耐甲醇汽油的 NBR/PVC 共混胶研究

朱雨敏

(浙江省台州市海门橡塑有限公司, 浙江台州 318015)

摘要:采用丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)共混胶作为耐含甲醇汽油胶料主体材料,重点研究胶料的耐甲醇汽油性能。选择合适的 NBR/PVC 共混比、合理选用增塑剂和填料品种和用量对胶料十分重要。

关键词:甲醇;汽油;丁腈橡胶;聚氯乙烯;共混胶;耐油性

随着石油资源逐渐枯竭和石油价格的不断上涨,气体燃料(天然气等)、含氧燃料(甲醇、乙醇)、生物柴油(酯化菜籽油)、混合燃料(含醇汽油)等新型代用燃料的开发利用受到越来越多的关注。

含醇汽油具有燃烧充分、燃烧效率高、污染物排放量小等优点,是国际上大力提倡的环保性燃料之一。虽然氟橡胶(FKM)的耐甲醇汽油性能非常优异,但其价格昂贵,人们还是希望使用价格相对较低的橡胶如丁腈橡胶(NBR)来满足要求,但是 NBR 的腈基能与醇发生偶极作用,导致胶

料溶胀率更大。科研人员为解决这道难题倾注了大量的心血。

1 各种橡胶的耐含甲醇汽油性能

表 1 为 NBR、氯丁橡胶(CR)、氯醚橡胶(CO)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、三元乙丙橡胶(EPDM)、聚氨酯弹性体(PU)、硅橡胶(MVQ)、热塑性弹性体(TPE)、氟橡胶(FKM)等耐含甲醇汽油性能对比。

NBR耐甲醇性能优于耐汽油性能,而聚氯乙烯

表 1 橡胶的耐油性(体积变化率)

%

油 品	胶 种												
	NBR-18	NBR-26	NBR-40	CR	CO	ACM	EPDM	PU	MVQ	TPE	FKM-26	FKM-246	
甲醇	2.0	5.8	8.1	3.6	21.2	81.6	0.7	23.8	3.0	0.7	123.8	33.9	
1# 含甲醇汽油 ¹⁾	20.4	20.3	20.3	20.0	25.6	161.2	42.0	26.1	36.5	8.5	131.2	30.4	
2# 含甲醇汽油 ²⁾	74.2	60.8	45.9	38.9	27.0	91.3	191.8	29.2	128.5	36.8	6.4	6.8	
汽油	54.6	46.0	20.4	41.4	14.4	35.4	301.3	7.4	155.3	36.1	1.1	1.3	

注:1)甲醇/汽油用量比 90:10;2)汽油/甲醇/助溶剂用量比 85:10:5。

烯(PVC)耐醇类溶剂好。本工作研究以 NBR 为主、以 PVC 为辅制成的橡塑共混胶耐含甲醇汽油的性能。

2 实验

2.1 原材料

NBR-215SL 和 NBR-DN003,日本瑞翁公司产品;NBR2707,兰州化学工业公司产品;PVC,

山东齐鲁化工总厂产品;橡塑共混胶 LG7030,韩国 LG 公司产品;其它均为市售材料。

2.2 配方

试验配方见表 2。1# 和 2# 配方:NBR-26,丙烯腈含量 45%; 3# 配方:NBR-215SL,丙烯腈含量 50%; 4# 配方:NBR-DN003,丙烯腈含量 50%; 5# 和 6# 配方:LG7030 橡塑共混胶(NBR/PVC 共混比为 70/30); 7# 和 8# 配方:橡塑共混胶

表2 试验配方

份

组 分	配方编号									
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10*
主体材料	NBR-26 100	NBR-26 100	NBR-215SL 100	NBR-DN003 100	LG7030 100	LG7030 100	橡塑共混胶 100	橡塑共混胶 100	橡塑共混胶 100	橡塑共混胶 100
防老剂 RD	2	2	1.5 (4010NA)	0	0	0	0	0	0	0
防老剂 MB	1	1	1.5 (DNP)	0	0	0	0	0	0	0
防老剂 NAPM	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭黑 N774	30	0	60	40	0	60	60	0	0	25
炭黑 N550	30	0	0	0	50	0	0	0	0	0
炭黑 N330	0	50	0	0	15	0	0	0	0	0
喷雾炭黑	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0
沉淀法白炭黑	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0
轻质碳酸钙	0	0	0	30	0	0	0	0	30	0
GTC	0	0	0	0	0	40	0	0	0	30
增塑剂 DOP	0	0	0	0	0	0	45	55	45	45
增塑剂 DOS	10	0	8	10	0	0	0	0	45	45
增塑剂 DBP	10	15	0	0	10	10	0	0	0	0
硫黄	1.5	1	0	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0
促进剂 TMTD	0.8	1	1	0	0.3	0.3	1	1	1	0
促进剂 DM	1.2	0	1	0	2	2	2.5	2.5	2.5	0
促进剂 CZ	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
促进剂 DTDM	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
过氧化物 DCP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
其它	0	0	0	0	0	0	8	8	8	8

(NBR2707/PVC 共混比为 55.6/44.4); 9* 和 10* 配方: 橡塑共混胶(NBR3365/PVC 共混比为 55.6/44.4)。

2.3 试验设备

X(S)K-160 型开炼机, QLB-D400×400 电热平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; DXLL-5000 型拉力试验机, 上海德杰机器设备有限公司产品; LX-A 型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品。

2.4 试样制备

先将 NBR 和 PVC 等在 160 °C 下制成橡塑共混胶, 然后在开炼机上按照常规工艺加入不同的配合剂制成混炼胶。在电热平板硫化机上制备标准试样, 硫化条件 170 °C×8 min。

2.5 性能测试

硬度按 GB/T 531 测试; 拉伸强度按 GB/T 529

测试; 脆性温度按 GB/T 1682 测试; 耐液体试验按 GB/T 1690 进行。

3 结果与讨论

各配方胶料物理性能对比见表 3。

由于各牌号 NBR 的丙烯腈含量不同, 导致它在含甲醇汽油中表现出很大差异。从表 3 中可以看出, 1* 和 2* 配方以及 3* 和 4* 配方中 NBR 的丙烯腈含量不同, 同时 1*~4* 配方中使用的增塑剂较少, 胶料在耐液体试验过程中抽出和吸入不平衡, 致使胶料在含甲醇汽油中产生的体积变化率差异较大。众所周知, 增塑剂 DOS 在燃油中会使胶料产生膨胀, 而增塑剂 DOP 会使胶料收缩, 同时防老剂应使用反应型防老剂, 否则产品在油中浸泡后会产生喷霜现象, 如使用防老剂 4010NA 和防老剂 DNP 的 3* 配方改用反应型防

表3 胶料物理性能对比

项 目	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
邵尔 A 型硬度/度	73	72	74	71	76	70	64	58	58	58
拉伸强度/MPa	19	14	19	16	14	7	14	12	11	12
拉断伸长率/%	140	390	470	446	180	266	410	470	570	530
脆性温度/℃	-30	-30	-25	-25	-35	-35	-50	-50	-50	-50
100℃×72h热老化后										
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+8	+6	+7	+10	+12	+4	+6	+7	+6
拉伸强度变化率/%	-6.0	+2.8	+8.6	+11.2	+11.0	+12.0	+11.0	+15.0	+18.0	+13.0
拉断伸长率变化率/%	+7.1	+9.3	-7.1	-36.7	-33.0	-35.0	-38.0	-41.0	-39.0	-28.0
耐液体试验(23℃×72h)										
93#汽油/甲醇(用量比90:10)										
邵尔 A 型硬度变化/度	-6	-16	-24	-20	-21	-23	-2	+4	0	0
质量变化率/%	+21.2	-	-	-	-	-	-8.8	-12.6	-8.8	-6.4
体积变化率/%	+19.5	+20.4	+19.0	+36.0	+31.9	+29.0	-5.3	-9.6	-4.8	-1.6
93#汽油/甲醇(用量比85:15)										
邵尔 A 型硬度变化/度	-8	-18	-27	-22	-	-	0	+4	0	+2
质量变化率/%	-	-	-	-	-	-	-9.3	-13.4	-9.7	-6.8
体积变化率/%	+31.2	+33.0	+30.0	+31.0	+33.0	+34.0	-6.4	-10.3	-5.8	-2.2

老剂 NAPM 或防老剂 RD 和 MB 等可避免喷霜现象。将增塑剂 DOS 和 DOP 并用,使胶料在含甲醇汽油中浸泡时的抽出和吸入过程达到一定的平衡,可使胶料的膨胀率变小,这在以后的试验中有待进一步论证。高丙烯腈含量的 NBR 是制作耐甲醇汽油橡胶制品的首选生胶,但是甲醇汽油对橡胶的溶胀性较大,因而选取最佳的 NBR 并用比是很重要的,高丙烯腈含量 NBR 与较低丙烯腈含量 NBR 的并用比以 60/40 较合适。

纯胶配合时胶料的含胶率不可过低,否则会使耐甲醇汽油性能不好。补强材料采用细粒子炭黑和粗粒子炭黑并用如炭黑 N330 和 N774 并用,即可保证胶料在具有一定强度的同时有较大的拉断伸长率。

兰化生产的硬 NBR 如 NBR-40 比相同丙烯腈含量的软 NBR 的耐甲醇汽油性能好,这与其高门尼粘度有关。

配方 5# 和 6# 选用的是韩国 LG 公司的橡塑共混胶。从理论上讲,橡塑共混胶耐甲醇汽油的性能应该比使用纯 NBR 胶料的性能更好。但从实际效果来看,5# 和 6# 配方胶料的耐甲醇汽油性能和 1#, 2#, 3#, 4# 配方胶料差距不大,这可能

是橡塑共混胶中 PVC 用量较小的缘故。

为了提高主体材料中的 PVC 含量,我们自制了橡塑共混胶,将 PVC 的用量提高,7#, 8#, 9#, 10# 配方分别采用炭黑 N774、喷雾炭黑、沉淀法白炭黑/轻质碳酸钙、炭黑 N774/GTC 作填料,并采用了大量的增塑剂 DOP 和 DOS。其目的方面是降低胶料的硬度,提高胶料的耐低温性能,另一方面是为了保持胶料在甲醇汽油中的抽出和吸入平衡,减小体积变化率,同时使用了反应型防老剂 NAPM 保证胶料在停放和使用过程中不喷霜。

7#, 8#, 9#, 10# 配方中的填料品种不同,对胶料耐甲醇汽油性能有一定影响,而增塑剂 DOS 和 DOP 均衡使用则会对胶料在甲醇汽油中的体积变化率产生微妙的影响。为了验证与 7# ~ 10# 配方在主体材料一致的情况下,增塑剂和填料用量、品种不同对胶料耐甲醇汽油性能会产生什么影响,进一步设计了 11#, 12#, 13#, 14# 和 15# 配方,配方和胶料的物理性能见表 4。

从表 4 可以看出,由于增塑剂和填料品种不同、用量不同,导致了胶料耐甲醇汽油结果不同。因此,正确合理地使用增塑剂和填料是研制耐甲醇汽油 NBR 的关键一步。

表4 增塑剂对NBR耐甲醇汽油性能的影响

项 目	配方编号				
	11#	12#	13#	14#	15#
配方组分用量/份					
橡胶共混胶	100	100	100	100	100
防老剂 NAPM	2	2	2	2	2
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1
喷雾炭黑	60	0	0	120	0
轻质碳酸钙	0	40	0	0	0
炭黑 N774	0	60	0	0	0
沉淀法白炭黑	0	0	50	0	35
GTC	0	0	0	0	50
增塑剂 DBP	20	20	20	0	0
增塑剂 DBS	10	10	0	0	0
增塑剂 DOP	0	0	0	25	25
增塑剂 DOS	0	0	0	25	25
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫化胶物理性能					
邵尔 A 型硬度/度	78	82	71	62	74
拉伸强度/MPa	15	18	16	9	13
拉伸伸长率/%	350	230	410	210	376
耐液体试验[室温×72 h, 93# 汽油/甲醇(用量比 85:15)]					
邵尔 A 型硬度变化/度	-24	-22	-18	-2	-2
体积变化率/%	+13.4	+16.3	-17.2	+4.7	+4.0

4 结论

(1)对于耐甲醇汽油 NBR/PVC 共混胶,应选择合适的 NBR/PVC 共混比,这一点对共混胶耐油性能十分重要。NBR/PVC 共混比以不低于 55.6/44.6 为佳。

(2)增塑剂和填料的合理使用是配方设计的关键步骤之一。

(3)橡胶共混会导致胶料的压缩永久变形较大,不适合作静密封使用,同时胶料的耐屈挠性不好。

(4)目前,正在试验以 NBR 和 FKM 为主体材料的耐甲醇汽油胶料,以期解决橡胶共混带来的压缩永久变形较大的问题。

参考文献:略

印度替换轮胎市场将快速增长

TechSci 市场研究公司在近日发表的一份研究报告中预测,2012 年印度的替换轮胎市场总营业额将超过 2000 亿卢比(约合 27.5 亿英镑)。目前印度替换轮胎的销售额已占轮胎总销售额的

60%以上,由于替换轮胎的利润率较高,已成为制造商关注的焦点。印度替换轮胎的年销量近 5000 万条,其中摩托车轮胎和卡车/公共汽车轮胎这 2 个市场销量最大。 国 谊