

单甲基丙烯酸锌对氢化丁腈橡胶复合材料性能的影响

王增林¹, 田帅承², 孙宝全³, 孙卫朝⁴, 王冠中², 李再峰^{2*}

(1. 中石化胜利石油管理局, 山东 东营 257001; 2. 青岛科技大学 生态化工国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266042; 3. 中石化胜利油田采油工艺研究院, 山东 东营 257000; 4. 孤岛采油厂, 山东 东营 257000)

摘要:以单甲基丙烯酸锌(ZMMA)为补强剂,采用机械混炼法制备ZMMA/氢化丁腈橡胶(HNBR)纳米复合材料,研究ZMMA对HNBR复合材料结构和性能的影响。结果表明:随着ZMMA用量的增大,复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 均呈缩短趋势,交联密度逐渐增大,100%定伸应力和撕裂强度增大,拉伸伸长率呈减小趋势。当ZMMA用量为30份时,HNBR复合材料的拉伸强度出现最大值。ZMMA均聚物的存在导致材料的最大分解速率温度和玻璃化温度向高温方向移动,提高了HNBR复合材料的热稳定性。

关键词:单甲基丙烯酸锌;氢化丁腈橡胶;补强;热稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)06-0332-04

氢化丁腈橡胶(HNBR)是丁腈橡胶(NBR)经过选择性加氢后分子主链为饱和结构的特种橡胶,具有优异的耐油和耐热老化性能^[1]。与其他橡胶相比,HNBR还具有较好的拉伸性能和耐磨性能^[2],是一种应用于汽车、航空和石油工业的新型弹性材料。人们曾开展了炭黑、白炭黑、蒙脱土及短纤维等补强剂对HNBR的补强研究,补强后材料的强度尚未达到理想效果^[3-6]。近年来,二甲基丙烯酸锌盐(ZDMA)对HNBR的改性补强效果吸引了国内外学者的注意。赵素合等^[7]研究了ZDMA、炭黑N550、白炭黑等对HNBR的补强行为,X. B. Zhao等^[8]开展了在HNBR基体内通过氧化锌和甲基丙烯酸原位反应制备二甲基丙烯酸锌并协同炭黑补强HNBR的研究工作,橡胶复合材料表现出优异的物理性能。有关ZDMA分别在NBR、丁苯橡胶、天然橡胶、三元乙丙橡胶、HNBR等中的形态演变规律已有详细研究^[9-11]。当前公开报道的文献资料

均采用ZDMA对HNBR进行补强改性。

目前,含羟基单甲基丙烯酸锌盐新型补强剂已面市,关于其补强HNBR的研究尚未见报道。本工作以单甲基丙烯酸锌(ZMMA)为补强剂,采用机械混炼法制备ZMMA/HNBR纳米复合材料,研究ZMMA对HNBR复合材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号Zetpol 1010, 日本瑞翁公司产品;硬脂酸,天津博迪化工股份有限公司产品;氧化锌,台湾台懋实业股份有限公司产品;防老剂Nugard 445、助交联剂TAIC和硫化剂DCP,上海方锐达化学品有限公司产品;ZMMA,南京友好助剂化工有限责任公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂Nugard 445 1.5, 助交联剂TAIC 2, 硫化剂DCP 5, ZMMA 变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;电热鼓风恒温箱,天津市泰斯特仪器有

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2013EMM007);青岛市科技计划基础研究项目(13-1-4-147-jch);Australia-China Natural Gas Technology Partnership Fund资助项目

作者简介:王增林(1964—),男,山东昌邑人,中石化胜利石油管理局教授级高级工程师,博士,主要从事油气田开发工程和油田化学方面的研究工作。

*通信联系人

限公司产品; KYLX-A型橡胶硬度计, 江都市开源试验机械厂产品; 电子拉力试验机, 江都明珠试验机械有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MR-CDS 3500型核磁共振交联密度仪, 德国Innovative影像公司产品; NETZSCH-TG209型热重(TG)分析仪和NETZSCH-DSC204F1型差示扫描量热(DSC)仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将HNBR在70℃下烘30 min, 然后放在开炼机上包辊塑炼均匀, 辊筒速比为1:1.22, 两辊间保持适当的堆积胶, 依次加入硬脂酸、氧化锌、防老剂、助交联剂TAIC和补强剂, 最后加入硫化剂DCP, 打三角包, 搓卷, 待填料分散均匀后薄通下片。混炼胶停放24 h后, 采用平板硫化机和电热鼓风恒温箱分别进行一段和二段硫化, 一段硫化条件为170℃× t_{90} , 二段硫化条件为150℃×4 h。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化特性, 测试温度为170℃。

1.5.2 交联密度

采用核磁共振交联密度仪测试交联密度, 试验条件为: 磁场强度 3.5 A·m⁻¹, 频率 15 MHz, 温度 60~80℃。

1.5.3 物理性能

邵尔A型硬度采用橡胶硬度计按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第1部分: 邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试; 拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力试验机分别按照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, 撕裂强度试样为直角形。

1.5.4 热稳定性

热稳定性采用TG分析仪进行分析, 参比物为氧化铝, 氮气气氛, 温度为30~700℃, 升温速率为10℃·min⁻¹。

1.5.5 低温性能

低温性能采用DSC仪进行分析, 试样质量

9~11 mg, 氮气气氛, 温度 -80~+60℃, 升温速率 10℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

ZMMA用量对ZMMA/HNBR复合材料硫化特性的影响如表1所示。

表1 ZMMA用量对ZMMA/HNBR复合材料硫化特性的影响

项 目	ZMMA用量/份				
	20	30	40	50	60
M_L /(dN·m)	0.36	0.44	0.63	0.81	1.10
M_H /(dN·m)	12.62	16.89	24.30	32.60	56.12
$M_H - M_L$ /(dN·m)	12.26	16.45	23.67	31.79	55.02
t_{10} /min	0.50	0.46	0.42	0.41	0.40
t_{90} /min	9.43	9.44	9.24	8.59	8.37

从表1可以看出, 随着ZMMA用量的增大, ZMMA/HNBR复合材料的 M_H 和 M_L 逐渐增大, 同时 $M_H - M_L$ 值也逐渐增大, t_{10} 和 t_{90} 逐渐缩短。这是因为ZMMA为自由基反应型补强剂, 随着反应时间的延长, t_{10} 和 t_{90} 均缩短, 复合体系的粘度增加非常快。因此, ZMMA用量的增大提高了复合体系的硫化速率, M_H 逐渐增大, 表观上ZMMA起助交联剂的作用, 复合体系的表现反应活性增大。

2.2 交联密度

ZMMA用量分别为20, 30, 40, 50和60份时, ZMMA/HNBR复合材料的交联密度分别为 1.08×10^{-3} , 1.09×10^{-3} , 1.30×10^{-3} , 1.50×10^{-3} 和 1.56×10^{-3} mol·cm⁻³。随着ZMMA用量的增大, ZMMA/HNBR复合材料的交联密度逐渐增大, 这与 $M_H - M_L$ 值定性反映的交联情况是一致的。由此可以推断, 在硫化过程中过氧化物自由基引发剂引发ZMMA中的不饱和双键发生均聚或与HNBR接枝产生交联, 即通过引发分子内的双键与HNBR分子发生了接枝反应, 增加了复合材料的交联键数目, 提高了交联密度, 从而使ZMMA/HNBR复合材料具有较好的物理性能。

2.3 物理性能

在自由基引发剂的作用下, ZMMA的不饱和双键与HNBR发生交联反应, 增加了材料的交联键数量, 提高了交联的物理化学作用, 同时ZMMA还发生均聚反应, 形成微细分散的刚性P-ZMMA粒

子,对HNBR复合材料起到较好的补强作用。因此,橡胶复合体系中ZMMA用量增大时,提高了生成的P-ZMMA粒子在橡胶基体中的含量,复合体系中离子聚合物的静电作用增强,拉伸强度表现出增大趋势。然而,随着ZMMA用量的进一步增大,P-ZMMA粒子在HNBR基体中的分散均匀性下降且含量较多,受到应力作用时,影响了橡胶分子主链的拉伸取向行为,反而导致复合材料的拉伸强度逐渐减小。ZMMA用量对ZMMA/HNBR复合材料物理性能的影响如表2所示。

表2 ZMMA用量对ZMMA/HNBR复合材料物理性能的影响

项 目	ZMMA用量/份				
	20	30	40	50	60
100%定伸应力/MPa	2.5	4.0	7.0	10.9	14.2
拉伸强度/MPa	42.1	47.4	46.3	41.8	40.6
拉断伸长率/%	458	440	392	328	296
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	49	57	63	72

从表2可以看出,当ZMMA用量为30份时,ZMMA改性的HNBR复合材料的拉伸强度出现最大值。与高分子拉伸取向行为不大相关的100%定伸应力和撕裂强度均随着ZMMA用量的增大而增大。材料的拉断伸长率随着ZMMA用量的增大而单调减小。

2.4 热稳定性

ZMMA/HNBR复合材料的TG分析数据如表3所示。

表3 ZMMA/HNBR复合材料的TG分析数据

项 目	ZMMA用量/份				
	20	30	40	50	60
起始分解温度/℃	417.3	417.2	417.3	417.8	418.0
最大分解速率温度/℃	459.3	459.0	459.9	460.2	459.5
质量损失率/%	81.5	78.9	75.8	73.4	73.5

从表3可以看出,随着ZMMA用量的增大,HNBR复合材料的起始分解温度(质量损失率为10%时的温度)小幅升高,最大分解速率温度先稍升高后降低,质量损失率逐渐减小。当ZMMA用量增大到60份时,复合材料的最大分解速率温度有所降低。这是因为材料在高温下发生自身分解反应,由于ZMMA与HNBR大分子链接枝延缓了材料热分解反应的进行以及聚ZMMA(P-ZMMA)对HNBR大分子链网络的作用,从而使HNBR硫化胶

的最大分解速率温度向高温方向移动,当ZMMA用量过大(60份)时,基体中单独形成的热稳定性较差的P-ZMMA均聚物增加,容易破坏基体的整体网络结构,导致热分解温度下降。因此,当ZMMA用量为50份时,ZMMA/HNBR复合材料能够表现出良好的热稳定性能。

2.5 低温性能

ZMMA用量分别为20,30,40,50和60份时,ZMMA/HNBR复合材料的玻璃化温度(T_g)分别为-16.3,-15.9,-16.3,-15.6和-15.5℃。随着ZMMA用量的增大,HNBR复合材料的 T_g 升高,当ZMMA用量从20份增大到60份时,复合材料的 T_g 由-16.3℃升至-15.5℃。复合材料的 T_g 向高温区移动表明:在硫化剂DCP作用下,ZMMA均聚微区与HNBR存在交联作用,限制了HNBR分子链段的运动。由于P-ZMMA均聚物形成的网络与橡胶网络相互贯穿缠结,并通过与HNBR分子链上的接枝限制了橡胶分子主链链段的自由运动,因此HNBR复合材料的 T_g 出现向高温移动的变化趋势。

3 结论

(1)随着ZMMA用量的增大,HNBR复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 均缩短, M_H 与 M_H-M_L 值明显增大,复合材料的化学交联程度得到提高。

(2)随着ZMMA用量的增大,复合材料的100%定伸应力和撕裂强度逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小,当ZMMA用量为30份时,复合材料的拉伸强度达到最大值。适量的ZMMA能够明显改善HNBR复合材料的物理性能。

(3)P-ZMMA均聚物的存在有助于HNBR复合材料的热稳定性能和 T_g 的提高,随着ZMMA用量的增大,复合材料的最大分解速率温度和 T_g 向高温方向移动。

参考文献:

- [1] Wrana C, Reinartz K, Winkelbach H R. Therban®—The High Performance Elastomer for the New Millennium[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2001, 286(11): 657-662.
- [2] 李敏. 氢化丁腈橡胶性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(1): 3.

- [3] 潘岩, 赵素合, 李顺. 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.
- [4] Gu Z, Song G J, Liu W, et al. Structure and Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber/Organo-Montmorillonite Nano-Composites[J]. Clays & Clay Minerals, 2010, 58(1): 72-78.
- [5] Herrmann W, Uhl C, Heinrich G, et al. Analysis of HNBR-Montmorillonite Nanocomposites Morphology, Orientation and Macroscopic Properties[J]. Polymer Bulletin, 2006, 57(3): 395-405.
- [6] 蔡维婷, 苏丽丽, 殷石, 等. 纳米硅酸盐与芳纶微米短纤维共补强 HNBR 复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2010, 57(3): 133-138.
- [7] Li Q, Zhao S H, Pan Y. Structure, Morphology, and Properties of HNBR Filled with N550, SiO₂, ZDMA, and Two of Three Kinds of Fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(1): 421-427.
- [8] Zhao X B, Zhang Q Y, Gu J W, et al. Effects of Carbon Black on the Properties of HNBR Reinforced by in-situ Prepared ZDMA[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(15): 1507-1510.
- [9] Wang Y Q, Wang Y, Zhang H F, et al. A Novel Approach to Prepare a Gradient Polymer with a Wide Damping Temperature Range by in-situ Chemical Modification of Rubber During Vulcanization[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(14): 1162-1167.
- [10] Lu Y L, Liu L, Yang C, et al. The Morphology of Zinc Dimethacrylate Reinforced Elastomers Investigated by SEM and TEM[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(3): 577-588.
- [11] Wei Z, Lu Y L, Meng Y, et al. Study on Wear, Cutting and Chipping Behaviors of Hydrogenated Nitril Butadiene Rubber Reinforced by Carbon Black and in-situ Prepared Zinc Dimethacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 4564-4571.

收稿日期: 2015-12-25

普利司通推出轿车和小型货车用 Firestone Champion轮胎

中图分类号: TQ336.1; U463.341⁺.4 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年4月7日报道:

普利司通美洲公司已经推出了采用Fuel Fighter技术的Firestone Champion全天候轮胎(见图1), 该款轮胎适用于轿车和小型货车, 提供112 700 km(7万英里)胎面磨损质保。Firestone Champion轮胎将替代Firestone Affinity和Precision旅行轮胎。



图1 Firestone Champion轮胎

普利司通声称, Firestone Champion轮胎是采用燃油高效技术设计的, 可使汽车每次加满油后行驶更长里程, 并且在干、湿路面上和冬季行驶条件下能够提供可靠的全天候性能。

Firestone Champion轮胎实行该公司的30天

购买和试驾保证政策, 目前已经在美国和加拿大上市, 有48个规格, 轮辋直径范围为355.6~457.2 mm(14~18英寸)。

普利司通表示, 与Firestone Affinity和Precision旅行轮胎相比, Firestone Champion轮胎滚动阻力降低30%。滚动阻力是轮胎在路面上滚动时的摩擦或阻力, 当滚动阻力减小时, 轮胎滚动更容易, 从而改善燃油经济性。

普利司通美洲轮胎运营公司首席市场营销官Philip Dobbs表示, 采用Fuel Fighter技术的Firestone Champion轮胎性能可靠, 并且享受费尔斯通的最佳胎面磨损保证。

受益于Fuel Fighter技术, Firestone Champion轮胎是期待行驶更多额外里程的驾驶者的一个很好的选择。

普利司通声称, 费尔斯通品牌首款Champion轿车轮胎于20世纪30年代推出, 在20世纪40和50年代期间Deluxe Champion用来命名费尔斯通赛车轮胎。

费尔斯通轿车轮胎再次命名Champion恰逢115年品牌旅程中另一个重要的里程碑——费尔斯通成为印第安纳波利斯805 km(500英里)比赛的官方指定轮胎。此项“最伟大的赛车比赛”的第100届竞赛定于2016年5月29日开幕。费尔斯通于1911年首次赢得该赛事首届比赛的胜利。

(赵敏摘译 吴秀兰校)