

810酯/古马隆树脂并用 对氢化丁腈橡胶性能的影响

王滕滕, 别龙娇, 刘小龙

(宁波裕江特种胶带有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 研究液体邻苯二甲酸正辛正癸酯(810酯)/固体古马隆树脂并用对比氢化丁腈橡胶(HNBR)性能的影响。结果表明: 810酯的增塑效果比古马隆树脂好; 随着810酯/古马隆树脂并用比(总用量12份)减小, 胶料的焦烧时间变化不大, 硫化速度加快, 硬度、拉断伸长率和粘合性能提高, 拉伸强度略有下降, 定伸应力和耐热老化性能先提高后降低; 810酯/古马隆树脂并用比为8/4时, 胶料的综合性能较好。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 810酯; 古马隆树脂; 物理性能; 粘合性能

氢化丁腈橡胶(HNBR)具有优异的耐高温性能、耐油性能、耐臭氧性能及良好的加工性能^[1], 可用于航空、油田、汽车等领域橡胶制品的生产^[2]。研究^[3]表明, 液体增塑剂用量过大不利于HNBR与骨架材料粘合, 且液体增塑剂在高温环境中易挥发, 导致胶料硬化、弹性降低, 从而造成橡胶制品早期损坏。为防止这种现象出现, 常采用固体增塑剂代替部分液体增塑剂, 同时兼顾胶料其它性能, 如加工性能、物理性能及耐热老化性能等, 以期胶料综合性能最佳。基于以上目的, 本工作采用既有增粘又有增塑作用的固体古马隆树脂与低挥发环保液体邻苯二甲酸正辛正癸酯(810酯)并用作HNBR增塑体系, 研究其并用对比HNBR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号3446, 丙烯腈含量34%, 德国朗盛化学有限公司产品; 810酯, 山东齐鲁增塑剂股份有限公司产品; 古马隆树脂, 河北衡水鸿运化工有限公司产品; 炭黑N330, 美国卡博特炭黑有限公司产品; 氧化锌和硬脂酸, 上海京华化工厂有限公司产品; 过氧化物DCP, 荷兰阿克苏诺贝尔公司

产品; 尼龙帆布, 英国进口产品; 玻璃线绳, 日本板硝子株式会社产品。

1.2 主要设备与仪器

S(X)K-160A型开炼机和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-A17000-M型电子拉力机和GT-7049型压缩永久变形测试器, 台湾高铁科技股份有限公司产品; 邵尔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; KT-2000M型门尼粘度仪, 晔中科技有限公司产品。

1.3 基本配方

HNBR3446, 100; 炭黑N330, 60; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 过氧化物DCP, 4; 助交联剂HVA-2, 0.8, 硫黄, 0.3; 促进剂TMTD, 1; 防老剂445, 2; 810酯/古马隆树脂, 12。

1.4 试样制备

在开炼机上先进行HNBR塑炼(薄通10次), 然后进行胶料混炼, 混炼工艺为: 辊距调至2 mm, 依次加入防老剂445、氧化锌、古马隆树脂和硬脂酸, 吃粉完毕后依次加入炭黑N330和810酯, 最后加入硫化剂和促进剂, 左、右割刀3/4, 重复4

次,然后薄通打三角包6次后出片,将混炼胶停放16 h后硫化,硫化胶在标准温度下停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

粘合力测试:将胶片与尼龙帆布叠置并在平板硫化机上硫化,从硫化胶片上裁出110 mm×25 mm的试样,将试样在电子拉力机上进行胶与布的剥离试验,以最大剥离力作为胶与布的粘合力。

其余各项性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

810酯/古马隆树脂并用比对胶料门尼粘度的影响如图1所示。从图1可以看出,随着810酯/古马隆树脂并用比减小,胶料的门尼粘度明显提高,说明810酯的增塑效果比古马隆树脂好。

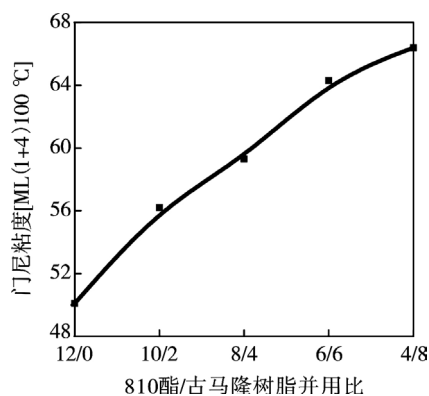


图1 810酯/古马隆树脂并用比对胶料门尼粘度的影响

2.2 硫化特性

810酯/古马隆树脂并用比对胶料硫化特性(170℃)的影响如表1所示。从表1可以看出,随着810酯/古马隆树脂并用比减小,胶料的 M_L 增大,此变化规律与门尼粘度变化规律一致; $M_H - M_L$ 呈略微下降趋势,说明胶料交联密度略有降低;焦烧时间变化不大,硫化速度指数总体增大,硫化速度提高。

2.3 物理性能

810酯/古马隆树脂并用比对胶料物理性能的影响如图2所示。从图2(a)可以看出:随着810酯/古马隆树脂并用比减小,胶料的邵尔A型硬度提高,这是因为增塑效果较好的810酯用量减小;100%定伸应力先提高,原因是古马隆树脂可有效提高炭黑在橡胶中的分散性^[4],使炭黑形成的包容胶含量提高,抵抗外力的作用增强,但当古马隆树脂用量超过2份后,100%定伸应力降低,原因是本研究采用的硫化剂是过氧化物/硫黄并用体系,古马隆树脂分子中的杂环结构可提高硫黄在橡胶中的溶解性^[4],当其用量较小时对硫黄溶解度影响程度小,当其用量较大时,硫黄在橡胶中的溶解度提高,交联体系中硫黄形成的多硫键所占比例增大,而硫黄形成的多硫键比过氧化物形成的碳-碳交联键柔顺性好^[5]。从图2(b)可以看出:随着810酯/古马隆树脂并用比减小,胶料的拉伸强度略有下降,此变化规律与 $M_H - M_L$ 变化规律一致,是胶料交联密度降低引起的;拉断伸长率明显提高,特别是当古马隆树脂用量超过4份后,提高速度急剧加快,原

表1 810酯/古马隆树脂并用比对胶料硫化特性的影响

项 目	810酯/古马隆树脂并用比				
	12/0	10/2	8/4	6/6	4/8
$M_L / (N \cdot m^{-1})$	0.647	0.755	0.775	0.824	0.892
$M_H / (N \cdot m^{-1})$	18.897	19.496	18.280	18.162	17.436
$M_H - M_L / (N \cdot m^{-1})$	18.250	18.741	17.505	17.338	16.544
t_{s1}/min	0.69	0.65	0.63	0.67	0.65
t_{s2}/min	0.93	0.88	0.85	0.91	0.89
t_{c90}/min	13.67	11.79	11.99	11.75	9.96
硫化速度指数 ¹⁾	7.70	8.98	8.80	9.03	10.74

注: 1) $100 / (t_{c90} - t_{s2})$ 。

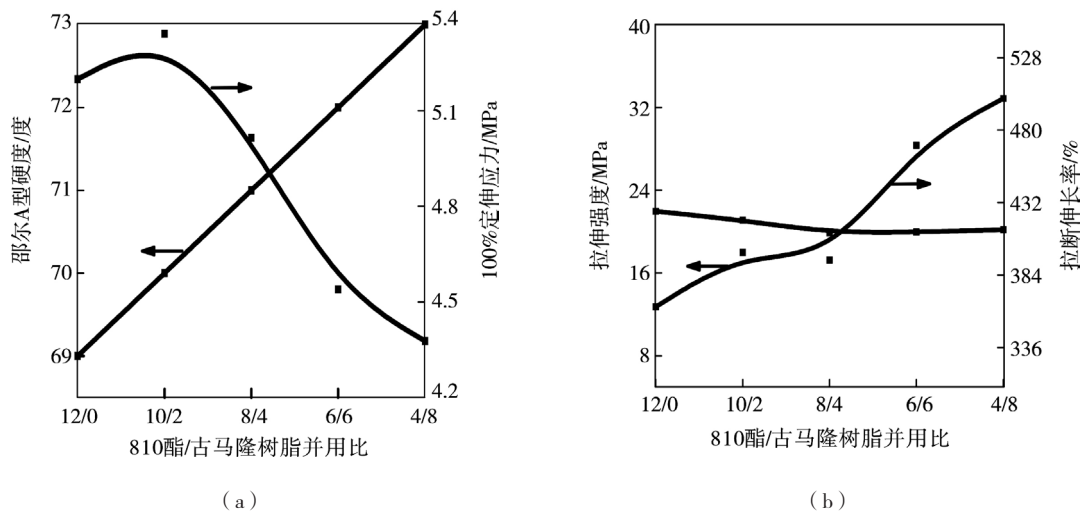


图2 810酯/古马隆树脂并用比对胶料物理性能的影响

因是柔顺性好的多硫键比例增大。

综合得出，当810酯/古马隆树脂并用比为8/4时，胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率达到良好平衡。

2.4 耐热老化性能

810酯/古马隆树脂并用比对胶料耐热老化性能的影响如表2所示。从表2可以看出：随着810酯/古马隆树脂并用比减小，胶料热老化后的拉伸强度保

持率和拉断伸长率保持率先提高，原因是液体810酯用量减小，在热老化过程中挥发量减小，增塑体系的总量保持率较大；当810酯用量减小至8份以下时，此时古马隆树脂用量已增大到4份以上，耐热老化性能好的碳-碳交联键比例降低，耐热老化性能变差。从表2中还可看出，随着810酯/古马隆树脂并用比减小，胶料的压缩永久变形增大，这是因为硫黄形成的多硫键所占比例提高的缘故。

表2 810酯/古马隆树脂并用比对130℃×96h热老化后胶料性能的影响

项 目	810酯/古马隆树脂并用比				
	12/0	10/2	8/4	6/6	4/8
邵尔A型硬度变化/度	+8	+7	+7	+7	+7
拉伸强度保持率/%	107	108	110	106	105
拉断伸长率保持率/%	87	87	92	79	76
压缩永久变形/%	64.0	68.3	76.1	78.6	81.8

综合得出，当810酯/古马隆树脂并用比为8/4时，胶料热老化后的拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率和压缩永久变形达到平衡。

2.5 粘合性能

810酯/古马隆树脂并用比对胶料粘合性能的影响如图3所示。从图3中可看出，随着810酯/古马隆树脂并用比减小，无论是橡胶与尼龙帆布的粘合力还是玻璃线绳的抽出力均提高。原因一是古马隆树脂对橡胶有良好的增粘作用；二是810酯用量减小，橡胶表面游离的810酯减少，810酯对橡胶与尼

龙帆布和橡胶与玻璃线绳的阻隔作用减弱。因此，为保证胶料的粘合性能，810酯/古马隆树脂并用比不能太大。

3 结论

- (1) 液体810酯的增塑效果比固体古马隆树脂好。
- (2) 随着810酯/古马隆树脂并用比减小，胶料的焦烧时间变化不大，硫化速度提高。
- (3) 随着810酯/古马隆树脂并用比减小，胶

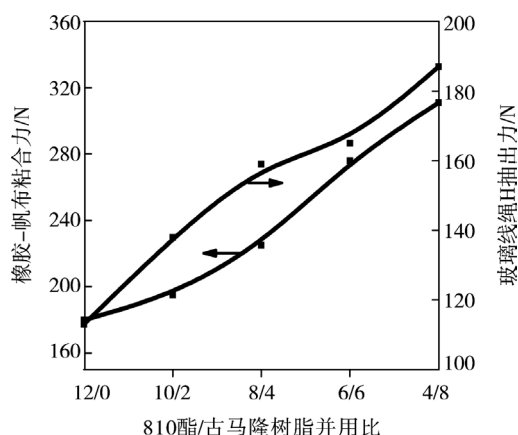


图3 810酯/古马隆树脂并用比对胶料粘合性能的影响
料的硬度和拉断伸长率提高,拉伸强度略有下降,
定伸应力和耐热老化性能先提高后降低。

(4) 随着810酯/古马隆树脂并用比减小,胶

料的粘合性能提高。

参考文献:

- [1] Nakagawa T, Toya T. Ozone Resistance of Highly Saturated Nitrile Rubber(HNBR)[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1992, 24 (3): 240-261.
- [2] 郑长伟. 日本瑞翁公司. 氢化丁腈橡胶的性能及应用介绍[J]. 橡胶工业, 1995, 42 (6): 342-344.
- [3] 王滕滕, 俞旭明, 许英家, 等. 增强氢化丁腈橡胶粘合性能的研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60 (11): 667-670.
- [4] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 162-164.
- [5] 肖凤亮. Therban HNBR弹性体的硫黄与过氧化物硫化[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33 (2): 3-6.

Influence of Ester 810 / Coumarone Resin Blend on the Properties of HNBR

Wang Tengpeng, Bie Longjiao, Liu Xiaolong

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

Abstract: In this study, the influence of blending ratio of liquid *n*-octyl-*n*-decyl phthalate (ester 810) and Coumarone resin on the properties of HNBR was investigated. The experimental results showed that the ester 810 provided better plasticizing effect than Coumarone resin for HNBR. With a decrease of the ratio of ester 810/ Coumarone resin, while the total amount was maintained at 12 phr, the scorch time of HNBR changed little, the curing speed increased, the hardness, elongation at break and adhesion properties of the vulcanizates also increased, the tensile strength decreased slightly, the tensile modulus and heat aging properties firstly increased and then decreased. The overall properties of HNBR were optimized when the ratio of ester 810 and Coumarone resin was 8/4.

Keywords: HNBR; ester 810; Coumarone resin; physical properties; adhesion properties

欢迎参加第11届全国橡胶助剂
生产和应用技术研讨会征文活动