

原材料·配方

环氧化天然橡胶/丁腈橡胶并用胶的制备与性能研究

丛后罗¹,董其轩¹,王 锴¹,徐云慧¹,韦帮风¹,周建石²

(1. 徐州工业职业技术学院 材料工程学院,江苏 徐州 221140;2. 江苏华信新材料有限公司,江苏 徐州 221400)

摘要:以过氧化二异丙苯(DCP)为硫化剂,制备环氧化天然橡胶(ENR)/丁腈橡胶(NBR)并用胶,并对其性能进行研究。结果表明:ENR/NBR并用比和硫化剂DCP用量对ENR/NBR胶料的焦烧时间和硫化速度影响不大;当硫化剂DCP用量为3份、ENR/NBR并用比为5/95~15/85时,ENR/NBR硫化胶的物理性能比NBR硫化胶有一定提高;当ENR/NBR并用比为20/80、硫化剂DCP用量为2份时,ENR/NBR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大;滞后损失分析得出ENR/NBR硫化胶在拉伸过程中消耗了更多能量。

关键词:环氧化天然橡胶;丁腈橡胶;并用胶;硫化特性;物理性能;滞后损失

中图分类号:TQ332.5;333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)12-0958-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.12.0958



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)与丁腈橡胶(NBR)共混可以获得既具有NR优异综合性能又具有NBR耐油性能和抗静电性能的并用胶,其具有重要的实际价值,在工业生产中得到了广泛应用^[1-2]。但NR与NBR共混面临的主要问题是相容性。NBR分子中含有大量的氰基(-CN)而表现出较强的极性,根据丙烯腈含量的不同,其溶解度参数为18.5~21.0 ($J \cdot cm^{-3}$)^{1/2};而NR分子呈非极性,其溶解度参数为16.6 ($J \cdot cm^{-3}$)^{1/2}。NBR与NR的溶解度参数相差较大,因此二者很难共混^[3-5]。环氧化天然橡胶(ENR)经过环氧化改性后其极性明显增强,例如,ENR50的溶解度参数为18.72 ($J \cdot cm^{-3}$)^{1/2},其与NBR的相容性优于与NR的相容性^[5-6]。廖建和等^[7]对ENR/NBR并用胶的硫黄硫化体系和硫化条件等进行了系统研究,并取得了一定进展。

本工作将ENR与NBR共混,以过氧化二异丙

苯(DCP)作为硫化剂,制备ENR/NBR并用胶,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

ENR,环氧化率为50%,中国热带农业科学院产品;NBR,牌号Nipol 1043,丙烯腈含量为29%,日本瑞翁公司产品;炭黑N330,潍坊博拉碳材料有限公司产品;硫化剂DCP,国药集团化学试剂公司产品;增塑剂DOP、防老剂4010NA和助交联剂TAIC为一般工业品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机和QLB-50 D/Q型平板硫化机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;WHT-10A型测厚仪,江苏新真威试验机械有限公

基金项目:江苏省产学研合作项目(BY2021225);2021年江苏省高等学校优秀科技创新团队项目;2021年徐州市科技计划项目(KC21333)

作者简介:丛后罗(1982—),男,山东滕州人,徐州工业职业技术学院副教授,博士,从事高分子材料的合成、改性和应用研究。

E-mail:conghouluo@163.com

引用本文:丛后罗,董其轩,王锴,等.环氧化天然橡胶/丁腈橡胶并用胶的制备与性能研究[J].橡胶工业,2023,70(12):958-961.

Citation: CONG Houluo, DONG Qixuan, WANG Kai, et al. Preparation and properties of ENR/NBR blends[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(12): 958-961.

表1 试验配方
Tab. 1 Experimental formulas

配方编号	ENR	NBR	硫化剂DCP 份 phr
E-0	0	100	3
E-5	5	95	3
E-10	10	90	3
E-15	15	85	3
E-20	20	80	3
E-100	100	0	3
D1	20	80	1
D2	20	80	2
D3	20	80	3
D4	20	80	4
D5	20	80	5

注:配方其余组分及用量为炭黑N330 40,增塑剂DOP 5,防老剂4010NA 1.5,助交联剂TAIC 3。

公司产品;CP-25型冲片机,江都非金属材料试验机械厂产品;Nicolet Is10型傅里叶红外光谱(FTIR)仪,赛默飞世尔科技公司产品;RPA elite型橡胶加工分析(RPA)仪,美国TA公司产品;LX-A型邵氏硬度计,江都市真威试验机械有限公司产品;GT-AI-7000M型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,开炼机辊距设为0.5~1 mm,辊温设为40~60 °C。将ENR与NBR在开炼机上混炼均匀,薄通、打三角包5次,下片,共混胶停放24 h;先将ENR/NBR共混胶、小料、增塑剂DOP和炭黑N330在开炼机上混炼,再加入硫化剂DCP和助交联剂TAIC,翻炼均匀后薄通、打三角包5次,下片,混炼胶停放24 h备用。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 °C/10 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) FTIR分析:采用FTIR仪进行分析,测试温度为25 °C,采用全反射模式,对空气进行背景扫描,取试样上新鲜的断面置于探头下扫描32次,扫描波数范围为500~4 000 cm^{-1} 。

(2) 硫化特性:采用RPA仪按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为160 °C,频率为1.67 Hz,应变为7%。

(3) 物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试

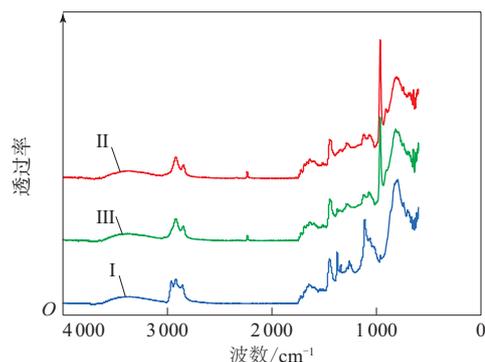
(直角形试样),拉伸速率均为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4) 滞后损失分析:采用电子拉力试验机测试硫化胶的应力-应变曲线以进行滞后损失分析,拉伸速率为100 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,伸长率为200%。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

ENR/NBR共混胶的FTIR谱如图1所示。



I—ENR; II—NBR; III—ENR/NBR共混胶(并用比20/80)。

图1 ENR/NBR共混胶的FTIR谱
Fig. 1 FTIR spectrums of ENR/NBR mixes

从图1可以看出:在NBR的谱线上2 230 cm^{-1} 处为—CN的特征吸收峰,967和910 cm^{-1} 处分别为顺式和反式-1,4-丁二烯结构单元中C—H的伸缩振动特征吸收峰,2 913 cm^{-1} 处为乙烯基中CH₂的不对称伸缩振动特征吸收峰,1 641 cm^{-1} 处为C=C的伸缩振动特征吸收峰,1 447 cm^{-1} 处为亚甲基的弯曲振动特征吸收峰;在ENR的谱线上817,1 642和2 872 cm^{-1} 处分别为C=C的弯曲振动、C=C的伸缩振动和C—O—C的振动特征吸收峰;在ENR/NBR共混胶的谱线上出现了ENR与NBR的共同特征吸收峰,说明ENR/NBR共混胶具有ENR与NBR的共性。

2.2 硫化特性

当硫化剂DCP用量为3份时,ENR用量对ENR/NBR胶料硫化曲线的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着ENR用量的增大,ENR/NBR胶料的 F_{max} 呈明显减小趋势,而 t_{10} 和 t_{90} 基本不变,说明ENR的加入对ENR/NBR胶料的交联密度有影响,而对胶料的焦烧时间和硫化速度影响不大。

当ENR/NBR并用比为20/80时,硫化剂DCP用量对ENR/NBR胶料硫化曲线的影响如图3所示。

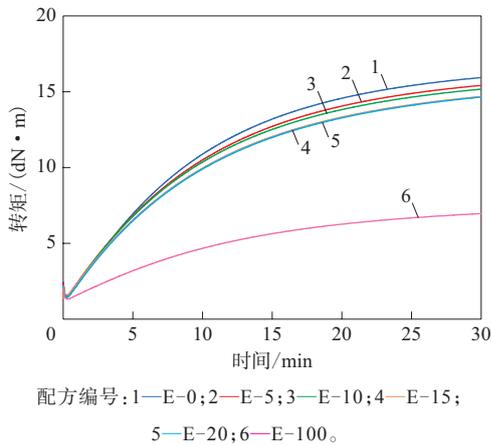


图2 ENR用量对ENR/NBR胶料硫化曲线的影响
Fig. 2 Effect of ENR dosages on vulcanization curves of ENR/NBR compounds

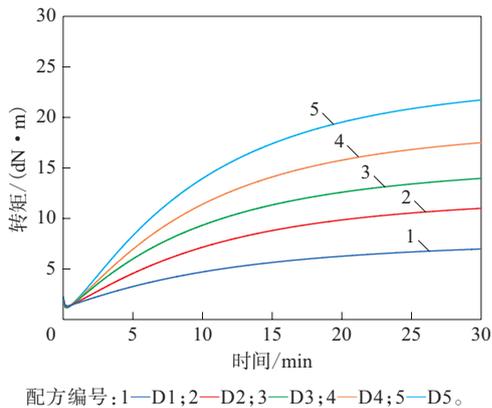


图3 硫化剂DCP用量对ENR/NBR胶料硫化曲线的影响
Fig. 3 Effect of curing agent DCP dosages on vulcanization curves of ENR/NBR compounds

表2 ENR和硫化剂DCP用量对ENR/NBR硫化胶物理性能的影响

Tab. 2 Effect of ENR and curing agent DCP dosages on physical properties of ENR/NBR vulcanizates

项 目	配方编号										
	E-0	E-5	E-10	E-15	E-20	E-100	D1	D2	D3	D4	D5
邵尔A型硬度/度	67	67	68	70	70	51	63	66	70	70	68
100%定伸应力/MPa	4.0	4.4	4.6	4.4	4.7	2.4	3.7	5.3	4.7	5.2	5.4
拉伸强度/MPa	15.8	15.9	16.6	16.2	15.7	10.2	15.4	17.6	15.7	14.3	11.4
拉断伸长率/%	340	390	451	392	352	387	393	503	352	284	226
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	38	38	38	37	31	33	44	37	35	31

剂DCP用量的增大,ENR/NBR硫化胶的交联密度增大,因此拉伸强度和拉断伸长率明显减小。

2.4 滞后损失分析

当硫化剂DCP用量为3份时,ENR/NBR硫化胶的应力-应变曲线如图4所示。根据面积积分计算得到ENR,NBR和ENR/NBR硫化胶的实际滞后圈面积分别为202.78,440.53和418.30。对ENR/

从图3可以看出,随着硫化剂DCP用量的增大,ENR/NBR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 基本不变, F_{\max} 增大,即交联密度增大,硫化程度增强,说明ENR/NBR胶料的硫化时间主要受硫化剂DCP的分解速度或半衰期的影响,受其用量的影响较小,但是硫化剂DCP用量对ENR/NBR胶料交联密度的影响较大。

2.3 物理性能

ENR和硫化剂DCP用量对ENR/NBR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,当硫化剂DCP用量为3份、ENR用量不大于20份时,随着ENR用量的增大,ENR/NBR硫化胶的物理性能变化不大,说明ENR在NBR中的分散良好,所形成的共混网络表现出一定的稳定性和均匀性。当ENR/NBR并用比为5/95~15/85时,ENR/NBR硫化胶的物理性能比NBR硫化胶有一定提高。

从表2还可以看出:当ENR/NBR并用比为20/80、硫化剂DCP用量为2~5份时,随着硫化剂DCP用量的增大,ENR/NBR硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小,而100%定伸应力先减小后增大;当硫化剂DCP用量为2份时,ENR/NBR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大。这是因为ENR/NBR硫化胶的交联密度较小,大分子受力取向,抵抗外力破坏的能力较强,从而表现出较高的拉伸强度和拉断伸长率;随着硫化

NBR硫化胶进行计算,如果交联网络均匀理想,理论滞后圈面积为392.98,而实际滞后圈面积为418.30,增大了6.4%,说明ENR/NBR硫化胶在拉伸过程中消耗了更多能量,反映出ENR与NBR的极性相近,ENR在NBR中的分散良好,这也解释了当ENR/NBR并用比为5/95~15/85时,ENR/NBR硫化胶的物理性能比NBR硫化胶有一定提高。

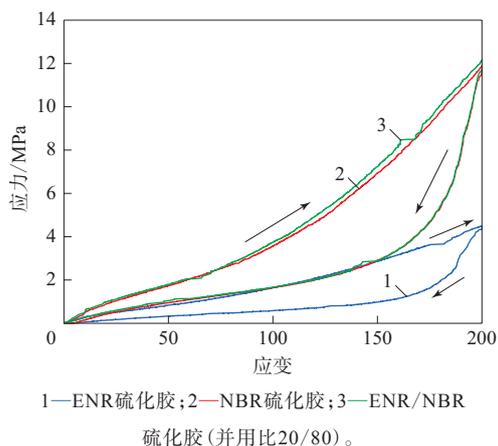


图4 ENR/NBR硫化胶的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of ENR/NBR vulcanizates

3 结论

(1) ENR/NBR并用比和硫化剂DCP用量对ENR/NBR胶料的焦烧时间和硫化速度影响不大。

(2) 当硫化剂DCP用量为3份、ENR/NBR并用比为5/95~15/85时, ENR/NBR硫化胶的物理性能比NBR硫化胶有一定提高; 当ENR/NBR并用比为20/80、硫化剂用量为2份时, ENR/NBR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率最大。

(3) 滞后损失分析表明ENR/NBR硫化胶在拉伸过程中消耗了更多能量。

参考文献:

[1] ZHAO X Y, NIU K J, XU Y, et al. Morphology and performance of

NR/NBR/ENR ternary rubber composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 107B: 106-112.

[2] 何灿忠, 彭政, 钟杰平, 等. 环氧化天然橡胶的研究进展[J]. *高分子通报*, 2012(2): 84-93.

HE C Z, PENG Z, ZHONG J P, et al. Research progress on epoxidized natural rubber[J]. *Polymer Bulletin*, 2012(2): 84-93.

[3] 韩廷会, 刘宏旭, 初晴, 等. 加料顺序对炭黑在天然橡胶/丁腈橡胶并用胶中偏析行为及补强行为的影响[J]. *特种橡胶制品*, 2020, 41(3): 1-4, 9.

HAN T H, LIU H X, CHU Q, et al. Effects of addition order on segregation behavior and reinforcement of carbon black in NR/NBR blends[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2020, 41(3): 1-4, 9.

[4] El-Nashar D E, Turkey G. Effect of mixing conditions and chemical cross-linking agents on the physicochemical and electrical properties of NR/NBR blends[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2003, 42(2): 269-284.

[5] 王梓轩, 宋维晓, 卢咏来, 等. 环氧化天然橡胶用作大分子界面改性剂的研究进展[J]. *橡胶工业*, 2022, 69(6): 474-479.

WANG Z X, SONG W X, LU Y L, et al. Research progress of ENR as macromolecular interfacial modifier[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69(6): 474-479.

[6] 吴友平, 张立群, 王一中, 等. 粘土/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. *材料研究学报*, 2000, 14(2): 188-192.

WU Y P, ZHANG L Q, WANG Y Z, et al. Study on structure-properties of clay/XNBR nanocomposite[J]. *Chinese Journal of Material Research*, 2000, 14(2): 188-192.

[7] 廖建和, 吕飞杰. 环氧化天然胶/丁腈胶共混物硫化条件的研究[J]. *热带作物学报*, 1992, 13(2): 23-30.

LIAO J H, LYU F J. Curing properties of ENR/NBR blends[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 1992, 13(2): 23-30.

收稿日期: 2023-06-14

Preparation and Properties of ENR/NBR Blends

CONG Houluo¹, DONG Qixuan¹, WANG Kai¹, XU Yunhui¹, WEI Bangfeng¹, ZHOU Jianshi²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Jiangsu Huaxin New Materials Co., Ltd, Xuzhou 221400, China)

Abstract: The epoxidized natural rubber (ENR) /nitrile rubber (NBR) blends were prepared using dicumyl peroxide (DCP) as a curing agent, and their properties were studied. The results showed that the ENR/NBR blending ratio and the curing agent DCP dosage had little effect on the scorching time and curing rate of ENR/NBR compound. When the curing agent DCP dosage was 3 phr and the ENR/NBR blending ratio was 5/95~15/85, the physical properties of ENR/NBR vulcanizate were slightly improved compared to NBR vulcanizate. When the ENR/NBR blending ratio was 20/80 and the curing agent DCP dosage was 2 phr, the tensile strength and elongation at break of ENR/NBR vulcanizate were the largest. The hysteresis loss analysis revealed that the ENR/NBR vulcanizate consumed more energy during the stretching process.

Key words: ENR; NBR; blend; curing characteristic; physical property; hysteresis loss