,链段容易运动,因此弹性降低。在高温区域($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上),4 种硫化胶的 E' 保持良好的平坦性且基本相同,这主要是由于温度升高使硫化胶基体内的自由体积增大,链段可以充分运动,因此补强剂对硫化胶 E' 的影响减小。

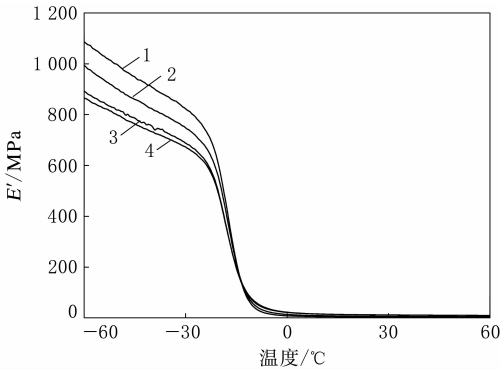
补强剂对 HNBR 硫化胶老化 48 h 后 $\tan\delta$ -温度曲线和 E' -温度曲线的影响分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 可以看出,老化 48 h 后,4 种硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值大小顺序与老化前相同,但峰值均比老化前有所降低。分析认为,在玻璃化转变区,胶料能量损耗主要是由聚合物基体产生,在热空气老化初期,由于后硫化效应等的存在,使橡胶交联网络能够得以增强和完善,应力在基体中更易传递和消散,因此损耗峰值降低。



注同图 1。

图 3 补强剂对 HNBR 硫化胶老化 48 h 后 $\tan\delta$ -温度曲线的影响



注同图 1。

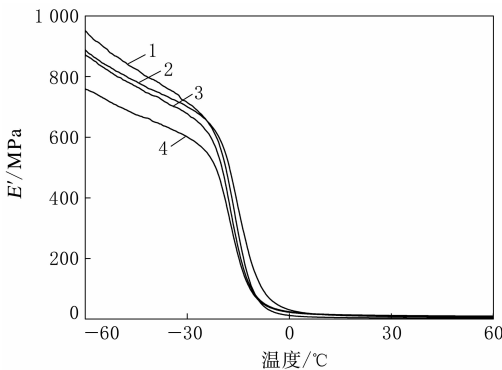
图 4 补强剂对 HNBR 硫化胶老化 48 h 后 E' -温度曲线的影响

从图 4 可以看出,4 种硫化胶在低温区域的 E' 均有所增大。这与老化初期橡胶交联密度的增大有关,交联结构的完善使硫化胶的 E' 增大。

补强剂对 HNBR 硫化胶老化 96 h 后 $\tan\delta$ -温度曲线和 E' -温度曲线的影响分别如图 5 和 6 所示。

从图 5 可以看出,老化 96 h 后,最显著的变化是白炭黑补强的硫化胶最大损耗峰急剧降低,而且对应的玻璃化温度还有所升高。这可能是由于老化后分子链断裂,白炭黑表面极性的羟基基团与 HNBR 中极性的氰基接触机会更多,相互作用更大造成的。同时,最大损耗峰仍在降低。分析认为,随着老化程度的增大,此时损耗峰的降低主要与分子链的断裂程度加剧和链与链之间的束缚及摩擦力减小有关。

从图 6 可以看出,在低温区域,4 种硫化胶的 E' 减小。分析认为,随着老化过程的进行,分子链



注同图 1。

图 6 补强剂对 HNBR 硫化胶老化 96 h 后 E' -温度曲线的影响

的断裂速率大于交联速率,交联点的密度减小,相同温度下有更多的链段能够运动,因此硫化胶的 E' 减小。

补强剂对 HNBR 硫化胶热空气老化前后 $\tan\delta$ 值的影响如表 2 所示。

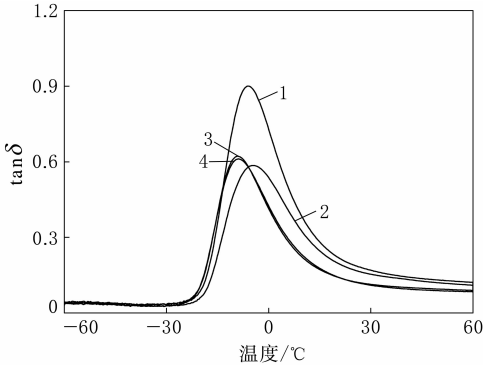
表 2 补强剂对 HNBR 硫化胶热空气老化前后 $\tan\delta$ 值的影响

项 目	补强剂品种			
	炭黑	白炭黑	ZDMA	MDMA
老化前				
0 °C	0.536	0.369	0.272	0.320
60 °C	0.131	0.121	0.123	0.101
175 °C×48 h 老化后				
0 °C	0.691	0.504	0.405	0.420
60 °C	0.121	0.112	0.089	0.083
175 °C×96 h 老化后				
0 °C	0.727	0.537	0.413	0.425
60 °C	0.122	0.109	0.090	0.085

0 和 60 °C 下的 $\tan\delta$ 值可以分别表征胶料的抗湿滑性能和滚动阻力大小^[8]。从表 2 可以看出:随着老化时间的延长,0 °C 下 4 种硫化胶的 $\tan\delta$ 值均逐渐增大,表明老化过程中胶料的抗湿滑性能有所提高;60 °C 下 4 种硫化胶的 $\tan\delta$ 值均呈减小趋势,表明老化过程中胶料的滚动阻力有所降低。总体而言,老化前后炭黑补强硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力均最高,ZDMA 补强的硫化胶抗湿滑性能最低,MDMA 补强的硫化胶滚动阻力最低,白炭黑补强的硫化胶性能居中。

3 结论

(1)当补强剂用量均为 30 份时,MDMA 补强



注同图 1。

图 5 补强剂对 HNBR 硫化胶老化 96 h 后 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

的 HNBR 硫化胶综合物理性能最好,ZDMA 补强的硫化胶次之,炭黑和白炭黑补强的硫化胶较差;ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶耐老化性能较好。

(2)老化前炭黑补强的 HNBR 硫化胶 $\tan\delta$ 峰值最高,白炭黑补强的硫化胶次之,ZDMA 和 MDMA 补强的硫化胶接近且最低;热空气老化后硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值均有所降低,且老化时间越长,降低幅度越大。

(3)在低温区域,不同补强剂补强的 HNBR 硫化胶 E' 大小顺序依次为:炭黑、白炭黑、ZDMA、MDMA, E' 随老化时间延长呈先增大后减小趋势。

(4)热空气老化前后炭黑补强的 HNBR 硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力均最高,ZDMA 补强的硫化胶抗湿滑性能最低,MDMA 补强的硫化胶滚动阻力最低,白炭黑补强的硫化胶性能居中。

参考文献:

- [1] 朱景芬,黄光速,李锦山,等. 氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2008,31(2):118-121.
- [2] 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.
- [3] 黄安民,王小萍,贾德民. 甲基丙烯酸镁增强氢化丁腈橡胶的结构与形态和性能[J]. 高分子学报,2007(12):1154-1160.
- [4] 潘岩,赵素合,李硕. 增强氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):232-237.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 曾宗强,余和平,钱红莲,等. 甲基丙烯酸镁补强天然橡胶的研究[J]. 特种橡胶制品,2005,26(1):9-11.
- [8] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等. NR/NBR 共混物动态力学性能研究[J]. 橡胶工业,1999,46(2):75-77.

收稿日期:2013-08-22

Effects of Hot Air Aging on Properties of Reinforced HNBR Compound

LIU Gao-jun, ZHAO Ming-ming, XU Shuai-feng, LI Chao-qin

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

Abstract: The changes of the physical properties and dynamic mechanical property of HNBR reinforced by different reinforcing agents in the hot air aging process were investigated. The results showed that, when the addition level of reinforcing agent was 30 phr, the HNBR vulcanizates reinforced by magnesium dimethacrylate (MDMA) possessed the best comprehensive physical properties, the vulcanizates reinforced by zinc dimethacrylate (ZDMA) followed, and the vulcanizates reinforced by carbon black and silica showed relatively poor physical properties. The aging resistance of the vulcanizates with ZDMA or MDMA was also better. The peak values of loss factor of the vulcanizates decreased after hot air aging, and as the aging time prolonged, the decrement was higher. The wet skid resistance of the vulcanizates with carbon black was the best, and the rolling resistance of the vulcanizates with MDMA was the lowest.

Key words: HNBR; reinforcing agent; physical property; dynamic mechanical property; aging resistance

一种改性丁苯橡胶的配方

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

由苏州市兴吴工程塑胶有限公司申请的专利(公开号 CN 102807691A, 公开日期 2012-12-05)“一种改性丁苯橡胶的配方”, 涉及的改性丁苯橡胶(SBR)的配方为: SBR 68~77, 对甲苯磺酰肼 2.8~3.9, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 3.7~

5.2, 丙烯酸酯共聚物 8.6~12.7, 乙烯基三乙氧基硅烷 3.2~4.4, 碳纤维 4.7~5.8。该改性 SBR 具有较好的柔韧性和弹性, 拉伸强度和拉伸伸长率增大; 此外, 由于在改性过程中添加了加快反应速度的助剂, 大大缩短了反应时间, 降低了加工成本。

(本刊编辑部 赵敏)