

反式聚辛烯橡胶/丁腈橡胶并用胶的性能研究

陈 翔¹, 肖凤亮¹, 杨 晨²

(1. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510700; 2. 无锡市恒懋科贸有限公司, 江苏 无锡 214023)

摘要:研究反式聚辛烯橡胶(TOR)/丁腈橡胶(NBR)并用比对并用胶性能的影响。结果表明:随着 TOR 用量的增大,胶料的加工性能提高,焦烧时间变化不大, t_{90} 延长,硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力增大,拉伸强度、拉伸伸长率和回弹值总体减小,耐磨性能、耐 3 $\#$ 标准油性能和耐低温性能下降;TOR/NBR 硫化胶的玻璃化温度升高,低温下的储能模量、损耗模量和损耗因子减小。

关键词:反式聚辛烯橡胶;丁腈橡胶;物理性能;耐低温性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333. 7;TQ333. 99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)06-0330-05

反式聚辛烯橡胶(TOR)是一种部分结晶的低相对分子质量橡胶,其熔点为 54 ℃。这种聚合物在熔点以下会快速结晶,由线形分子与环状大分子相互缠绕组成,平均每 8 个碳原子就有 1 个双键。TOR 可用来改善其他胶料的加工性能,而且没有传统加工助剂的弊端^[1-2]。作为部分结晶的橡胶,TOR 表现出多重特性:在加工过程中具有增塑剂和加工助剂的作用,而交联反应后就是一种橡胶。TOR 用于生产挤出制品、注塑成型制品和压延制品时均能从不同方面改善胶料加工性能,满足产品设计要求,并最终制得高质量的橡胶制品^[3]。Halimatuddahlia^[4]和 J. Lohmar^[5]研究了 TOR 在高粘度聚合物中的应用以及在聚丙烯/三元乙丙橡胶/天然橡胶(NR)共混物中的应用。Y. W. Chang 等^[6]研究发现,TOR 可使橡胶的硫化速率和交联密度发生改变。P. P. Chattaraj^[7]通过研究 TOR 对 NR 的影响,发现 TOR 能够提高 NR 硫化胶的硬度和定伸应力。

一般采用丁腈橡胶(NBR)制造耐高压密封材料时,通常需要高填充以制备高硬度的胶料,而高填充往往会导致胶料的加工性能下降。为此,本工作研究 TOR 在 NBR 胶料中的应用,主要考察 TOR/NBR 并用比对并用胶加工性能、物理性

能、耐低温性能及动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 1846F,丙烯腈质量分数为 0.18,德国朗盛公司产品;TOR,牌号 VESTENAMER 8012,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]小于 10,赢创德固赛特种化学有限公司产品;喷雾炭黑,天津秋实炭黑厂产品;炭黑 N550,上海卡博特化工有限公司产品;增塑剂 DBS,淄博圣诺化工有限公司产品。

1.2 基本配方

TOR/NBR 100,喷雾炭黑 120,炭黑 N550 10,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂 DBS 20,防老剂 4010NA 1,硫黄 2,促进剂 DM 1.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;GT-H2000-PA 型无转子硫化仪和 GT-7061-ND 型低温脆性测试仪,高铁检测仪器有限公司产品;邵尔 A 型橡胶硬度计和 Z010 型高低温材料试验机,德国 Zwick 公司产品;EKT-TR100 型低温回缩试验机,上海百贺仪器科技有限公司产品;Taber 5135 型磨耗机,美国 Taber 公司产品;DMA242C 型动态热力学分析仪和 209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

基金项目:国家重大科技专项项目(2013ZX04010021);广州市科技计划项目(2013g4300050)

作者简介:陈翔(1986—),男,安徽蚌埠人,广州机械科学研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶密封材料的研发工作。

1.4 试样制备

在开炼机上先将 NBR 薄通 3 次,包辊后加入 TOR,胶温达到 60 ℃左右,再薄通 5 次后依次加入小料、炭黑、增塑剂、促进剂和硫黄,吃料后左右 3/4 各割刀 3 次,薄通打三角包 6 次,排气下片。

混炼胶停放 12 h 后采用无转子硫化仪测定 t_{90} 。试样在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 170 ℃/15 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1)硫化特性。采用无转子硫化仪按 ASTM D 2084—2007《用振荡盘式硫化计测定橡胶硫化特性的试验方法》进行测试,测试温度为 170 ℃,转子转动角度为 $\pm 1^\circ$,频率为 1.67 Hz。

(2)物理性能。拉伸性能按 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》进行测试,采用 II 型试样,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,测试温度为(23 $\pm$ 2) ℃;撕裂强度按 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,采用直角形试样。

(3)Taber 磨损性能。按 GB/T 1768—2006《色漆和清漆 耐磨性的测定 旋转橡胶砂轮法》进行测试,试样为直径 100 mm、厚度为 2 mm 的圆形硫化胶片,负荷为 250 g,转速为 60 r $\cdot$ min⁻¹,测试 1 000 r 后试样的质量损失。

(4)压缩永久变形。按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试,采用 B 型试样,试验条件为:100 ℃ $\times$ 70 h 和 -50 ℃ $\times$ 70 h,压缩率 25%。

(5)耐油性能。采用 ASTM 1# 和 3# 标准油,试验条件为 100 ℃ $\times$ 70 h。

(6)耐低温性能。按 GB/T 7758—2002《硫化橡胶 低温性能的测定温度回缩法(TR 试验)》进行测试,试验条件为:试样夹持间距 50 mm,升温速率 1 ℃ $\cdot$ min⁻¹,冷却介质 工业酒精,伸长率 100%,起始温度 -70 ℃。

(7)动态力学性能。采用动态热力学分析仪进行测试,试验条件为:温度范围 -100 $\sim$ +100 ℃,升温速率 3 ℃ $\cdot$ min⁻¹,频率 1 Hz。

(8)TG 分析。采用 TG 分析仪进行分析,试

验条件为:温度范围 室温 $\sim$ 800 ℃,升温速率 10 ℃ $\cdot$ min⁻¹,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

TOR/NBR 并用比对并用胶硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 TOR/NBR 并用比对并用胶硫化特性的影响

项 目	TOR/NBR 并用比				
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60
门尼粘度[ML(1+4)					
100 ℃]	47.56	46.73	44.25	40.67	37.97
M_L /(dN $\cdot$ m)	6.56	5.69	5.50	5.22	4.93
M_H /(dN $\cdot$ m)	45.95	48.03	47.56	45.92	45.64
M_H-M_L /(dN $\cdot$ m)	39.39	42.34	42.06	40.70	40.71
t_{s2} /min	1.10	1.10	1.13	1.12	1.08
t_{90} /min	2.60	2.80	2.98	3.12	3.23

从表 1 可以看出:随着 TOR 用量的增大,胶料的门尼粘度和 M_L 减小,说明 TOR 的加入能够改善胶料的加工性能;与未加 TOR 的胶料相比,并用 10 份 TOR 即可明显增大胶料的 M_H 和交联程度(M_H-M_L),但继续增大 TOR 用量,胶料的 M_H 和交联程度反而呈下降趋势,这是由于 TOR 在高温下粘度低、硫化速度慢,因此随着 TOR 用量的增大,胶料的转矩反而减小;胶料的 t_{s2} 基本不变,而 t_{90} 延长,这是由于同等条件下 TOR 的硫化速度比 NBR 慢所致。

2.2 物理性能

TOR/NBR 并用比对并用胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着 TOR 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力增大,这是由于 TOR 在硫化过程中也参与了交联反应,成为橡胶交联网络的一部分,而且还具有结晶性,因此硬度和定伸应力均增大;硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和回弹值总体减小,Taber 磨损量增大,而撕裂强度和脆性温度变化不大;与未加 TOR 的硫化胶相比,加入 TOR 的硫化胶压缩永久变形增大。

热空气老化后,随着 TOR 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度变化和拉断伸长率变化率均减小,拉伸强度变化率呈增大趋势。

表 2 TOR/NBR 并用比对并用胶物理性能的影响

项 目	TOR/NBR 并用比				
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60
邵尔 A 型硬度/度	75	77	79	80	82
100%定伸应力/MPa	5.6	6.1	6.6	6.8	7.4
拉伸强度/MPa	12.2	11.9	11.8	11.4	11.5
拉断伸长率/%	206	200	190	182	169
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	15	15	14	14
脆性温度/℃	-65	-66	-66	-65	-64
Taber 磨耗量/mg	11.8	12.2	18.0	20.3	61.8
回弹值/%	50	48	47	47	45
压缩永久变形 ¹⁾ /%	57	59	62	60	58
100℃×70 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+16	+14	+13	+12	+11
拉伸强度变化率/%	+6	+12	+12	+16	+18
拉断伸长率变化率/%	-54	-50	-48	-46	-43

注:1)试验条件为 100℃×70 h。

2.3 耐油性

TOR/NBR 并用比对并用胶耐油性能的影响如表 3 所示。

表 3 TOR/NBR 并用比对并用胶耐油性能的影响

项 目	TOR/NBR 并用比				
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60
1# 标准油浸泡后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+8	+7	+4	+4	+1
拉伸强度变化率/%	+7	+12	+8	+7	+4
拉断伸长率变化率/%	-21	-21	-25	-27	-23
质量变化率/%	-6	-4	-3	-1	+1
体积变化率/%	-7	-4	-2	0	+3
3# 标准油浸泡后					
邵尔 A 型硬度变化/度	-17	-19	-20	-22	-25
拉伸强度变化率/%	-21	-22	-29	-30	-36
拉断伸长率变化率/%	-10	-14	-17	-20	-23
质量变化率/%	+22	+25	+28	+31	+34
体积变化率/%	+31	+36	+40	+45	+48

从表 3 可以看出:1# 标准油浸泡后,随着 TOR 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度变化减小;TOR 用量为 10 份的硫化胶拉伸强度变化率明显大于未加 TOR 的硫化胶,但 TOR 用量继续增大时,硫化胶的拉伸强度变化率减小;未加 TOR 硫化胶的质量和体积均减小,随着 TOR 用量的增大,硫化胶的质量和体积降幅减小,当 TOR 用量为 40 份时,硫化胶的质量和体积均增大。这是由于 1# 标准油会抽出试样中的部分增塑剂,因此未加 TOR 或并用少量 TOR 时,硫化胶的质量和体积均减小,但由于 TOR 是非极性

橡胶,当其用量较大时吸收的 1# 标准油也较多,因此硫化胶的质量和体积均增大。

从表 3 还可以看出:3# 标准油浸泡后,随着 TOR 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率的降幅均增大,而质量和体积的增幅也增大。这是由于 NBR 中含有极性基团,而 TOR 中不含极性基团,因此随着 TOR 用量的增大,硫化胶的耐 3# 标准油性能下降幅度更大。

2.4 耐低温性能

TOR/NBR 并用比对并用胶耐低温性能的影响如表 4 所示,表中 T_{R10} , T_{R30} , T_{R50} 和 T_{R70} 分别表示回缩率为 10%,30%,50%和 70%时所对应的温度。

表 4 TOR/NBR 并用比对并用胶耐低温性能的影响

项 目	TOR/NBR 并用比				
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60
$T_{R10}/℃$	-55.7	-54.5	-50.6	-50.2	-47.0
$T_{R30}/℃$	-44.6	-42.2	-41.4	-39.8	-34.9
$T_{R50}/℃$	-38.3	-35.9	-36.0	-33.6	-28.0
$T_{R70}/℃$	-33.6	-30.6	-30.8	-26.8	-16.5
压缩永久变形 ¹⁾ /%	2	4	5	6	8

注:1)试验条件为-50℃×70 h。

从表 4 可以看出,随着 TOR 用量的增大,硫化胶的 $T_{R10} \sim T_{R70}$ 均呈升高趋势。这说明并用 TOR 的硫化胶结晶温度较高,低温下的弹性差,且 TOR 用量越大,弹性越差。

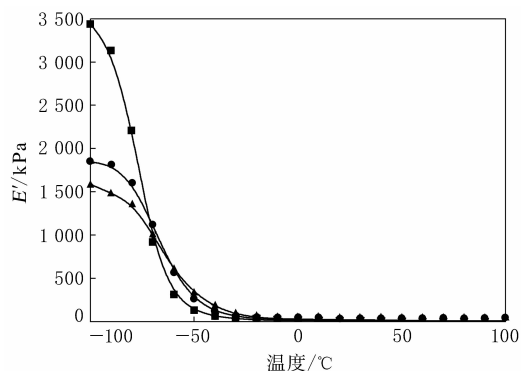
从表 4 还可以看出,加入 TOR 的硫化胶低温下的压缩永久变形增大,且随着 TOR 用量的增大,硫化胶的压缩永久变形逐渐增大。

2.5 动态力学性能

TOR/NBR 并用比对并用胶动态力学性能的影响如图 1~4 所示,图中 E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

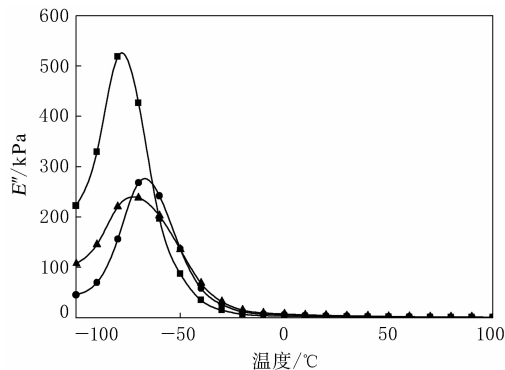
从图 1 可以看出:低温下未加 TOR 的硫化胶 E' 最大,随着 TOR 用量的增大, E' 减小;随着温度的升高,硫化胶的 E' 呈下降趋势,且当温度升至-25℃后,不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 E' 基本趋于一致。

从图 2 可以看出:当温度在-100~-75℃时,TOR/NBR 并用比为 20/80 的硫化胶 E'' 小于 TOR/NBR 并用比为 40/60 的硫化胶;而当温度



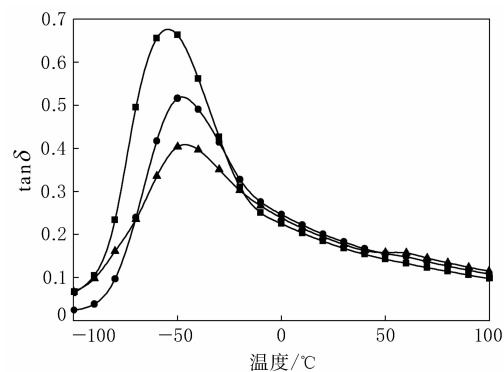
TOR/NBR 并用比: ■—0/100; ●—20/80; ▲—40/60。

图1 不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 E' -温度曲线



注同图1。

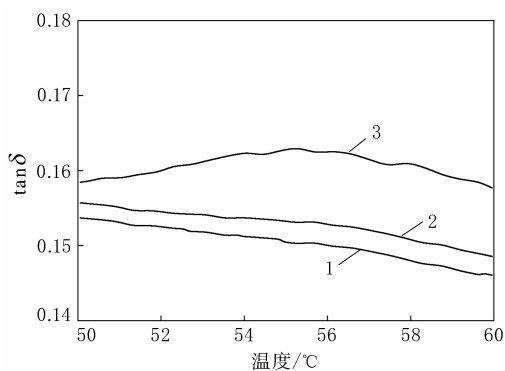
图2 不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 E'' -温度曲线



注同图1。

图3 不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
高于 -75°C 后, TOR/NBR 并用比为 20/80 的硫化胶的 E'' 则大于 TOR/NBR 并用比为 40/60 的硫化胶; 低温下未加 TOR 的硫化胶 E'' 最大, 温度高于 -25°C 后, 不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 E'' 基本趋于一致。

从图3可以看出: TOR/NBR 并用比为 0/100, 20/80 和 40/60 硫化胶的玻璃化温度(T_g)分别为 -55°C , -48°C 和 -46°C , 说明加入 TOR 可提



TOR/NBR 并用比: 1—0/100; 2—20/80; 3—40/60。

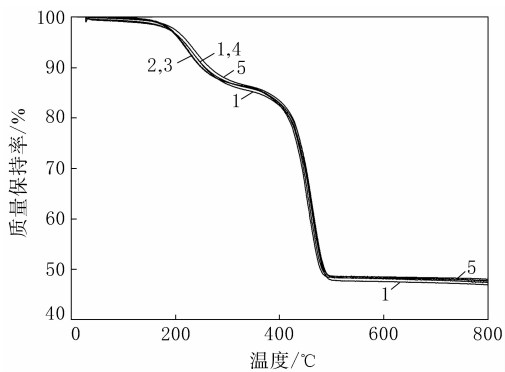
图4 局部放大的不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

高硫化胶的 T_g , 导致耐低温范围缩小, 同时使 T_g 附近的 $\tan\delta$ 值减小; 而且 TOR 用量越大, T_g 越高, T_g 附近的 $\tan\delta$ 值也越小。

从图4可以看出, TOR 的熔点约为 54°C , 由于 TOR/NBR 并用比为 40/60 的试样中 TOR 用量较多, 导致其在 55°C 附近的 $\tan\delta$ 值略有增大, 说明 TOR 在硫化胶中还是会表现出结晶特性。

2.6 TG 分析

不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 TG 曲线如图5所示。



TOR/NBR 并用比: 1—0/100; 2—10/90; 3—20/80; 4—30/70; 5—40/60。

图5 不同并用比的 TOR/NBR 硫化胶的 TG 曲线

TOR/NBR 并用比为 0/100, 10/90, 20/80, 30/70 和 40/60 的硫化胶质量变化率分别为 -52.42% , -51.85% , -51.43% , -51.66% 和 -51.60% , 可见加入 TOR 的硫化胶质量损失略小于未加 TOR 的硫化胶, 总体来说 TOR 对硫化胶的质量损失基本没有影响。

从图5可以看出: 在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, 硫化胶

的质量损失速率较大,是由于油类和增塑剂等挥发造成的;当温度为 400~500 °C 时,硫化胶的质量损失速率快速增大,此时基本上是由于聚合物的分解造成的;未加 TOR 的硫化胶 TG 曲线与加入 TOR 的硫化胶基本重合,说明 TOR 与 NBR 相容性较好,导致各并用体系的分解温度基本一致。

3 结论

(1)TOR 与 NBR 并用可以改善胶料的加工性能,不影响焦烧时间,但会延长硫化时间。

(2)随着 TOR 用量的增大,TOR/NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力增大,拉伸强度、拉断伸长率和回弹值总体减小,耐磨性能、耐 3# 标准油性能和耐低温性能下降。

(3)TOR/NBR 硫化胶的 T_g 升高,低温下的 E' , E'' 和 $\tan\delta$ 减小。

参考文献:

[1] Nah C. Effects of Trans-polyoctylene Rubber on Rheological

and Green Tensile Properties of Natural Rubber/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends[J]. Polymer International, 2002, 51(3):245-252.

[2] Commereuc S, Lacoste J. Photo- and Thermo-oxidation of Polyoctenamer. Photostability of Hydroperoxides[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57(1):31-41.

[3] 栾怡娴. VESTERNAMER® 反式聚辛烯橡胶的特性及应用[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(12):24-26.

[4] Halimatuddahlia, Ismail H, Akil H Md. The Effects of Trans-polyoctylene Rubber (TOR) and Dynamic Vulcanization on Properties of PP/EPDM/NR Blends[J]. Progress in Rubber, Plastic & Recycling Technology, 2005, 21(4):39-53.

[5] Lohmar J. Electromicroscopic Investigations of the Phase morphology in Rubber Blends Containing Poly-trans-octenylenes[J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 1986, 39(11):1065-1070.

[6] Chang Y W, Shin Y S, Chun S, et al. Effects of Trans-polyoctylene Rubber (TOR) on the Properties of NR/EPDM Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(5):749-756.

[7] Chattaraj P P. Effect of High Crystalline Trans-polyoctenylenes (TOR) on Different Cure Systems of NR Compounds[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1994, 26(2):74-92.

收稿日期:2014-12-29

Study on Properties of TOR/NBR Blends

CHEN Xiang¹, XIAO Feng-liang¹, YANG Chen²

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510700, China; 2. TrumpSuper Investment Corp., Ltd, Wuxi 214023, China)

Abstract: The effect of trans-polyoctylene rubber (TOR)/NBR blending ratio on the properties of the TOR/NBR blend was investigated. The results showed that, as the addition level of TOR increased, the processability of the compound was improved, the scorch time changed a little, and t_{90} was extended. Meanwhile, the Shore A hardness and modulus at 100% elongation of the vulcanizates increased, the tensile strength, elongation at break and resilience generally decreased, and the wear resistance, oil resistance and low temperature resistance decreased. The glass transition temperature of the vulcanizates increased with the increase of TOR percentage, and the storage modulus, loss modulus and loss factor at low temperature range decreased.

Key words: TOR; NBR; physical property; low temperature resistance; dynamic property

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告