

改善丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用胶相容性的研究

孟逸东^{1,2}, 陈理想³, 肖建斌¹

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 无锡市华安橡塑密封科技有限公司, 江苏 无锡 214000;

3. 江苏扬州合力橡胶制品有限公司, 江苏 扬州 22500)

摘要: 研究氯化聚乙烯(CPE)和甲基丙烯酸锌(ZDMA)对丁腈橡胶(NBR)/三元乙丙橡胶(EPDM)并用胶相容性和物理性能的影响。结果表明:随着CPE用量增大, NBR/EPDM并用胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈增大趋势;随着ZDMA用量增大, NBR/EPDM并用胶的硬度、100%定伸应力和撕裂强度呈增大趋势, ZDMA用量过大导致胶料的拉伸强度等物理性能下降, ZDMA用量以5~10份为宜;添加CPE或ZDMA, EPDM/NBR并用胶的相容性得到明显改善, ZDMA在NBR/EPDM并用胶中起补强和增容的作用。

关键词: 丁腈橡胶; 三元乙丙橡胶; 氯化聚乙烯; 甲基丙烯酸锌; 增容剂; 相容性

丁腈橡胶(NBR)分子结构中含有极性较强的一CN基团,因此它具有优异的耐油性能,但其分子结构中的不饱和双键使得其耐高温性能、耐老化性能及耐臭氧性能不如饱和橡胶^[1]。在汽油中添加一定量的乙醇可提高汽油辛烷值,但这会使NBR在汽油中溶胀率增大,耐汽油性能大幅下降^[2]。将NBR与饱和橡胶如三元乙丙橡胶(EPDM)等并用来改善NBR的耐热氧化性能、耐臭氧性能及耐含醇燃油性能具有重要意义^[2-3]。EPDM具有良好的耐热老化性能、耐候性能和耐化学介质性能,但EPDM和NBR的极性不同,微观热力学相容性差^[4-5]。为制备耐含醇燃油性能、耐老化性能和耐臭氧性能优异的胶料,本工作研究氯化聚乙烯(CPE)和甲基丙烯酸锌(ZDMA)对NBR/EPDM并用胶相容性和物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号1052, 丙烯腈质量分数33%, 中国台湾南帝化学工业股份有限公司产品; EPDM, 牌号4703, 德国帝斯曼公司产品; CPE, 牌号135B, 氯质

量分数35%, 潍坊亚星化学股份有限公司产品; 其他均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

CPE试验: NBR+CPE(变量), 70; EPDM, 30; 快压出炉黑, 50; 氧化锌, 5; 防老剂RD, 1; 硫化剂DCP, 2; 助交联剂TAIC, 2。

ZDMA试验: NBR, 70; EPDM, 30; 快压出炉黑, 50; 氧化锌, 5; 防老剂RD, 1; 硫化剂DCP, 2; 助交联剂TAIC, 2; ZDMA, 变量。

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。开炼机升温至70℃, 将EPDM薄通后加入NBR和CPE, 共混均匀, 加氧化锌、防老剂、炭黑和ZDMA, 最后加入硫化剂和助交联剂, 混炼均匀后打5次三角包, 下片, 停放24 h后硫化。硫化温度170℃。

1.4 主要设备与仪器

XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000M型拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; HS100T-FTMO-90型电热式平板硫化机, 佳鑫电子设备科技有限公司产品; JSM-6700F型扫描电

镜 (SEM), 日本JEOL公司产品。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CPE用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响

CPE具有良好的耐热老化性能、耐候性能和一定的耐油性能, 同时其乙烯基含量较高, 具有良好的物理性能, 而且与NBR和EPDM均具有较好的相容性, 因此CPE可以作为NBR和EPDM的增容剂^[6-7]。CPE用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出, 随着CPE用量增大, NBR/EPDM并用胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度、和撕裂强度均呈增大趋势, 拉断伸长率变化不大。这

是因为CPE可以改善NBR与EPDM之间的微观界面相容性。

2.2 ZDMA用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响

不饱和羧酸金属盐是多功能活性助剂, 在橡胶改性和补强等方面作用明显, 具有良好发展前景。其中, 甲基丙烯酸和丙烯酸的锌、镁、铝盐最具优势。它们易与各类橡胶混合, 且具有良好的高温稳定性和耐溶剂性能。橡胶硫化过程中, 在引发剂的作用下, 不饱和羧酸金属盐既能与橡胶结合, 本身又能均聚, 并因分子结构中具有由金属阳离子和羧酸根阴离子形成的离子键, 从而对硫化胶的网络结构产生重要影响, 起改善橡胶工艺性能和提高橡胶制品使用性能的作用^[8-11]。

ZDMA用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响如表2所示。

表1 CPE用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响

项 目	NBR/EPDM/CPE用量比				
	70/30/0	65/30/5	60/30/10	55/30/15	50/30/20
邵尔A型硬度/度	74	74	75	75	76
100%定伸应力/MPa	5.3	5.8	6.0	6.2	6.6
拉伸强度/MPa	15.8	16.1	17.7	18.3	18.5
拉断伸长率/%	354	365	367	361	368
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	29	30	32	31

表2 ZDMA用量对NBR/EPDM并用胶物理性能的影响

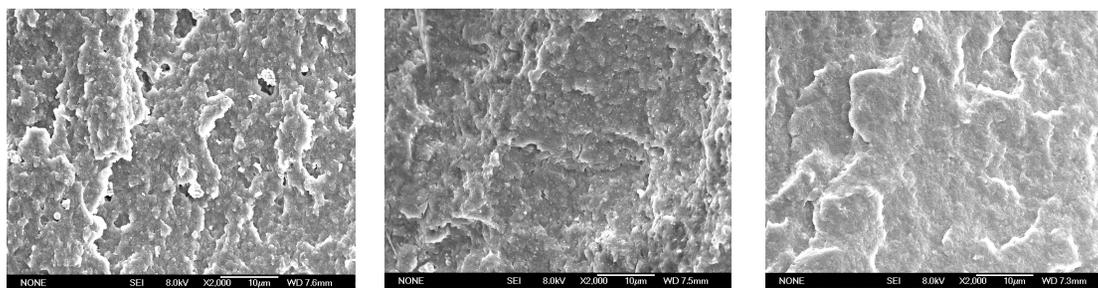
项 目	ZDMA用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	74	77	80	81	82
100%定伸应力/MPa	5.3	5.5	5.6	5.8	5.8
拉伸强度/MPa	15.8	17.6	17.5	17.4	16.9
拉断伸长率/%	354	358	340	322	329
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	31	31	34	35
回弹值/%	43	43	42	41	40

从表2可以看出, 随着ZDMA用量增大, NBR/EPDM并用胶的硬度、定伸应力和撕裂强度均呈增大趋势, 拉伸强度先增大后降低, 拉断伸长率和回弹值呈下降趋势。这是因为ZDMA用量较小时能起到补强作用, 而ZDMA用量较大时, 消耗较多的过氧化物引发剂, 导致胶料的交联程度下降, 拉伸强度和回弹值等物理性能降低, 因此ZDMA用量以5~10份为

宜。ZDMA在橡胶硫化过程中自身聚合, 并与橡胶交联网络形成互穿网络, 对微观界面起“缝合”作用, 对不同极性橡胶的并用胶起强制增容的作用, 是理想的增容剂。

2.3 CPE和ZDMA对NBR/EPDM并用胶相容性的影响

图1为NBR/EPDM并用胶的SEM照片。从图1中可



(a) 空白

(b) 添加CPE

(c) 添加ZDMA

图1 NBR/EPDM (并用比70/30) 并用胶的SEM照片 (放大2000倍)

可以看出:未添加CPE和ZDMA的NBR/EPDM并用胶的分散状态很差,呈明显界面分离和松散的状态;添加CPE的并用胶断面构造和外观较均匀,致密程度大幅提高,说明添加CPE后,NBR/EPDM并用胶的相容性得到显著改善;添加ZDMA的NBR/EPDM并用胶的界面结合比较紧密,构造和外观更均匀,相容性得到显著改善。

3 结论

(1)在NBR/EPDM并用胶中添加增容剂CPE,随着CPE用量增大,并用胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都呈增大趋势。添加CPE的NBR/EPDM并用胶的相容性得到显著改善。

(2)在NBR/EPDM并用胶中添加增容剂ZDMA,随着ZDMA用量增大,硫化胶的硬度、100%定伸应力、撕裂强度呈增大趋势,ZDMA用量过大时会导致胶料的拉伸强度等物理性能下降,ZDMA用量以5~10份为宜。添加ZDMA的NBR/EPDM并用胶的界面结合比较紧密,构造和外观更均匀,相容性得到显著改善。

参考文献:

[1] 张茂荣. NBR耐油密封制品胶料的研制[J]. 橡胶工业,

1999, 46(2): 92-93.

[2] 吕咏梅. 丁腈橡胶生产现状与发展建议[J]. 中国橡胶, 2006, 23(9): 7-10.

[3] 阎家宾. 改善丁腈橡胶的耐油性[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(2): 2-5.

[4] 马军, 雷昌纯, 冯予星, 等. EPDM共混改性研究概况[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 186-191.

[5] 李培祥, 郑华. 高性能耐溶剂二元乙丙橡胶配方的研制[J]. 弹性体, 2003, 13(3): 35-37.

[6] 马琳, 赵崇州, 王岚, 等. 乙丙橡胶和丁腈橡胶的并用研究[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(2): 5-8.

[7] 叶舒展, 周彦豪, 刘洪涛. 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混物的反应性增容作用[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(1): 8-11.

[8] 赵阳, 张立群, 卢咏来, 等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2000, 47(8): 497-502.

[9] 陈朝晖, 王迪珍. 甲基丙烯酸锌在NBR中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(5): 294-297.

[10] 王秀华, 王民. 甲基丙烯酸镁制造耐热丁腈橡胶配合技术的研究[J]. 特种橡胶制品, 1984, 5(3): 1-8.

[11] 袁新恒, 彭宗林, 张隐西. 不饱和羧酸锌盐对NBR的增强[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 173-175.

Improvement of Compatibility of NBR/EPDM Blend

Meng Yidong^{1,2}, Chen Lixiang³, Xiao Jianbin¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Wuxi Hua-an Rubber-plastic Technology Co. Ltd., Wuxi 214000, China; 3. Jiangsu Yangzhou Heli Rubber Products Co. Ltd., Yangzhou 225000, China)

Abstract: Presented in this paper was the results from an experimental study on the influence of CPE and zinc

dimethacrylate (ZDMA) on the compatibility and physical properties of the blend of NBR and EPDM. The hardness, modulus at 100% elongation, tensile strength and tear strength of the NBR/EPDM blend increased with the increase of CPE amount. The hardness, modulus at 100% elongation and tear strength also increased with the increase of ZDMA amount, but the tensile strength decreased when the ZDMA amount was high. The optimum level of ZDMA was 5~10 phr. Both CPE and ZDMA could improve the compatibility of the blend, and ZDMA could also provide reinforcement.

Keywords: NBR; EPDM; CPE; zinc dimethacrylate; compatibilizer; compatibility



信息·资讯

兰州石化成功生产环保型丁腈橡胶

日前, 中国石油兰州石化公司成功生产出环保型丁腈橡胶新产品NBR3305-E。经检测, 产品物理性能达到用户要求。NBR3305-E可用于健身器材、儿童玩具等制造领域。

近年来, 国内外特别是欧美市场对环保型丁腈橡胶的需求量日益增大。兰州石化瞄准商机, 加快环保型丁腈橡胶的研制生产, 在优化原料及配比的

基础上, 进行专用乳化剂的研制, 对生产工艺技术进行探索和优化, 解决生产过程中的难题, 为工业化生产创造了条件。

该产品的成功生产, 不仅为国内外市场提供了环保型丁腈橡胶, 而且促进了公司清洁化生产水平, 进一步提升了兰州石化的市场竞争力。

钱伯章

甘肃天阳公司新建凹凸棒石橡胶助剂生产线

甘肃天阳能源高新技术股份有限公司在甘肃靖远建设年产30万t凹凸棒石橡胶助剂生产线, 预计于2014年4月建成投产。项目总投资6.4亿元, 充分依托当地独有的凹凸棒石粘土资源优势。

天阳公司攻克了凹凸棒石从亲水性向亲油性转变的技术, 解决了凹凸棒石在橡胶中难以均匀分散的难题。通过对凹凸棒石改性工艺、添加方式和用

量对橡胶微观结构、物理性能、热稳定性能等影响的研究, 探索出适合工业化生产凹凸棒石的改性工艺及橡胶/凹凸棒石纳米复合材料的制备方法(专利号: CN 101508801)。采用该技术制备的橡胶/凹凸棒石纳米复合材料可提高橡胶制品的性能, 并且不用改变橡胶制品厂的现有生产工艺和设备。

钱伯章