

产品应用

丁腈橡胶/三元乙丙橡胶共混胶的特性及应用

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: NBR/EPDM 共混胶的性能介于 NBR 和 EPDM 之间, 主要用于汽车配件、软管外层胶、防尘罩、密封条、鞋、胶板、液化石油气软管和各种工业制品中。

关键词: 丁腈橡胶; 三元乙丙橡胶; 共混胶

NBR 耐油性优, 但耐臭氧性极差。而 EPDM 则具有优异的耐臭氧性、良好的耐热性, 但不耐矿物油, 若将两者并用可能兼具耐油、耐热和耐臭氧性能。为此, 日本合成橡胶公司生产了三类 9 个牌号的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶 (NE) 共混胶 (见表 1), 其中, 标准型和耐油型 NE 共混胶已预先

与 5 份氧化锌和 5 份炭黑 N330 混合, 而彩色型 NE 共混胶则预先与 5 份氧化锌和 5 份白炭黑混合。上述共混胶都可以使用标准硫化剂和促进剂进行硫化。

NBR/EPDM 共混的最大的特点是改善了 NBR 的耐臭氧性 (见表 2)。

表 1 NE 共混胶的牌号

类 别	牌 号	NBR/EPDM 共混比例	NBR 的丙 烯腈含量	门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	防老剂类型	相对密度
标准型	JSR NE 70	70/30	中高	55	非污染型	1.00
	JSR NE 60	60/40	中高	55	非污染型	0.99
	JSR NE 40	40/60	中高	55	非污染型	0.97
耐油型	JSR NE 71	70/30	高	60	非污染型	1.00
	JSR NE 61	60/40	高	60	非污染型	0.99
	JSR NE 41	40/60	高	60	非污染型	0.97
彩色型	JSR NE 70F	70/30	中高	60	非污染型	1.01
	JSR NE 60F	60/40	中高	65	非污染型	1.00
	JSR NE 40F	40/60	中高	65	非污染型	0.99

表 2 NE 共混胶静态臭氧老化龟裂状态

臭氧浓度×10 ⁸	拉断伸长率/%	NBR/EPDM 共混比							
		100/0	80/20	70/30	65/35	60/40	40/80	20/80	0/100
1 000	100					B-5	B-4	NC	NC
1 000	50						NC	NC	NC
80	100							NC	NC
80	60						NC	NC	NC
80	40				NC	NC	NC	NC	NC
80	20			NC	NC	NC	NC	NC	NC

注: NC—无龟裂; B-4 和 B-5 表示龟裂等级。

NE 共混胶的性能介于 NBR 和 EPDM 之间, 它与 NBR 相比, 提高了耐候性和耐寒性, 但降低了耐油性; 与 EPDM 相比, 耐候性和耐寒性降低, 而粘合性能得到改善。该共混胶与 CR 相比, 耐臭氧性提高, 耐动态疲劳性好, 耐寒性提高,

加工性(焦烧性、贮存稳定性、腐蚀模具性)均有改善, 但耐燃性较差。在日本, NE 共混胶主要用于汽车配件、软管外层胶、防尘罩、密封条、鞋、胶板、液化石油气软管和各种工业制品。表 3 列出 NE 共混胶与其他橡胶的性能比较。

表 3 NE 共混胶与其他橡胶的性能比较

项 目	NBR	EPDM	NBR/ EPDM(共混比 60/ 40)	CR
邵尔 A 型硬度/ 度	66	72	72	66
拉伸强度/ MPa	21. 66	16. 86	18. 82	21. 36
拉断伸长率/ %	590	320	430	300
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	42. 14	36. 26	34. 3	29. 4
压缩永久变形(100 ℃× 70 h)/ %	58	37	54	30
老化试验(100 ℃× 70 h)				
邵尔 A 型硬度变化/ 度	+ 3	+ 2	+ 9	+ 7
拉伸强度变化率/ %	- 1	- 9	- 2	- 6
拉断伸长率变化率/ %	- 23	- 20	- 38	- 7
耐油试验体积变化率/ %				
1 号油, 100 ℃× 70 h	- 4. 3	+ 74. 9	+ 22. 6	+ 2. 6
3 号油, 100 ℃× 70 h	+ 9. 6	+ 126. 6	+ 64. 6	+ 61. 7
低温试验				
脆性温度/ ℃	- 38	< - 60	- 50	- 46
压缩永久变形(- 15 ℃× 24 h)/ %	39	14	43	100
拉伸永久变形(- 15 ℃× 24 h)/ %	16	5	20	94
臭氧老化试验				
静态臭氧老化 (80× 10 ⁸ , 40 ℃, 40%)				
5 h	C-2	NC	NC	NC
84 h	C-3	NC	NC	C-3
108 h	C-4	NC	NC	C-4
168 h	(20%)	NC	NC	
动态臭氧老化 (50× 10 ⁸ , 40 ℃, 0~ 30%)				
48 h	C-2	NC	NC	NC
72 h		NC	NC	NC
96 h		NC	NC	eC- 1
210 h		NC	NC	eC- 2
510 h		NC	NC	
德墨西亚疲劳龟裂/ 万次				
25 ℃			6. 3	5. 0
100 ℃			1. 17	0. 6

注: C-1, C-2, C-3, C-4 表示龟裂等级; eC-1 和 eC-2 的 e 表示试样边缘裂口。

在我国, 尚未见使用商品化 NE 共混胶的报道, 一些工厂都在试图自己混炼这种胶料, 但性能往往不太理想。这是由于 NBR 与 EPDM 相容性很差, 而且硫化促进剂分布十分不均匀的缘故。

NBR(丙烯腈含量 30%)和 EPDM 的溶解度参数(δ)分别为 9. 5 和 7. 9, 两者的 δ 差值 Δδ= 1. 6, 按聚合物共混的一般规律, Δδ> 0. 5 的两种聚合物是不相容的。在 NE 共混胶中, 硫化促进剂在两相中的分配因数 $S(NBR)/S(EPDM)$ 很不一样: PZ 非常大、TMTD 为 15. 5, BZ 为 4 0、CZ 为 1. 6、ZODIDC 为 1. 2。如表 2 的试验结果, 促进剂 PZ 的分散因数非常大, 即几乎全部进入 NBR 相, 而 EPDM 相得不到促进剂 PZ。当分配因数越接近 1, 则两相的共硫化越好。促进剂分子中烷基的链越长, 分配因数越接近 1。当碳原子数为 18 的烷基氨基甲酸锌盐(ZODIDC)

作为 NBR/EPDM 的促进剂, 共混胶有很好的共硫化性, 获得良好的物性。为了提高促进剂在 EPDM 中的溶解度, 建议使用 3. 1 份 BODITD(二硫化双十八烷基异丙基秋兰姆)和 2 5 份硫黄。也有人建议, 1 份 BODITD、1 份 ZODIDC(十八烷基异丙基二硫代氨基甲酸锌)、1 份 CZ 和 1 份硫黄。

然而, 上述长碳链秋兰姆和氨基甲酸盐似乎没有商业化生产, 因而在 NE 共混胶中实用的硫化体系仍选用常规的硫化体系, 例如 CZ 1. 2+硫黄 1. 5; CZ 1. 5+M 1+硫黄 1. 75; NOBS 2+TETD 0. 4+硫黄 1. 2; CZ 2. 5+TMTD 0. 4+硫黄 0. 8。也有采用硫黄/过氧化物复合硫化体系的, 例如 DM 1. 2+D 0. 12+PZ 0. 08+DTDM 0 2+DCP 3. 4+硫黄 0. 5。

橡胶制品出口增速回落的同时,国内汽车产量也在减速。据统计,2008 年前 5 个月累计,全国汽车产量同比增长 18.1%,比去年同期增速减缓了 4 个百分点。受其影响,国内轮胎等橡胶产品生产情况不太理想。据统计(国家统计局口径),1~5 月份累计,全国轮胎产量(含各种外胎,下同)同比增长 12.9%,增长幅度比去年同期回落了 12 个百分点,其中 5 月份轮胎产量增幅回落了近 28 个百分点,其他橡胶制品增速也有减缓。预计橡胶产品产量减速局面年内难以扭转,全年橡胶消费增幅低于上年水平。

三是高价格对于消费需求的抑制。国际市场石油价格屡创新高,在加大了橡胶的生产成本,推高整体橡胶行情的同时,也对自身需求产生了极大抑制。随着全球石油价格的一路攀升,各国财政已不堪重负,相继减少甚至完全放弃对成品油的价格补贴。预计下半年国内也会逐步松动成品油价格管制,导致油价攀升。当使用者面临真正的市场价格时,高油价一定会对过于旺盛的消费需求产生很大抑制。有观点认为,各国政府均会取消对燃油的补贴,将促使全球石油需求下降 20%~30%,从而推动供求关系改善,最终导致油价回落,进而降低橡胶生产成本。不仅如此。高油价还将大大提高机动车的使用成本,减少的机动车的需求量和行驶里程,抑制轮胎等橡胶制品的消费水平。比如在国内外油价紧密接轨的美国,随着美国汽油价格逼近每加仑 4 美元的“天价”,越来越多的有车族转向采用自行车和公共交通。同样道理,如果中国国内汽油价格也与国际市场接轨,在现有基础上提高 1 倍,那么遍布大中城市的小汽车行驶量将会大为减少。正是因为这个不确定因素的存在以及其它方面的影响,使得今年以来国内汽车销售连续数月环比下降,多数业内人士因此认为,我国车市 3 年景气周期或将终结,2008 年和 2009 年可能会是整体车市比较困难的两年。汽车市场的不景气,随之而来的就是对轮胎等橡胶消费的重大冲击。

当然,高价格抑制消费,最终否定自身,需要一个传导过程,不是两三个月短时期内可以看到的。在此之前,受投机资金推波助澜影响,无论是石油价格还是橡胶价格都会高位运行,

甚至创出新高。比如石油价格逼近或达到每桶 150 美元;天然橡胶价格逼近或达到每吨 3 万元人民币等。

在真实性橡胶消费增速放缓的同时,美元贬值见底回升的可能性也在提高。2007 年以来,国际市场橡胶价格所以强劲上涨,与美元的大幅度贬值紧密相关。一般估计,现阶段国内外橡胶价格构成影响因素中,美元贬值要占据 30%。前段时期美国政府的美元贬值政策,引发了全球范围内的严重通货膨胀,不仅伤害了美国和世界经济增长,更为严重的是动摇了美元世界储备货币地位,触及到了美国的根本利益。为此,美国政府美元贬值政策将宣告结束。主要措施是美联储停止降息,并且不排除与其他国家携手干预汇市,提振美元的可能。如果美元汇率见底回升,全球橡胶价格都会应声跌落。

除此之外,在橡胶期货市场逼仓行情结束之前,主力合约期货价格的暴涨,势必引导大量现货资源流入交割仓库,使得现货行情货紧价扬,但同时也积聚了越来越强大的暴跌能量。随着逼仓行情的结束,交割仓库货源的急剧增多,出现大量抛盘,与新胶上市旺季效应重叠,一定会拖累现货行情。

由此可见,下半年国内橡胶行情继续宽幅震荡。

(上接第 11 页)

混炼方法对硫化胶的物理性能有影响(见表 4)。以 NBR 和 EPDM 分别混炼成母炼胶,再以母胶的形态掺混,这种共混胶的物理性能最好。

表 4 混炼方法对 NE(共混比 60/40)共混胶性能的影响

项 目	混炼方法			
	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	70	69	69	69
拉伸强度/MPa	10.2	14.0	6.4	6.9
拉伸伸长率/%	280	320	210	220

注:1—常规方法: NBR/EPDM 共混后,再按常规加料方法混炼;2—母炼胶法: NBR 和 EPDM 分别混合,各自混炼成母炼胶,再按比例掺混;3—稀释法:将全部配合剂混入 NBR,再与 EPDM 共混;4—稀释法:将全部配合剂混入 EPDM 中,再与 NBR 共混。