

LHNBR 增塑 HNBR 研究

张东恒, 马 豫, 岳冬梅, 薛 飞, 徐瑞清

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了液体氢化丁腈橡胶(LHNBR)对氢化丁腈橡胶(HNBR)的增塑效果, 并且与液体丁腈橡胶(LNBR)进行了比较。试验结果表明, LHNBR 是一种性能优异的高耐油性增塑剂; 与 LNBR 相比, LHNBR 可以使 HNBR 硫化胶具有更大的拉伸强度和扯断伸长率及更好的耐热性, 且混炼胶的粘度较低, 加工性能较好。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 液体氢化丁腈橡胶; 液体丁腈橡胶; 耐热性; 耐油性; 物理性能

中图分类号: TQ333.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)09-0517-04

氢化丁腈橡胶(HNBR)是一种综合性能十分优异的特种橡胶, 但其分子间作用力大, 胶料的硬度大, 低温柔顺性差, 加工性差, 因此为了减弱其分子间作用力, 赋予胶料较高的柔顺性和弹性, 必须添加增塑剂^[1]。

液体丁腈橡胶(LNBR)作为 NBR 的增塑剂, 可与 NBR 完全相容, 用量不受限制。在耐油制品中, LNBR 不会被油抽出而影响制品的性能, 但 LNBR 增塑 HNBR 时, 由于 LNBR 的不饱和性使 HNBR 的耐热、耐老化、耐臭氧等性能受到影响。为此, 本工作将 LNBR 进行催化加氢, 并采用液体氢化丁腈橡胶(LHNBR)作为 HNBR 的增塑剂进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号 Zetpol HSN 2010, 日本瑞翁公司产品; LHNBR, 氢化度 80%, 丙烯腈质量分数 0.40, 自制; 炭黑 N330, 天津海豚炭黑有限公司产品; 其它均为橡胶工业常用配合剂。

1.2 试验设备

160 mm×320 mm 开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t 平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; P3555B2型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验

厂产品; XSH 型邵尔橡胶硬度计, 营口市材料试验机厂产品; DSC-7 型差示扫描量热仪和 TG-2 型热重分析仪, 美国 PERKIN-ELMER 公司产品; INSTRON 1185 万能材料试验机, 英国英斯特朗公司产品。

1.3 基本配方

基本配方: HNBR 100; LHNBR(或 LNBR) 变量; 硫化剂双 25 变量{硫化剂双 25 与 [HNBR+LHNBR(或 LNBR)] 用量之比为 6:100}; 炭黑 N330 50; 防老剂 1010 1。

1.4 加工工艺

混炼工艺: 先将 HNBR 在 160 mm×320 mm 开炼机上塑炼, 然后加入除硫化体系以外的其它配合剂, 混炼均匀后缓慢加入 LHNBR, 最后加入硫化体系, 薄通下片。

硫化工艺: 采用 25 t 平板硫化机, 在压力为 15 MPa、温度为 170 °C 条件下进行硫化, 硫化时间为 t_{90} 。

1.5 性能测试

拉伸性能: 采用 INSTRON 1185 万能材料试验机, 按国家标准 GB/T 528—92 进行测试。

邵尔 A 型硬度: 按国家标准 GB/T 531—92 进行测试。

硫化速率: 采用 P3555B2 型盘式硫化仪在 170 °C 下进行测试, 以 $1/t_{50}$ {转矩为 $[M_L + 50(M_H - M_L)/100]$ 时所对应的硫化时间} 表征硫化反应速率。

玻璃化转变温度(T_g): 采用 DSC-7 型差示扫

基金项目: 国家教育部资助项目(JWJ3-2358)

作者简介: 张东恒(1969-)男, 甘肃榆中县人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶改性方面的研究工作。

描量热仪进行测量,扫描速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $-120\sim+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

耐油性:将尺寸为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的试样分别浸入 $5\text{ W}/40\text{ CD}^{+}$ 和 $10\text{ W}/40\text{ CD}^{+}$ 两种牌号的机油中,在室温下放置 144 h ,取出后用滤纸吸干试样表面的油,用分析天平测量其质量变化。

耐热性:采用 TG-2 型热重分析仪对硫化胶样进行耐热性分析,试验条件为:空气气氛,升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

LHNBR 对 HNBR 胶料硫化特性的影响见表 1。由表 1 可见,随着 LHNBR 用量的增大,胶料的粘度(由 M_L 表征)明显降低,即加工性能得到改善,但胶料的交联密度(由 M_H 表征)也明显降低,即强度降低。

表 1 增塑 HNBR 胶料的硫化特性

项 目	配 方 编 号					
	1	2	3	4	5	6
LHNBR 用量/份	0	10	15	20	25	0
LNBR 用量/份	0	0	0	0	0	15
硫化仪数据($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.61	6.97	6.06	5.12	4.48	6.18
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	54.37	39.24	37.23	35.17	32.98	34.99
t_{50}/min	4.03	4.33	4.60	4.60	4.75	4.73

加入 LHNBR 后,胶料的交联密度降低,这可能是由于所采用的过氧化物硫化体系不适合 HNBR 与 LHNBR 的共硫化所致,因为 LHNBR 的饱和度较高。若采用过氧化物/硫黄复合硫化体系,则有可能消除这种不利影响。

随着 LHNBR 用量增大即硫化剂双 25 用量增大,HNBR 胶料的硫化速率(由 $1/t_{50}$ 表征)变化很小(见表 1),这表明通过适当调整硫化剂的用量可使 HNBR 胶料的硫化速率基本不受 LHNBR 用量的影响。此外,与未添加增塑剂的胶料相比,当 LNBR 和 LHNBR 用量均为 15 份时,LHNBR 能更有效地降低胶料的粘度,且对交联密度和硫化速率的影响更小。

2.2 物理性能

LHNBR 增塑 HNBR 胶料的应力-应变关系曲线见图 1。由图 1 可见,未添加 LHNBR 时,

HNBR 胶料的应力-应变关系曲线斜率很大,拉伸强度较大,扯断伸长率较小。这是由于在拉伸过程中,HNBR 分子链产生结晶^[2],使胶料的拉伸强度增大。加入 LHNBR 后,HNBR 胶料的应力-应变关系曲线明显趋于平缓,扯断伸长率明显增大,其原因是 LHNBR 减小了 HNBR 分子间的作用力,破坏了 HNBR 分子链的拉伸结晶。LHNBR 用量为 $10\sim 25$ 份时,HNBR 胶料的应力-应变关系曲线斜率相近,说明此时 LHNBR 用量变化对 HNBR 胶料的应力-应变行为影响减弱。

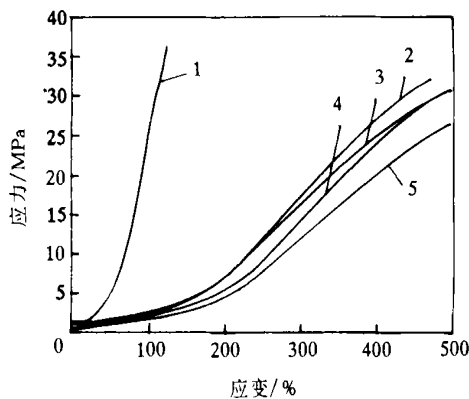


图 1 LHNBR 增塑 HNBR 胶料的应力-应变关系曲线

LHNBR 用量: 1—0 份; 2—10 份; 3—15 份;
4—20 份; 5—25 份

LNBR 和 LHNBR 对 HNBR 硫化胶物理性能的影响见表 2。由表 2 可见,随着 LHNBR 用量的增大,HNBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度减小,扯断伸长率增大,当 LHNBR 用量控制在 $10\sim 15$ 份时,可获得扯断伸长率(大于 400%)和拉伸强度(大于 30 MPa)均较理想的胶料。当 LNBR 和 LHNBR 用量均为 15 份时,LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶的扯断伸长率和拉伸强度较大,邵尔 A 型硬度较小,原因可能是 LHNBR 与 HNBR 之间具有更好的相容性,增塑效果较好,得到

表 2 L(H)NBR 对 HNBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
LHNBR 用量/份	10	15	20	25	0
LNBR 用量/份	0	0	0	0	15
邵尔 A 型硬度/度	66	64	63	58	65
拉伸强度/MPa	31.2	31.1	30.5	28.4	28.3
扯断伸长率/%	454	472	510	561	419

的胶料的粘度更小(见表 1), 加工时对 HNBR 分子链的剪切破坏作用小, 而且 LHNBR 对 HNBR 交联密度的影响也较小。

2.3 耐油性

采用军工发动机常用的 5W/40CD⁺ 和 10W/40CD⁺ 两种腐蚀性较强的机油, 室温下在机油中浸泡 144 h 后, LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶外观基本没有变化。LHNBR 对 HNBR 硫化胶耐油性的影响见图 2。由图 2 可见, 在 5W/40CD⁺ 机油中, HNBR 硫化胶的质量变化率≤0.55%。在 10W/40CD⁺ 机油中, LHNBR 用量≤10 份时, HNBR 硫化胶的质量变化率≤0.23%; LHNBR 用量>10 份时, 有少量 LHNBR 被抽出, HNBR 硫化胶的质量变化率为-0.5%~-0.1%; 与未添加 LHNBR 的 HNBR 硫化胶相比, LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶的质量变化率变化很小, 即 LHNBR 的用量对 HNBR 的耐油性基本无影响, 表明 LHNBR 是一种高耐油性增塑剂。

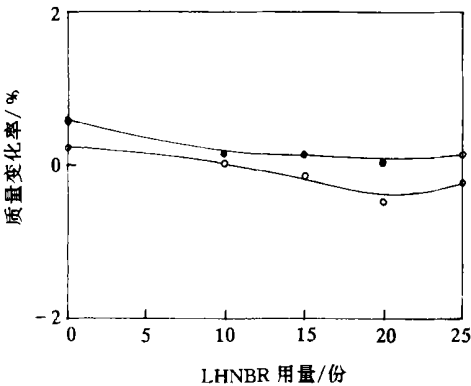


图 2 LHNBR 对 HNBR 硫化胶耐油性的影响
●—5W/40CD⁺ 机油; ○—10W/40CD⁺ 机油

2.4 耐热性

采用热重分析法(TG)研究了相同用量的 LHNBR 和 LNBR 对 HNBR 硫化胶耐热性的影响, 结果见图 3。由图 3 可见, 增塑 HNBR 硫化胶的 TG 曲线整体上均处于未添加增塑剂的 HNBR 硫化胶的 TG 曲线之下, 且胶料的质量变化率较大, 耐热性降低。在 400℃以下的温度区间, LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶的 TG 曲线与未添加增塑剂的 HNBR 硫化胶的 TG 曲线重合, 质量变化率没有因添加 LHNBR 而增大; 在约 450℃以下的较大温度区间, LNBR 增塑 HNBR 硫化胶的

TG 曲线均处于未添加增塑剂 HNBR 硫化胶和 LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶的 TG 曲线之下, 对应温度下的质量变化率较大。因此, 与 LNBR 相比, LHNBR 增塑 HNBR 硫化胶具有更好的耐热性能。

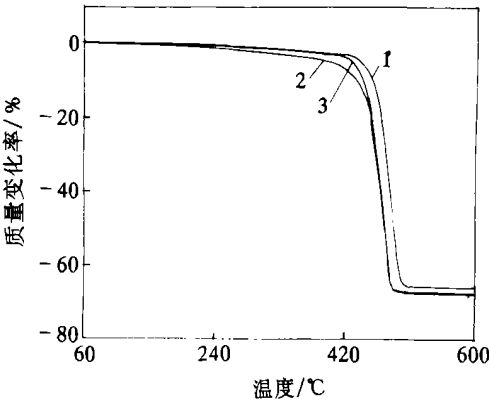


图 3 HNBR 硫化胶的 TG 曲线
1—未添加增塑剂; 2—LNBR 增塑; 3—LHNBR 增塑

2.5 低温柔顺性

LHNBR 增塑 HNBR 胶料的差示扫描量热曲线(DSC 曲线)见图 4。由图 4 可见, LHNBR 增塑 HNBR 胶料只有一个 T_g , 说明 LHNBR 与 HNBR 具有很好的相容性。未添加 LHNBR 时, HNBR 胶料的 T_g 为-19.0℃; LHNBR 用量为 15 份时, HNBR 胶料的 T_g 为-21.7℃, 降低了 2.7℃, 说明 LHNBR 作为 HNBR 的增塑剂, 可在一定程度上改善 HNBR 胶料的低温柔顺性。但当 LHNBR 用量增大为 25 份时, 其 T_g 为-21.1℃, 不但没有继续降低, 反而有升高趋势, 可见, 当 LHNBR 达到一定用量后, 再增大 LHNBR 的用量不利于改善 HNBR 胶料的低温柔顺性。

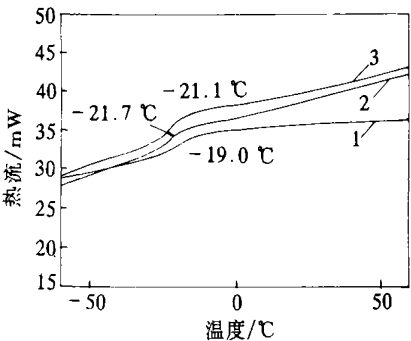


图 4 LHNBR 增塑 HNBR 胶料的 DSC 曲线
LHNBR 用量: 1—0 份; 2—15 份; 3—25 份

3 结论

LHNBR 分子结构与 HNBR 相似, 两者具有很好的相容性。与 LNBR 相比, LHNBR 作为 HNBR 的高耐油性增塑剂, 可降低 HNBR 胶料的粘度, 改善其加工性能, 同时, 可使 HNBR 硫化胶具有更大的拉伸强度和扯断伸长率及更好的耐热性, 而且 LHNBR 对 HNBR 胶料硫化特性的影响也较小。加入适量 LHNBR 可以降低 HNBR 胶料的 T_g , 从而在一定程度上改善其低温柔顺性。

致谢: 本工作得到了北京化工大学材料科学与工程学院伍社毛教授的热情帮助和指导, 在此深表感谢。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 373.
- [2] Kuba Y. 高饱和丁腈橡胶的结构与性能[J]. 李树仁译. 橡胶参考资料, 1998, 28(11):43.

收稿日期: 2002-03-09

Plasticization of HNBR with LHNBR

ZHANG Dong-heng, MA Yu, YUE Dong-mei, XUE Fei, XU Rui-qing

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The plasticization of HNBR with liquid HNBR (LHNBR) was investigated and compared to that with liquid NBR (LNBR). The test results showed that LHNBR was an excellent oil resistant plasticizer; and it gave HNBR compound lower viscosity and better processibility, and gave HNBR vulcanizate higher tensile strength, elongation at break and hot resistance when compared to LNBR.

Keywords: HNBR; LHNBR; LNBR; hot resistance; oil resistance; physical properties

双星产销量再创历史新高

中图分类号: F270.7 文献标识码: D

2002 年双星集团在努力巩固国内市场的基础上, 不断开拓国际市场, 产品销售量快速增长。上半年营业额实现 27.79 亿元, 同比增长 12.8%; 利润突破 7 656 万元, 同比增长 43.2%; 其中轮胎的销售收入同比增长 19%, 创下了历年来的最好业绩。

近年来, 双星集团面对越来越激烈的竞争环境, 结合自己的实际情况, 优化产品结构, 改革体制和机制, 进行战略调整, 实现了快速滚动发展。

(1) 大力实施品牌运营战略。从 1992 年起, 双星集团借助于资本市场这个杠杆, 大力实施低成本扩张, 在全国范围内建起了十几个生产基地, 实现了原料配套、生产、销售一条龙, 异地并购使企业获得了超常规的发展, 品牌不断增值。2002 年 1 月 16 日, 经北京无形资产评估中心评估, 双星品牌价值跃升为 100 亿元, 企业由大型二类企业跨入了特大型企业行列。变单纯注重创利润的“品牌经营”为现在的无形资产有形运营“经营品牌”。2002 年 2 月, 双星正式收购兼并了年产值 30 亿元的华青轮胎工业集团, 此举不仅使双星的

主营业务从微利制鞋业拓展到高利润的轮胎业, 同时迈进铸造机械、橡胶机械、绣品加工等新的加工业领域, 走出了一条“经营品牌”的道路。

(2) 加快扩大营销网络建设。以牌扩业、以牌聚资、以牌引才, 到社会上找力量、借资金、揽人才大建双星连锁店。吸引社会游资加盟双星, 收回的资金继续用来建店再卖店, 拓宽了产品销售网络, 形成了辐射全国各大城市, 达到各县、乡都有双星连锁店的销售布局, 从而让产品、连锁店快速全面地覆盖了中国市场。

(3) 运用多元化发展战略, 不断提高市场竞争力。本着“质量等于人品、质量等于良心、质量等于道德”的经营宗旨, 以高于国际标准的法规制度狠抓质量管理。以高质量的产品参与国际竞争的同时, 不放松新产品的开发。为提高产品的科技含量, 双星集团还开发了双星纳米袜、双星静电服等, 扩大了双星产品的市场覆盖面和市场影响力。

另外, 双星集团的房地产等行业也蓬勃发展, 这标志着双星集团已成功地进入“产业多元化、经贸全球化、市场国际化”战略新阶段, 为实现与国际水平接轨、创世界名牌的目标奠定了基础。

(双星集团宣传处 张艾丽供稿)