

过氧化物与硫黄共硫化氢化丁腈橡胶的性能研究

王滕滕, 俞旭明, 马 锋, 刘小龙, 别龙娇

(宁波裕江特种胶带有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要:研究过氧化物/硫黄复合硫化体系对氢化丁腈橡胶(HNBR)性能的影响。结果表明:随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料的焦烧时间缩短,硫化速度加快,硫化胶的 100%定伸应力增大,压缩永久变形减小,耐热老化性能提高;随着硫黄用量的增大,胶料的硫化速度加快,硫化胶的粘合性能提高;促进剂 CZ 用量对 HNBR 胶料性能的影响不大;当硫化剂 DCP/硫黄/促进剂 CZ 用量比为 7/0.5/1 时,HNBR 胶料的综合性能最佳。

关键词:氢化丁腈橡胶;硫化体系;粘合性能;压缩永久变形;耐热老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)04-0207-04

氢化丁腈橡胶(HNBR)是一种综合性能优异的特种橡胶,可广泛应用在耐高温、耐油场合^[1],其性能研究是近年来橡胶行业的一大热点^[2-4]。HNBR 是 NBR 的氢化产物,氢化度不同,性能不同,其配合体系也有较大差异。部分氢化的 HNBR 既可用硫黄硫化,也可用过氧化物硫化;完全氢化的 HNBR 只能用过氧化物硫化。据文献^[5]报道,与过氧化物硫化体系相比,硫黄硫化的 HNBR 胶料拉伸强度高、弹性好、粘合性能好、动态性能更优异,但耐热性差,压缩永久变形大,而 HNBR 的某些重要应用领域(如汽车传动带)则恰恰要求其既要耐高温又要有良好的动态性能以及较低的压缩永久变形。因此,为满足综合性能的要求,必须采用过氧化物与硫黄复合硫化体系。目前关于 HNBR 硫化体系的研究主要集中于单一的过氧化物硫化体系或硫黄硫化体系,对过氧化物与硫黄共硫化 HNBR 的系统性研究未见报道。

本工作采用过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)与硫黄的复合硫化体系,研究硫化剂 DCP、硫黄和促进剂 CZ 用量对 HNBR 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号 3446,丙烯腈质量分数为 0.34,

作者简介:王滕滕(1986—),男,山东滕州人,宁波裕江特种胶带有限公司工程师,硕士,主要从事氢化丁腈橡胶配方及工艺优化设计方面的工作。

德国朗盛公司产品;炭黑 N550,美国卡博特化工有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,上海京华化工厂有限公司产品;硫化剂 DCP,荷兰阿克苏诺贝尔公司产品;甲基丙烯酸锌(ZDMA),南京友好助剂化工有限责任公司产品;T0400 型尼龙布,英国进口产品。

1.2 基本配方

HNBR 100,炭黑 N550 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,ZDMA 8,防老剂 ODA 2,防老剂 MBZ 0.5,石蜡 2,增塑剂 D810 6。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型两辊开炼机和 QLB-D 350×350×2 型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪、GT-AI7000-M 型电子拉力机和 GT-7049 型压缩永久变形测试器,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;邵氏 A 型硬度测定仪,上海化工机械四厂产品;401 型热空气老化箱,杭州蓝天化验仪器厂产品。

1.4 试样制备

首先将 HNBR 在辊距 0.8 mm 的开炼机上塑炼(薄通 7 次),然后将塑炼胶混炼。混炼工艺为:辊距调至 2 mm,依次加入防老剂 ODA 和 MBZ、氧化锌、硬脂酸、ZDMA 和石蜡,吃粉后加入炭黑、增塑剂,最后加入硫化剂,吃粉后左右割刀 3/4,重复 4 次,然后薄通打三角包 6 次后出片。混炼胶停放 16 h 后进行硫化,硫化条件为 160℃×1.5 t_{90} 。

1.5 性能测试

(1)粘合性能:将处理过的尼龙布与胶片叠放在一起,经平板硫化机硫化后采用电子拉力机进行尼龙布剥离测试,以拉伸时的最大力来表征粘合性能。

(2)其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂 DCP 用量的影响

2.1.1 硫化特性

硫化剂 DCP 用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响见表 1,表中 V_c 为硫化速率指数。

表 1 硫化剂 DCP 用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响(160℃)

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	4	5	6	7	8
$M_L/(dN \cdot m)$	0.81	0.72	0.70	0.53	0.51
$M_H/(dN \cdot m)$	12.92	13.62	15.51	16.47	16.98
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	12.11	12.90	14.81	15.94	16.47
t_{s1}/min	1.79	1.71	1.55	1.42	1.41
t_{s2}/min	2.72	2.62	2.53	2.30	2.27
t_{90}/min	22.11	21.51	20.97	20.65	20.42
V_c/min^{-1}	4.92	5.05	5.15	5.20	5.26

注:硫黄用量为 0.8 份,促进剂 CZ 用量为 1 份。

从表 1 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料的 $M_H - M_L$ 逐渐增大,说明胶料的交联密度增大,同时焦烧时间缩短, V_c 增大,说明在一定范围内,增大硫化剂 DCP 用量可以提高 HNBR 胶料的硫化速度,但硫化剂 DCP 用量不宜过大,否则对胶料的加工安全性不利。

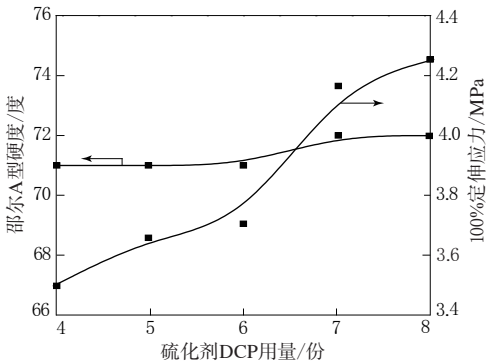
2.1.2 物理性能

硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶物理性能的影响见图 1。

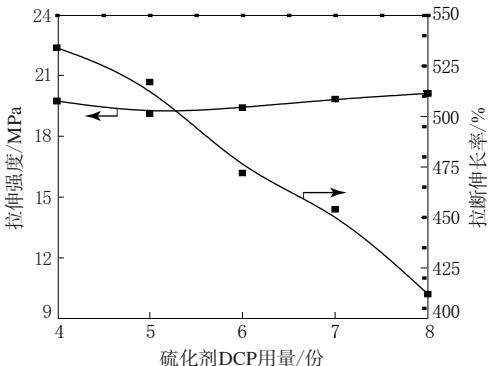
从图 1 可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的 100%定伸应力增大,拉伸强度并未提高,且始终保持在 21 MPa 左右,这是由于体系交联密度增大,同时导致交联网络不均匀性也随之增大;拉断伸长率明显减小,这是由于交联密度增大,交联网络更加致密,抵抗外力变形的能力提高,但链段活动能力的下降导致拉断伸长率下降。

2.1.3 粘合性能

硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶粘合性能



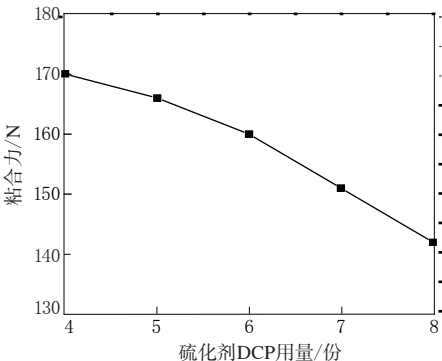
(a)邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力



(b)拉伸强度和拉断伸长率
注同表 1。

图 1 硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶物理性能的影响的影响见图 2。

从图 2 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料与尼龙布的粘合力下降,当硫化剂 DCP 用量从 4 份增大到 8 份时,橡胶与尼龙布的粘合力下降幅度接近 20%。分析认为,这可能是由于硫化剂 DCP 在橡胶中溶解后呈光亮的蜡状,这一形态对橡胶与尼龙布的粘合不利,硫化剂 DCP 用



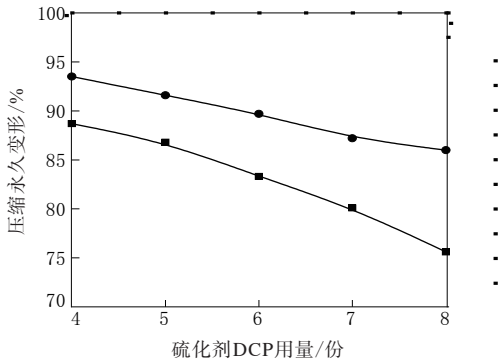
注同表 1。

图 2 硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响

量越大,硫化后残余量越多,因此粘合力越低。

2.1.4 压缩永久变形

硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶压缩永久变形的影响见图 3。



试验条件:■—130 °C×96 h,●—150 °C×96 h;

压缩率均为 25%。其余注同表 1。

图 3 硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶压缩永久变形的影响

从图 3 可以看出:无论是 130 °C 还是 150 °C 下,硫化胶的初始压缩永久变形均较大,这是因为当硫化剂 DCP 用量较小时,体系中多硫键比例较大,而多硫键键能小,在 130 °C 以上容易裂解,交联键裂解导致其弹性恢复能力变差,因此压缩永久变形大;随着硫化剂 DCP 用量的增大,压缩永久变形减小,这是因为硫化剂 DCP 硫化后形成的是 C—C 键,键能高,在 150 °C 以下,交联键裂解程度小^[6],交联键弹性恢复能力强,因此压缩永久变形低,而硫化剂 DCP 用量的增大使交联网络中 C—C 交联键比例提高,从而压缩永久变形更低。

2.1.5 耐热老化性能

硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶耐热老化性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出:在 130 或 150 °C 下老化后,硫化胶的拉伸强度增大,这是残余硫化剂 DCP 引发的后续交联造成的。随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度变化减小,拉断伸长率保持率增大,说明硫化胶的耐热老化性能提高,这是由于硫化剂 DCP 用量增大,硫化体系中耐高温性能更好的 C—C 键比例增大所致。

综上所述,当硫化剂 DCP 用量为 7 份时,HNBR 胶料的综合性能最佳,因此后续试验中硫化剂 DCP 用量固定为 7 份。

表 2 硫化剂 DCP 用量对 HNBR 硫化胶耐热老化性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	4	5	6	7	8
130 °C×96 h 热老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+9	+9	+8	+8
拉伸强度保持率/%	110	114	113	111	114
拉断伸长率保持率/%	55	58	59	61	62
150 °C×96 h 热老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+14	+13	+13	+12	+11
拉伸强度保持率/%	105	111	106	108	108
拉断伸长率保持率/%	34	37	40	45	50

注:同表 1。

2.2 硫黄/促进剂 CZ 用量的影响

硫黄/促进剂 CZ 用量比对 HNBR 胶料性能的影响见表 3。

表 3 硫黄/促进剂 CZ 用量比对 HNBR 胶料性能的影响

项 目	硫黄/促进剂 CZ 用量比				
	0.3/1	0.5/1	0.8/1	0.3/0.5	0.3/1.5
硫化仪数据(160 °C)					
$M_L/(dN \cdot m)$	0.82	0.69	0.53	0.80	0.78
$M_H/(dN \cdot m)$	15.33	16.38	16.47	15.08	15.39
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	14.51	15.69	15.94	14.28	14.61
t_{s1}/min	1.56	1.44	1.42	1.47	1.48
t_{s2}/min	2.68	2.49	2.30	2.67	2.71
t_{90}/min	26.55	23.44	20.65	26.61	26.00
V_c/min^{-1}	4.00	4.55	5.20	3.98	4.08
邵尔 A 型硬度/度	72	72	72	72	72
100%定伸应力/MPa	5.63	5.29	4.17	5.73	5.55
拉伸强度/MPa	20.73	20.95	20.86	20.67	20.40
拉断伸长率/%	336	405	454	320	351
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	49	55	38	41
粘合力/N	111	128	151	107	105
130 °C×96 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+7	+8	+5	+6
拉伸强度保持率/%	110	108	111	109	109
拉断伸长率保持率/%	86	80	61	87	76
压缩永久变形 ^{1)/} %	45	63	80	41	53
130 °C×168 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+10	+10	+10	+10
拉伸强度保持率/%	104	101	101	103	105
拉断伸长率保持率/%	76	72	54	78	71

注:1)试验条件为 130 °C×96 h,压缩率为 25%。

从表 3 可以看出:随着硫黄用量的增大,胶料的 $M_H - M_L$ 增大,焦烧时间缩短, V_c 增大,因此增大硫黄用量也可起到加速硫化的作用,但用量不宜过大;硫化胶的硬度和拉伸强度几乎未发生

变化,这可能是由于硫黄用量增大时,体系交联密度增大的部分是多硫键,而多硫键的强度小,多硫键数量与强度之间相互抵消取得了平衡;拉断伸长率和撕裂强度增大,但100%定伸应力减小,这是由于硫黄用量增大使得体系中多硫键数量增多,而多硫键键长长,键能小,分子链柔顺性好,形成的交联网络弹性优异;老化后硫化胶的硬度变化增大,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率减小,压缩永久变形增大,这是因为多硫键键能小,导致其耐热性较差,多硫键含量越大,耐热性越差;硫化胶的粘合性能明显提高。

从表3还可以看出,促进剂CZ用量对胶料的硫化特性几乎没有影响,对硫化胶的物理性能、粘合性能和耐热老化性能略有影响,且影响趋势与硫黄用量的影响趋势相似,这是由于促进剂CZ可以促进硫黄硫化体系发生交联反应,使得体系中含硫交联键增多。

综上分析,当硫黄/促进剂CZ用量比为0.5/1时,HNBR胶料的综合性能最佳。

3 结论

(1)在过氧化物/硫黄复合硫化体系中,增大硫化剂DCP用量,可以起到加速硫化、降低压缩永久变形、提高耐热老化性能的效果,但对硫化胶

的拉断伸长率和粘合性能不利。

(2)在过氧化物/硫黄复合硫化体系中,增大硫黄用量,可以提高硫化胶的拉断伸长率和粘合性能,但对压缩永久变形和耐热老化性能不利。

(3)促进剂CZ用量对HNBR胶料的硫化特性几乎无影响,但对其他性能略有影响,且影响趋势与硫黄用量的影响趋势相似。

(4)采用硫化剂DCP/硫黄/促进剂CZ用量比为7/0.5/1的复合硫化体系,HNBR胶料的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] 吴贻珍. HNBR及其在汽车传动带中的应用[J]. 橡胶工业, 2002, 49(4): 215-221.
- [2] 李颀, 赵素合, 潘岩. 加工工艺对ZDMA/N550/HNBR复合材料结构与性能影响[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(6): 19-23.
- [3] Li Q, Zhao S H, Pan Y, et al. 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.
- [4] 徐春燕, 吴友平, 赵素合. HNBR配合体系研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(2): 5-7.
- [5] 肖凤亮. Therban HNBR弹性体的硫黄与过氧化物交联[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(2): 3-6.
- [6] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

收稿日期: 2014-10-16

Study on Properties of Peroxide and Sulfur Cured HNBR

WANG Teng-teng, YU Xu-ming, MA Feng, LIU Xiao-long, BIE Long-jiao

(Ningbo Yujiang Special Rubber Belts Co., Ltd, Ningbo 315000, China)

Abstract: The effects of peroxide/sulfur curing systems on the properties of HNBR were investigated. The results showed that, as the addition level of curing agent DCP increased, the scorch time of compound was reduced, the curing rate increased, the modulus at 100% elongation of vulcanizate increased, the compression set decreased, and the thermal aging property was improved. As the addition level of sulfur increased, the curing rate of compound increased, and the adhesion improved. The addition level of accelerator CZ had little effect on the properties of HNBR compound. When the blending ratio of curing agent DCP/sulfur/accelerator CZ was 7/0.5/1, the comprehensive properties of HNBR compound were the best.

Key words: HNBR; curing system; adhesion; compression set; thermal aging property