

氢化丁腈橡胶配方优化的回归试验设计

张培亭¹, 张伟^{1,2}, 张贺广¹, 肖建斌²

(1. 河北华密橡胶科技股份有限公司, 河北 邢台 054000; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 利用回归分析法研究甲基丙烯酸锌(ZDMA)和过氧化二异丙苯(DCP)用量对氢化丁腈橡胶(HNBR)性能的影响。结果表明:随着DCP用量增大,胶料的 t_{90} 缩短, F_{max} 、回弹值和DIN磨耗量增大,拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形减小;随着ZDMA用量增大,胶料的 t_{90} 缩短, F_{max} 、硬度、拉伸强度、撕裂强度、DIN磨耗量和压缩永久变形增大,回弹值减小;回归分析法可用于建立HNBR胶料各项性能与配方各组分用量之间的方程式,从而对配方进行优化。

关键词: 氢化丁腈橡胶;甲基丙烯酸锌;过氧化二异丙苯;回归试验设计;配方优化

中图分类号: TQ333.7; TQ330.38⁺1/7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-00-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)是由丁腈橡胶(NBR)通过特殊加氢处理制得的一种高饱和度弹性体。HNBR不仅具有NBR的耐油性能和耐磨性能,还具有优异的耐热性能、耐候性能、耐氧化性能和耐化学腐蚀性能以及较大的拉伸强度^[1-3]。甲基丙烯酸锌(ZDMA)作为橡胶助交联剂和耐热填料,具有耐酸性能、耐碱性能、耐油性能、耐腐蚀性能和耐高温性能,能够提高胶料的强度并改善其耐高、低温性能。此外,ZDMA还可以提高胶料的弹性和抗撕裂性能,减小由于白炭黑加入而导致的胶料抗压缩永久变形性退化^[4-5]。过氧化二异丙苯(DCP)为无色或白色棱形结晶,其相对密度为 $1.082\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。室温下DCP较稳定,见光后逐渐变黄,100℃下形成高分子化合物。DCP不溶于水,但溶于乙醇、乙醚和石油醚,是一种强氧化剂。DCP可用作单体聚合引发剂、聚合物硫化剂、交联剂、固化剂和阻燃剂等^[6-8]。

回归试验设计是处理配方因子与性能因子关系的一种数学方法,通过胶料性能的回归方程建立配方组分与胶料性能之间的联系。该方法可以解决以下问题。

(1) 确定几个特定的配方因子之间是否存在相关性,如果存在,则找出合适的数学表达式。

(2) 根据一个或几个配方因子的变量值预测或控制胶料性能的指标值;反之,也可以根据几种胶料性能的指标值范围预测出一个或几个配方因子的变量值。

(3) 进行配方因子分析,确定这些因子之间的相互关系,通过方程式求出达到某一性能指标的最佳配方因子组合。

(4) 画出性能等高线,预测胶料的性能。

本工作利用回归分析法研究ZDMA和DCP用量对HNBR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号ZN3525, 丙烯腈质量分数为0.35, 上海赞南科技有限公司产品;炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品;ZDMA, 如东县申玉化工有限公司产品;DCP, 广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100, 炭黑N550 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 0.5, 防老剂4020 2, 增粘树脂 10, 助交联剂TAIC 2, DCP和ZDMA 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械股份有限公司;MDR-2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;HS100T-FTMO-90型

作者简介: 张培亭(1988—), 男, 山东菏泽人, 河北华密橡胶科技股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶的加工与改性工作。

E-mail: 1343381159@qq.com

硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;HD-10型厚度计和XY-1型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;AI-7000-M型电子拉力机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-7042-RE型橡胶回弹性试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

生胶在密炼机中塑炼2 min后,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂和炭黑;混炼均匀后,在开炼机上加入ZDMA、DCP和助交联剂TAIC,薄通6次,下片。混炼胶停放2 h后用无转子硫化仪测定硫化特性,然后在硫化机上进行二段硫化(注意压延方向),一段硫化条件为 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \times (t_{90} + 3\text{ min})$,二段硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$,硫化胶停放16 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试,温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,拉伸强度按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,回弹值按照GB/T 1681—2009进行测试。

(3) 耐磨性能。按照GB/T 9867—2008进行测试。

(4) 压缩永久变形。按照GB/T 7759—2015进行测试,采用B型试样,试验条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$,压缩率为25%。

2 结果与讨论

2.1 试验变量

在HNBR胶料配方中,ZDMA和DCP的用量很关键,因此本工作选择ZDMA和DCP用量为变量因子进行回归分析试验。ZDMA和DCP用量作为两个配方因子,分别研究其与胶料各项性能指标之间的关系,第1变量因子 X_1 为ZDMA用量,分别用-1,0和+1水平代表0,15和30份,第2变量因子 X_2 为DCP用量,分别用-1,0和+1水平代表4,6和8份。

回归试验设计配方如表1所示,HNBR胶料的性能如表2所示。

2.2 性能等高线分析

ZDMA和DCP用量对HNBR胶料 t_{90} 和 $F_{\max}$ 的影响如图1所示。

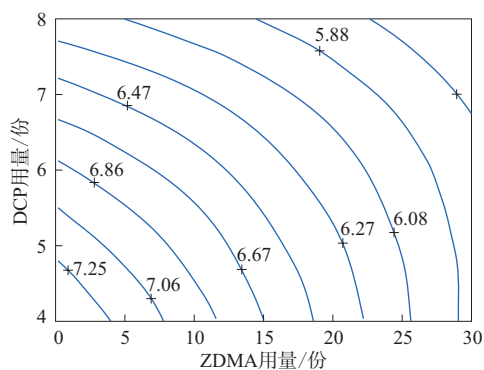
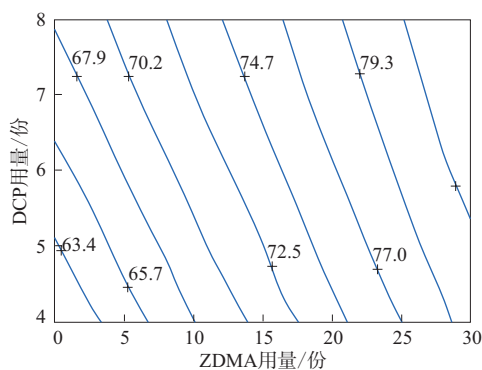
由图1可知:随着DCP用量增大,胶料的 t_{90} 缩短,说明硫化速率增大; $F_{\max}$ 增大,说明交联密度增大。随着ZDMA用量增大, t_{90} 缩短,这是因为ZDMA具有促进硫化的作用; $F_{\max}$ 增大,这是因为ZDMA具有优异的补强效果。

表1 回归试验设计配方

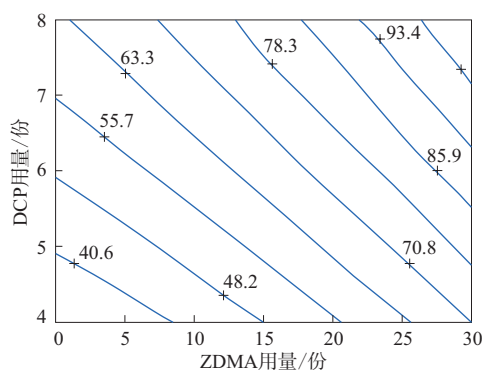
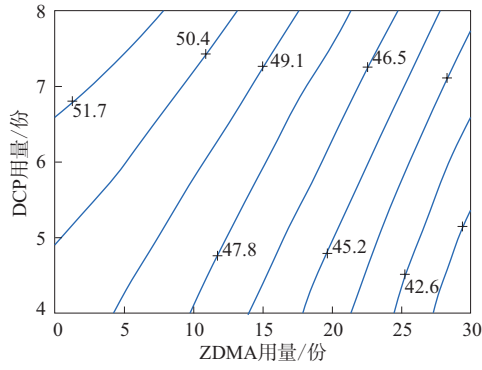
项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X_1									
水平	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
ZDMA用量/份	0	15	30	0	15	30	0	15	30
X_2									
水平	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1
DCP用量/份	4	4	4	6	6	6	8	8	8

表2 HNBR胶料的性能

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	32.1	49.7	70.3	50.4	64.3	90.9	61.8	82.3	108.6
t_{90}/min	7.67	6.43	5.87	6.63	6.58	5.83	6.22	5.90	5.38
邵尔A型硬度/度	61	71	80	65	74	82	68	76	84
拉伸强度/MPa	23.9	24.9	26.0	20.7	25.6	26.4	18.5	21.9	25.8
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	46	59	67	36	52	59	28	40	44
回弹值/%	50	46	40	51	48	42	53	50	44
DIN磨耗量/ mm^3	133	144	152	143	148	161	150	157	173
压缩永久变形/%	17.4	25.6	26.7	16.2	21.3	25.1	15.7	19.6	24.7

(a) t_{90} 

(a) 硬度

(b) $F_{\max}$ 

(b) 回弹值

图1 ZDMA和DCP用量对HNBR胶料 t_{90} 和 $F_{\max}$ 的影响

ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶硬度和回弹值的影响如图2所示。

由图2可知:随着DCP和ZDMA用量增大,硫化胶的硬度显著增大;在制备某一目标硬度的硫化胶时,应根据DCP和ZDMA的成本和工艺性能选择两者的最佳配比值。若使硫化胶的回弹值增大,应适当增大DCP用量,减小ZDMA用量。

ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶拉伸强度和撕裂强度的影响如图3所示。

由图3可知,若增大硫化胶的拉伸强度和撕裂强度,应适当减小DCP用量,增大ZDMA的用量。随着DCP用量增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度降幅较大,这是由于DCP用量增大,胶料的交联密度增大,胶料变得过硬,趋于脆化。随着ZDMA用量增大,硫化胶的拉伸强度增幅较小,在此配方体系下HNBR的最大拉伸强度为26 MPa,撕裂强度增幅较大。

ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶DIN磨耗量和压缩永久变形的影响如图4所示。

图2 ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶硬度和回弹值的影响

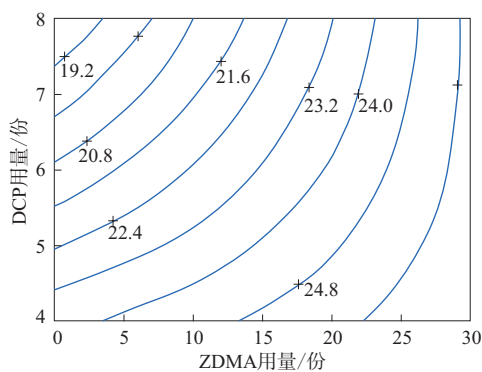
由图4可知:随着DCP和ZDMA用量增大,硫化胶的DIN磨耗量增大;少量DCP即可使DIN磨耗量明显增大,说明DCP用量过大时,胶料过硬而变脆,耐磨性能降低。若减小硫化胶的压缩永久变形,应增大DCP用量,减小ZDMA用量;DCP用量对硫化胶压缩永久变形的影响较小,ZDMA用量对其影响较大。

2.3 回归方程的建立

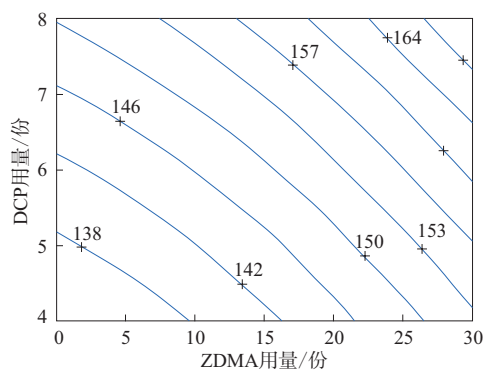
上述试验表明,胶料的各项性能与配方因子之间呈高度相关性。经回归分析计算出数学模型[多项式回归模型,即 $Y=b_0+\sum b_iX_i+\sum\sum b_{ij}X_iX_j$,式中 Y 为胶料性能指标, X 为配方因子, b 为回归模型的系数, i 和 j 为配方因子数]的系数,从而得到胶料各项性能指标与配方因子之间的回归方程,其结果如下。

$$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m}): Y=66.14+20.92X_1+16.77X_2+3.58X_1^2-1.07X_2^2+2.25X_1X_2;$$

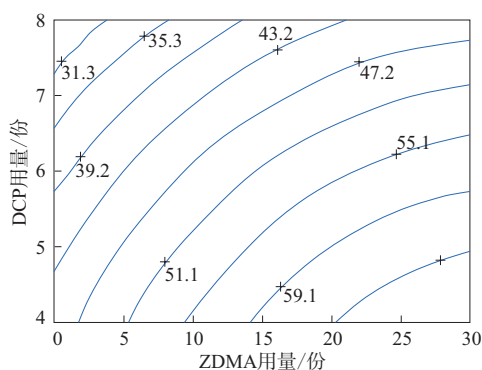
$$t_{90}/\text{min}: Y=6.37-0.57X_1-0.41X_2-0.04X_1^2-0.10X_2^2+0.24X_1X_2;$$



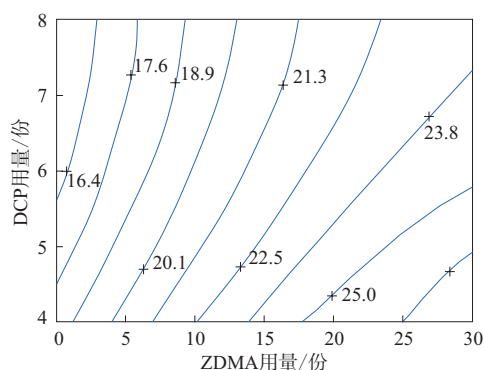
(a) 拉伸强度



(a) DIN磨耗量



(b) 撕裂强度



(b) 压缩永久变形

图3 ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶拉伸强度和撕裂强度的影响

邵尔A型硬度/度: $Y = 73.89 + 8.67X_1 + 2.67X_2 - 0.33X_1^2 - 0.33X_2^2 - 0.75X_1X_2$;

拉伸强度/MPa: $Y = 24.51 + 2.68X_1 - 1.27X_2 - 0.42X_1^2 - 0.57X_2^2 + 1.55X_1X_2$;

撕裂强度/(kN·m⁻¹): $Y = 51.31 + 9.95X_1 - 9.89X_2 - 3.62X_1^2 - 1.52X_2^2 - 1.00X_1X_2$;

回弹值/%: $Y = 47.89 - 4.67X_1 + 1.83X_2 - 1.33X_1^2 + 0.17X_2^2 + 0.25X_1X_2$;

DIN磨耗量/mm³: $Y = 149.11 - 10.00X_1 + 8.50X_2 + 2.33X_1^2 + 0.38X_2^2 + 1.00X_1X_2$;

压缩永久变形/%: $Y = 149.11 - 10.00X_1 + 8.50X_2 + 2.33X_1^2 + 0.38X_2^2 + 1.00X_1X_2$ 。



3 结论

(1) 随着DCP用量增大,胶料的 t_{90} 缩短, F_{max} 、硬度、回弹值和DIN磨耗量增大,拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形减小。

(2) 随着ZDMA用量增大,胶料的 t_{90} 缩短,

图4 ZDMA和DCP用量对HNBR硫化胶DIN磨耗量和压缩永久变形的影响

F_{max} 、硬度、拉伸强度、撕裂强度、DIN磨耗量和压缩永久变形增大,回弹值减小。

(3) 回归分析法可用于建立HNBR胶料各项性能与配方各组分用量之间的方程式,从而对配方进行优化。

参考文献:

- [1] 郭建维. 高性能氢化丁腈橡胶的研究与进展[J]. 化工进展, 2001, 20(8): 31.
- [2] Karger J. Mechanical and Tribological Properties of Rubber Blends Composed of HNBR and in Situ Produced Polyurethane[J]. Wear, 2010, 268(34): 464-472.
- [3] 李振环, 李妍, 法锡涵, 等. 氢化丁腈橡胶性能及其在机械密封中的应用[J]. 流体机械, 2003, 31(9): 1-4.
- [4] 李硕, 赵素合, 朱伶俐, 等. ZDMA/白炭黑填充HNBR的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2): 69-75.
- [5] Zhao X B, Zhang Q Y, Gu J W, et al. Effects of Carbon Black on the Properties of HNBR Reinforced by in-situ Prepared ZDMA[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(15): 1507-1510.
- [6] 郭建华, 曾幸荣, 罗权焜. 复合硫化剂对氟橡胶/硅橡胶共混物结构

和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011 (11): 92-96.
[7] 王滕滕, 周丽玲, 钟国伦. 硫化体系对氢化丁腈橡胶/氯丁橡胶并用
胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60 (2): 85-89.

[8] 吴道虎. 共硫化剂改善DCP硫化耐热绝缘乙丙橡胶性能的研究[J].
特种橡胶制品, 1993, 3 (4): 6-9.

收稿日期: 2018-08-16

Regression Test Design for Formulation Optimization of Hydrogenated Nitrile Rubber

ZHANG Peiting¹, ZHANG Wei^{1,2}, ZHANG Heguang¹, XIAO Jianbin²

(1. Hebei Huami Rubber Technology Co., Ltd, Xingtai 054000; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of the amount of zinc methacrylate (ZDMA) and dicumyl peroxide (DCP) on the properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) was investigated by regression analysis. The results showed that, with the increase of DCP amount, the positive cure time of compounds was shortened, the maximum torque, rebound value and DIN abrasion were increased, and the tensile strength, tear strength and compression set were reduced. With the increase of ZDMA amount, the positive cure time of compounds was shortened, the maximum torque, hardness, tensile strength, tear strength, DIN abrasion and compression set were increased, and the rebound value was reduced. The regression analysis could be used to establish an equation between the properties of HNBR compound and the amount of each component in the formulation, so as to optimize the formulation.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; zinc methacrylate; peroxide two isopropyl benzene; regression test design; formula optimization