

NR/PVC/NBR 共混物的耐油性能研究

武 卫 莉

(齐齐哈尔大学 材料系, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 研究用 NBR 改善 NR/PVC 共混物的耐油性能,通过测试所设计的各配方共混物的拉伸强度、扯断伸长率、硬度、耐磨性和耐油性等性能,得出 NBR 改性 NR/PVC 共混体系的最佳配比关系。最佳配方为: PVC 30; NR 100; NBR 25; 硫黄 3; 促进剂 TMTD 0.8; 促进剂 D 1.5; 促进剂 DM 1.5; 白炭黑 40; 轻质碳酸钙 30; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 防老剂 D 2。共混物的耐油性能可达到 NBR 制品的要求。

关键词: NBR; NR; PVC; 共混物; 耐油性能

中图分类号: TQ332; TQ333; TQ325.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)10-0585-04

橡塑共混物兼备了塑料和橡胶的特性,其耐油性能高于一般橡胶。通常 NR 的耐油性能较差,在 120[#]汽油与苯的体积比为 3:1 的溶液中的质量变化率(23℃×24 h)大于 100%,而相同条件下橡塑共混物的质量变化率一般在 50%左右,但这仍很难满足高耐油性的要求,限制了橡塑共混物的应用与发展。

一些资料报道,提高橡塑共混物的耐油性能,可以通过向共混体系中加入高耐油性且有相容效果的第三组分,以达到既增大共混体系的相容性和力学性能又提高共混物的耐油性能的目的^[1~7]。本研究选用 NBR 作为 NR/PVC 体系的相容剂及高性能配合剂,以提高 NR/PVC 体系的耐油性能。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#]烟胶片,江苏仁爱橡胶股份有限公司提供。NBR, 牌号 NBR-26, 兰州化工厂产品。PVC, 牌号 SG-3, 无锡化工厂产品。高耐磨炭黑, 牌号 663, 鸡西永安化工厂产品。白炭黑 3 500 目; 轻质碳酸钙, 粒径 8 μm 以下, 河北高邑县化工总厂产品。其它助剂均为市售 3 级以上橡胶工业常用助剂。

1.2 基本配方

试验所设计的基本配方见表 1。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D 350×350×2 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; XQ-250 橡胶强力试验机, 上海非金属材料试验机厂产品; MH-74 磨耗试验机, 江苏省江都县真武试验机厂产品; 邵尔 A 型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品。

1.4 性能测试

拉伸强度、扯断伸长率、热空气老化性能和耐油性能均按相应国标测试。

2 结果与讨论

2.1 相容剂的选择

NBR 加入 NR/PVC 共混体系后可明显改善共混体系的耐油性能^[6]。本次试验选用在汽油与苯的体积比为 3:1 的溶液中的质量变化率(23℃×24 h)不大于 25%的 NBR 作为共混体系的相容剂^[7,8]。资料^[9]表明 PVC 不饱和度很低, 过多加入会影响共混体系的物理性能, 因此 PVC 的用量控制在 30 份以内, 试验结果见表 2。

从表 2 可以看出, 对于配方 2 和 6, NBR 加入共混体系后, 共混物的耐油性能有明显的改善; 对配方 16 和 17, NBR 用量增大, 共混体系的耐油性能进一步改善, 但由于 NBR 价格较高, 相应的成本也提高了; 而 NBR 用量为 25 份时共混物的耐

作者简介: 武卫莉(1961-)女, 安徽陆安人, 齐齐哈尔大学副教授, 学士, 主要从事高分子材料加工方面的研究。

表 1 基本配方 份

组 分	配方编号										
	2	6	9	10	13	15	16	17	21	22	标准
PVC	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	0
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
NBR	0	20	0	0	0	20	20	25	25	25	100
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3	3	3	3	3	3
促进剂 TMTD	0.5	0.5	0	0	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
促进剂 D	1	1	0	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	1	1	0	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CZ	0	0	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0
高耐磨炭黑	40	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0
白炭黑	0	0	0	0	40	40	40	40	30	50	40
轻质碳酸钙	0	0	0	0	30	30	30	30	30	30	30
氧化锌	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	4
硬脂酸	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 D	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

表 2 NBR 用量对 NR/PVC 共混物性能的影响

项 目	配方编号				
	标准	2	6	16	17
拉伸强度/MPa	5.9	14.5	17.6	17.9	19.8
扯断伸长率/%	210	234	230	270	288
扯断永久变形/%	15	13	15	14	15
邵尔 A 型硬度/度	65	65	68	64	65
阿克隆磨耗量/cm ³	1.0	1.5	1.2	1.0	0.8
混合溶剂中质量 变化率*/%	25	47	26	23	21
热空气老化(70℃×48 h)后					
拉伸强度变化率/%	10	40	30	20	10
扯断伸长率变化率/%	10	60	40	20	10

注：* 指共混物在汽油与苯体积比为 3∶1 的溶液中浸泡后的质量变化率(23℃×24 h)；硫化条件为 130℃/15 MPa×15 min。油性能达到 NBR 制品的要求，其它物理性能也较好，故 NBR 加入量以 25 份为宜。

2.2 助剂的选择^[10, 11]

一个完整的硫化体系主要由硫化剂、活化剂和促进剂组成。助剂选择是否合适直接影响着制品的性能。促进剂 TMTD、DM、D 及 CZ 是目前比较理想的促进剂。促进剂 TMTD 单独使用时用量应为 0.3~3 份，与其它促进剂并用时其用量不超过 1.5 份；促进剂 DM 用量一般为 1~2 份；促进剂 D 用量为 1~2 份；促进剂 CZ 用量为 0.5~2.5 份。硫化活化剂一般采用氧化锌和硬脂酸。氧化锌用量一般为 3~5 份，硬脂酸用量一般为 0.5~2 份。防老剂 D 最常用，用量一般为 1~

2 份。工业用补强剂主要是高耐磨炭黑及白炭黑，白炭黑用量较多时会使制品变硬，通常采用加轻质碳酸钙的方法来解决。通过试验选择各种助剂的种类和用量，试验结果见表 3。

从表 3 可以看出，配方 2 共混物的各项物理性能均高于配方 9 和 10 共混物。硫化后共混物的外观也表明配方 2 的综合性能较好，这证明了促进剂 TMTD/DM/D 组成的促进体系较好。配方 2 采用高耐磨炭黑，配方 13 采用白炭黑，从表 3 数据可以看出，添加白炭黑的共混物的物理性能优于添加高耐磨炭黑的，因此选用白炭黑作为补强剂。配方 15 和 16 在配方 13 的基础上分别调整了硫化体系的比例和氧化锌的用量并加 NBR，表 3 中数据表明，配方 16 共混物物理性能优于配方 13 和 15。增大 NBR 用量(配方 17)后，共混物的耐油性得到提高且其它物理性能也较好。配方 21 和 22 是在配方 17 的基础上分别减小和增大了白炭黑用量(10 份)，从表 3 可以看出，不论是减小还是增大白炭黑用量都使得共混物的物理性能降低，且白炭黑过量时降低的幅度比用量不足时大，表明白炭黑用量对共混物物理性能的影响很大，必须严格控制其用量。同时，白炭黑用量的改变使共混物的硬度和扯断伸长率也呈现出规律性的变化，即硬度增大时扯断伸长率减小，反之，硬度减小时扯断伸长率增大，因此可以用调节白炭黑用量或采取白炭黑与其它填料并

表 3 助剂选择试验结果对比

项 目	配方编号								
	2	9	10	13	15	16	17	21	22
拉伸强度/MPa	14.5	11.5	12.0	15.6	16.8	17.6	19.8	16.6	16.2
扯断伸长率/%	234	189	216	240	267	270	288	310	196
扯断永久变形/%	13	13	12	14	12	14	15	23	25
邵尔 A 型硬度/度	65	67	76	69	65	64	65	55	69
阿克隆磨耗/cm ³	1.5	1.6	1.3	1.8	1.4	1.0	0.8	1.8	1.8
混合溶剂中质量 变化率*/%	47	55	49	48	46	23	21	29	30
热空气老化(70℃×48 h)后									
拉伸强度变化率/%	40	40	50	40	30	20	10	10	20
扯断伸长率变化率/%	60	80	70	40	30	20	10	20	20

注：*同表 2。

用的方法来调节共混物的硬度和扯断伸长率。通过分析可知，配方 17 的综合物理性能较好，这是由于在配方 17 中加入 25 份的 NBR 后进一步改善了共混体系的相容性，且硫化体系较合理，促进了共混体系的共硫化。

因此，最佳配方为配方 17 (PVC 30; NR 100; NBR 25; 硫黄 3; 促进剂 TMTD 0.8; 促进剂 D 1.5; 促进剂 DM 1.5; 白炭黑 40; 轻质碳酸钙 30; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 防老剂 D 2)，此时，共混物的耐油性性能已达到了 NBR 制品的要求。

3 结论

(1)加入第三组分 NBR 可使 NR/PVC 共混物在汽油与苯之体积比为 3∶1 的溶液中浸泡后的质量变化率(23℃×24 h)降为 25%以下，基本达到了 NBR 制品的耐油标准，同时其它各项物理性能较好。

(2)NBR 用量越大，NBR/NR/PVC 共混体系的耐油性性能越好，但考虑到成本，NBR 的加入量以 25 份为宜。

(3)增大白炭黑的用量，共混物的硬度也提高，而拉伸强度和扯断伸长率等物理性能则有所降低。

(4)当配方为 PVC 30; NR 100; NBR 25; 硫黄 3; 促进剂 TMTD 0.8; 促进剂 D 1.5; 促进剂 DM 1.5; 白炭黑 40; 轻质碳酸钙

30; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 防老剂 D 2 时，共混物的综合性能最好。

参考文献:

[1] Zhu S H, Chan C M, Wong S C, *et al*. Mechanical properties of PVC/SBR blends compatibility by acrylonitrile-butadiene rubber and covulcanization[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(10): 1998-2006.

[2] Sanchezsolis A, Estrada M R, Cruz J, *et al*. On the properties and processing of polyethylene terephthalate/styrene-butadiene rubber blend[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5): 1216-1225.

[3] 陈福林, 王建华, 王纯娟, 等. NBR/PVC 共混物耐溶剂性能的研究[J]. 橡胶工业, 2000, 47(11): 652-654.

[4] 张 军, 钱润男, 秦志英, 等. PVC/NBR 再生胶共混型热塑性弹性体的研究[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(3): 168-171.

[5] 张 军, 钱润男, 秦志英, 等. 共混条件对 PVC/NBR 再生胶共混型热塑弹性体的影响[J]. 橡胶工业, 1998, 45(1): 31-33.

[6] 杜爱华, 吴明生. 动态硫化 CR/PVC 热塑性弹性体的性能[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1): 15-19.

[7] 朱景芬. 我国 NBR 的现状与发展趋势[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 558-560.

[8] 张 军, 梁亚平. 阻燃型 NBR 改性 PVC 软质泡沫塑料的研究[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(1): 36-40.

[9] 赵光贤. 橡塑共混[J]. 弹性体, 2001, 11(2): 48-52.

[10] 蒲启君. 我国橡胶助剂的现状与问题[J]. 橡胶工业, 2000, 47(1): 40-45.

[11] 梁星宇. 配方设计的相关性原理[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(2): 5-9.

收稿日期: 2002-04-07

Study on oil resistance of NR/PVC/NBR blend

WU Wei-li

(Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China)

Abstract: The oil resistance of NR/PVC blend was improved with NBR. The optimum blending ratio of NR/PVC/NBR was obtained by measuring the properties of test compounds, such as tensile strength, elongation at break, hardness, abrasion resistance and oil resistance. The optimum formula was as follows: PVC 30; NR 100; NBR 25; sulfur 3; accelerator TMTD 0.8; accelerator D 1.5; accelerator DM 1.5; silica 40; light calcium carbonate 30; zinc oxide 5; stearic acid 1.5; antioxidant D 2. The oil resistance of the test blend was comparable to that of NBR product.

Keywords: NBR; NR; PVC; blend; oil resistance

自制电控阀橡胶垫创造新效益

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标识码: D

双星运动鞋厂加强了对废旧部件的再利用,自制了一套模具用于硫化电控阀两端的橡胶垫,使旧的电控阀可以修复再利用。

成型生产线上各种风压的电控阀在使用过程中,因风内含有大量水、油混合物,使阀两端的橡胶垫长时间处于浸泡状态,过早老化并损坏,而此配件又很难购买,不得不更换新的电控阀。厂保全班经过试验,制作出符合电控阀橡胶垫规格的模具,原配件胶料改用 1521 胶料代替,硫化出该胶垫,可以修复已损坏的电控阀,而且修复后的电控阀比原新件使用时间还长。据统计,先后修复的旧电控阀约合 6 000 多元,每年可节约资金 1 万多元,从而使废旧部件可以修复再利用,创造了新的效益。

(青岛双星集团宣传处 张艾丽供稿)

国内外简讯 4 则

△2002 年 7 月 8 日,原中共中央政治局常委宋平同志在原山东省副书记马仲才、青岛市委秘书长孔心田等的陪同下,到双星集团进行了视察。宋平同志对双星集团逐步发展成为以鞋、服装、轮胎三大支柱产业为一体的综合性企业集团给予了高度评价,并祝愿双星早日实现创真正世界名牌的目标。

(双星集团宣传处 张艾丽供稿)

△2002 年 5 月 27~28 日,中国轮胎产品认证委员会认证中心的专家经过两天的审核,对山东玲珑橡胶有限公司的轮胎产品质量和保证能力给予了较高的评价。近期,产品通过检测完全符合 CCC 认证要求,在国内同行业率先通过了 CCC 认证,获准使用 CCC 标志。这是我公司继通过 ISO 9001—2000, DOT, ECE, QS 9000 和 VDA 6.1 之后取得的又一张通往市场的“绿卡”。

(山东玲珑橡胶有限公司 刘纯宝供稿)

△日前,烟台最大的全钢子午线轮胎生产车间在山东玲珑橡胶有限公司落成,该车间长 354 m,宽 72 m,位于轮胎工业园内。该公司的全钢子午线轮胎项目被国家经贸委列入“双高一优”工程,被烟台市政府列入“2358”工程,是当地市政府的重点技改项目之一,年生产能力 200 万套。这座烟台最大轮胎生产车间的落成标志着该项目建设一期工程顺利完成。目前,从国内外购进的高精尖全钢子午线轮胎生产设备已进入安装阶段。到今年 10 月全部设备正式投入运转后,将新增销售收入 4 亿多元,新增税金 7 200 万元。

(山东玲珑橡胶有限公司 刘纯宝供稿)

△Auto South China 2002——广州国际汽车展将于 2002 年 12 月 7~11 日在广州中国对外贸易中心举行。本次展览会由法兰克福展览(香港)有限公司、中汽对外经济技术合作公司及广东汽车行业协会共同主办。

(本刊讯)