

新型环保橡胶助剂对氢化丁腈橡胶性能的影响及其在汽车同步带胶料中的应用

王滕滕

(宁波裕江特种胶带有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 研究新型环保橡胶助剂增塑剂 D810、分散剂 WBP-100、助交联剂 Ricobond 1756 和改性酚醛树脂对氢化丁腈橡胶 (HNBR) 性能的影响及其在 HNBR 汽车同步带胶料中的应用。结果表明: 增塑剂 D810 可有效代替传统增塑剂 TOTM 和 TP-95 用于 HNBR 中; 分散剂 WBP-100 可改善 HNBR 的拉伸性能, 提高硫化效率, 在一定程度上延长 HNBR 汽车同步带的使用寿命; 助交联剂 Ricobond1756 用量为 2.5 份可改善 HNBR 胶料的拉伸性能, 使 HNBR 汽车同步带动态疲劳寿命延长约 13%; 新型改性酚醛树脂可有效提高 HNBR 胶料与尼龙帆布和玻璃纤维线绳的粘合性能。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 橡胶助剂; 增塑剂; 分散剂; 助交联剂; 改性酚醛树脂; 汽车同步带

汽车同步带是胶带的一个重要品种, 与多楔带、V 带等相比产品附加值更高, 市场竞争几乎达到白热化程度。寻求环保、低价、高效的新型环保橡胶助剂替代传统有毒有害橡胶助剂, 进行产品升级换代是提高市场竞争力的重要手段。目前国内外汽车同步带的首选胶种是氢化丁腈橡胶 (HNBR)。本工作基于环保、安全的要求, 选择了增塑剂 D810、分散剂 WBP-100、助交联剂 Ricobond1756 和改性酚醛树脂, 研究这 4 种新型环保助剂对 HNBR 性能的影响及其在 HNBR 汽车同步带胶料中的应用。

1 实验

1.1 原材料

HNBR, 牌号 3446, 丙烯腈含量 34%, 德国朗盛公司产品; 增塑剂 D810, 山东齐鲁增塑剂股份有限公司产品; 分散剂 WBP-100, 韩国一信化学会社产品; 助交联剂 Ricobond1756, 广州沙多玛化学有限公司产品; 改性酚醛树脂, 日本住友化学工业公司产品; 高强度玻璃纤维线绳, 用 RFL 浸渍

液处理, 米勒工程线绳 (苏州) 有限公司产品; 尼龙胶布 (帆布), 英国产品; 其余原材料均为市售产品。

1.2 配方

增塑剂试验配方: HNBR, 100; 炭黑 N330, 60; 氧化锌, 3; 氧化镁, 3; 硬脂酸, 0.5; 防老剂 ODA, 1.8; 硫化剂 DCP, 4; 助交联剂 HVA-2, 0.5; 促进剂 NS, 1; 增塑剂, 变品种, 变量。

分散剂试验配方: HNBR, 100; 炭黑 N330, 65; 氧化锌, 6; 氧化镁, 3; 硬脂酸, 1; 防老剂 ODA, 1.8; 硫化剂 DCP, 4; 助交联剂 HVA-2, 0.5; 增塑剂 D810, 5; 分散剂 WBP-100, 变量。

助交联剂试验配方: HNBR, 100; 炭黑 N330, 50; 氧化锌, 3; 氧化镁, 3; 硬脂酸, 1; 防老剂 ODA, 1.8; 硫化剂 DCP, 4; 助交联剂 HVA-2, 1.3; 增塑剂 D810, 4; 分散剂 WBP-100, 2; 助交联剂 Ricobond1756, 变量。

改性酚醛树脂试验配方: HNBR, 100; 炭黑 N330, 60; 氧化锌, 6; 硬脂酸, 0.5; 防老剂 ODA, 1.2; 硫化剂 DCP, 7; 助交联剂 HVA-2, 1.5;

增塑剂 D810, 6; 分散剂 WBP-100, 2; 改性酚醛树脂, 变量。

1.3 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-AI7000-M 型电子拉力机和热空气老化箱, 高铁科技股份有限公司产品; 邵氏 A 型硬度测定仪, 上海化工机械四厂产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。混炼工艺为: 将辊距调至 1 mm, 薄通塑炼 HNBR, 加氧化锌、氧化镁、硬脂酸、酚醛树脂和分散剂, 混炼均匀后加炭黑、增塑剂、促进剂和防老剂, 混炼均匀后左右割刀翻炼 2 min, 薄通, 打三角包 4 次, 下片, 混炼胶停放 16 h 后硫化。硫化条件为 170 °C×25 min。硫化试片停放 24 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

粘合性能测试: 将尼龙帆布或玻璃纤维线绳与胶片叠放在一起, 在平板硫化机上硫化, 试样用电子拉力机进行剥离试验, 取拉伸力最大值为粘合力。

其余各项性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

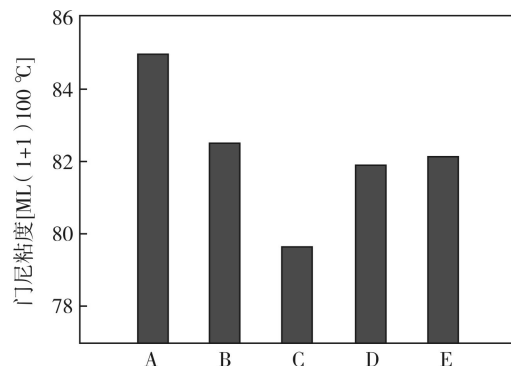
2.1 增塑剂 D810 对 HNBR 性能的影响

2.1.1 加工性能

新型环保增塑剂 D810 与传统增塑剂 TOTM 和 TP-95 进行对比试验。增塑剂种类及用量对胶料门尼粘度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出: 增塑剂 D810 用量从 2 份增加到 6 份, 胶料的门尼粘度从 85 降至 79, 说明增塑剂 D810 可有效改善胶料加工性能; 增塑剂 D810, TOTM 和 TP-95 用量均为 4 份时, 3 种胶料的门尼粘度相近, 说明三者增塑效果相当。

2.1.2 物理性能

增塑剂种类及用量对胶料物理性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出: 随着增塑剂 D810 用量增大, 胶料的焦烧时间变化不大, 硫化速度指数(CRI)减小, 硫化速度减慢, 100%定伸应力提高, 拉伸强度变化不大, 拉断伸长率降低, 这与资料^[1]



A—2 份增塑剂 D810; B—4 份增塑剂 D810; C—6 份增塑剂 D810; D—4 份增塑剂 TOTM; E—4 份增塑剂 TP-95。

图 1 增塑剂种类及用量对胶料门尼粘度的影响

报道的增塑剂用量对 HNBR 拉伸性能的影响规律不同, 分析原因可能是在增塑剂 D810 用量较小时, 其用量增大改善了胶料加工性能, 炭黑及交联剂等分散更均匀, 炭黑补强作用增大, 胶料的交联密度增大, 交联网络更均匀; 随着增塑剂 D810 用量增大, 胶料老化后的拉伸强度和拉断伸长率保持率逐渐增大, 耐热老化性能提高, 这也是胶料加工性能改善使配合剂分散更均匀的结果; 增塑剂 D810, TOTM 和 TP-95 用量均为 4 份时, 胶料的硫化特性和拉伸性能差别不大, 耐热老化性能稍有区别, 增塑剂 D810 与 TOTM 胶料的耐热老化性能相当, 增塑剂 TP-95 胶料的耐热老化性能较差。

2.1.3 粘合性能

增塑剂种类对胶料与玻璃纤维线绳粘合性能的影响如图 2 所示(增塑剂用量 4 份)。从图 2 可以看出, 增塑剂 D810 胶料粘合性能最好, 其余 2 种增塑剂胶料粘合性能相当。

综合以上分析, 在相同用量下, 新型环保增塑剂 D810 对 HNBR 加工性能和物理性能的影响与传统增塑剂 TOTM 和 TP-95 相当, 并能较大幅度提高胶料与骨架材料的粘合性能, 增塑剂 D810 可替代传统增塑剂用于 HNBR。

2.2 分散剂 WBP-100 对 HNBR 性能的影响

2.2.1 加工性能

分散剂 WBP-100 用量对胶料门尼粘度的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着分散剂 WBP-100 用量增大, 胶料的门尼粘度稍有降低, 说明采

表1 增塑剂种类及用量对胶料物理性能的影响

项 目	增塑剂 D810 用量/份			4 份增塑剂 TOTM	4 份增塑剂 TP-95
	2	4	6		
硫化仪数据（170 ℃）					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.89	0.82	0.76	0.81	0.81
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.44	18.16	18.28	18.20	18.22
$(M_H-M_L)/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.55	17.34	17.52	17.39	17.41
t_{s1}/min	0.65	0.67	0.63	0.63	0.68
t_{s2}/min	0.89	0.91	0.85	0.87	0.90
t_{c90}/min	9.96	11.75	11.99	12.11	12.08
CRI	10.74	9.03	8.80	8.71	8.77
邵尔 A 型硬度/度	73	72	71	72	72
100%定伸应力/MPa	4.38	4.54	5.20	4.46	4.34
拉伸强度/MPa	20.17	19.96	19.67	20.01	19.83
拉断伸长率/%	491	478	394	465	476
130 ℃×96 h老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+6	+7	+6	+7
拉伸强度保持率/%	105	106	110	106	107
拉断伸长率保持率/%	76	80	93	82	77

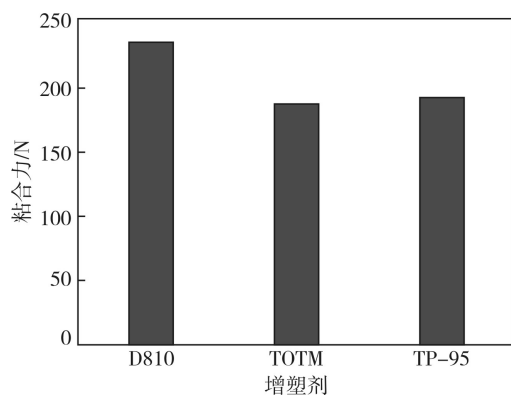


图2 增塑剂种类对胶料粘合性能的影响

用分散剂 WBP-100 可改善胶料加工性能，但不能作为改善加工性能的主要途径。

2.2.2 物理性能

分散剂 WBP-100 用量对胶料物理性能的影响如表 2 所示。从表 2 可以看出，随着分散剂 WBP-100 用量增大，胶料的焦烧时间变化不大，硫化速度加快， $M_H - M_L$ 略微增大，说明胶料的交联密度略有

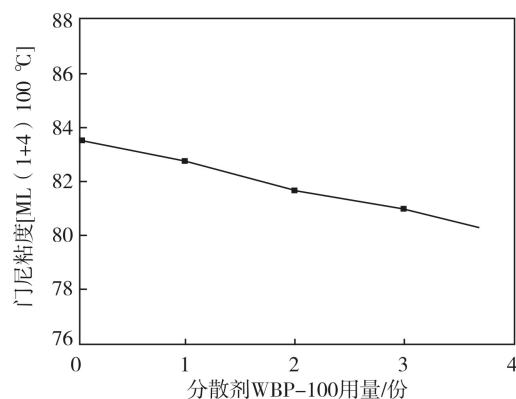


图3 分散剂 WBP-100 用量对胶料门尼粘度的影响

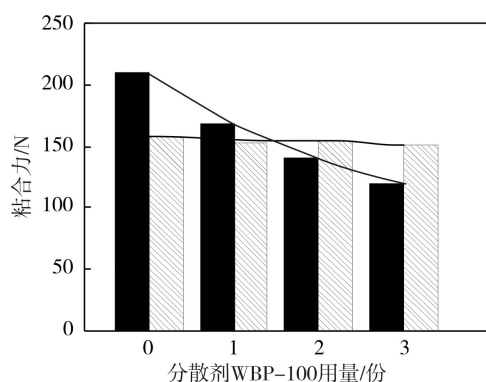
提高；胶料的拉伸强度和拉断伸长率提高，说明加入分散剂 WBP-100 可改善胶料的拉伸性能，这主要是因为加入分散剂 WBP-100 使配合剂分散更均匀，胶料的交联密度和交联网络均匀性提高。

2.2.3 粘合性能

分散剂 WBP-100 用量对胶料粘合性能的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出，分散剂 WBP-100

表2 分散剂 WBP-100 用量对胶料物理性能的影响

项 目	分散剂 WBP-100 用量 / 份			
	0	1	2	3
硫化仪数据 (170 ℃)				
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.09	1.11	1.19	1.12
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	17.17	17.84	18.45	18.61
$(M_H - M_L) / (\text{dN} \cdot \text{m})$	16.08	16.73	17.26	17.49
t_{s1} / min	0.63	0.64	0.66	0.64
t_{s2} / min	0.84	0.87	0.86	0.81
t_{90} / min	10.54	10.01	9.83	9.52
CRI	10.09	10.67	10.91	11.26
邵尔 A 型硬度/度	75	75	74	74
100% 定伸应力/MPa	5.39	5.48	5.63	5.53
拉伸强度/MPa	19.36	19.55	19.87	20.31
拉断伸长率/%	443	446	448	454
130 ℃ × 96 h 老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+6	+6
拉伸强度保持率/%	110	109	110	110
拉断伸长率保持率/%	75	75	75	76



黑色框—玻璃纤维线绳；斜线框—尼龙帆布。

图4 分散剂 WBP-100 用量对胶料粘合性能的影响
用量对胶料与尼龙帆布的粘合性能几乎没有影响，但对胶料与玻璃纤维线绳的粘合性能影响较大，分散剂 WBP-100 用量越大，粘合力越低。分析原因，尼龙帆布表面涂覆有一层胶浆，尼龙帆布与胶料的粘合力主要来自于这层涂覆胶浆与橡胶基体共硫化形成的化学键，加入分散剂 WBP-100 虽然能提高胶料的交联密度，但增幅太小，不足以使粘合力发

生明显变化；分散剂 WBP-100 是一种蜡状物质，会阻碍橡胶大分子与玻璃纤维线绳表面的结合，从而使胶料与玻璃纤维线绳的粘合性能降低。

2.3 助交联剂 Ricobond1756 对 HNBR 性能的影响

助交联剂 Ricobond1756 是聚丁二烯与马来酸酐的共聚产物。助交联剂 Ricobond1756 用量对胶料物理性能的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出，随着助交联剂 Ricobond1756 用量增大，胶料的焦烧时间延长，加工安全性提高，硫化速度降低；胶料的邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力提高，拉伸强度和拉断伸率先增大后减小，说明加入助交联剂 Ricobond1756 使胶料交联密度提高，但是交联密度过大时反而会使胶料的拉伸性能降低；胶料老化后拉断伸长率保持率下降，特别是助交联剂 Ricobond1756 用量超过 2.5 份以后降幅更明显。因此，在保证胶料耐热老化性能的基础上，为提高胶料加工安全性和拉伸性能，助交联剂 Ricobond1756

表 3 助交联剂 Ricobond1756 用量对胶料物理性能的影响

项 目	助交联剂 Ricobond1756 用量/份				
	0	2.5	5.0	7.5	10.0
硫化仪数据 (170 ℃)					
M_L /(dN·m)	0.80	0.90	0.92	0.90	0.89
M_H /(dN·m)	13.13	13.31	13.11	13.23	13.38
(M_H-M_L) /(dN·m)	12.33	12.41	12.19	12.33	12.49
t_{s1} /min	0.91	1.11	1.28	1.35	1.48
t_{s2} /min	1.42	1.59	1.78	1.92	2.15
t_{90} /min	12.76	14.87	16.99	17.12	18.06
CRI	8.44	7.27	6.37	6.34	6.03
邵尔 A 型硬度/度	62	64	66	67	69
100% 定伸应力/MPa	2.32	2.56	2.74	2.89	2.97
拉伸强度/MPa	18.74	19.57	17.89	17.03	16.14
拉伸伸长率/%	548	577	542	536	527
130 ℃ × 96 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+7	+7	+8	+8
拉伸强度保持率/%	104	106	106	107	110
拉伸伸长率保持率/%	82	80	75	73	71

用量宜在 2.5 份左右。

2.4 改性酚醛树脂对 HNBR 性能的影响

2.4.1 物理性能

汽车同步带外层中有起保护作用的纤维织物,纤维织物需经过胶浆浸渍处理后才能使用。为提高纤维织物与橡胶基体的粘合强度,传统方法是在浸渍胶浆中加入增粘剂,常采用异氰酸酯类增粘剂,增粘效果较好,但对纤维织物的腐蚀性较强,半成品储藏时间短。采用改性酚醛树脂作为替代品不失为一种有效途径。改性酚醛树脂用量对胶料物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出:随着改性酚醛树脂用量增大,胶料的焦烧时间缩短, M_H-M_L 增大,硫化速度加快,交联密度提高,这也是胶料硬度和 100% 定伸应力提高以及拉伸伸长率下降的原因;胶料的拉伸强度下降,这是因为胶料过度交联妨碍了分子链的诱导取向^[2];胶料老化后邵尔 A 型硬度变化增大,拉伸伸长率保持率下降,耐热老化性能降低,特别是改

性酚醛树脂用量大于 5 份时,胶料的耐热老化性能大幅下降。

2.4.2 粘合性能

改性酚醛树脂用量对胶料粘合性能的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着改性酚醛树脂用量增大,尼龙帆布与胶料的粘合力以及玻璃纤维线绳与胶料的粘合力均提高,这是因为尼龙胶布和玻璃纤维线绳均经过表面处理,加入改性酚醛树脂可提高橡胶基体与尼龙帆布或玻璃纤维线绳表面的共交联程度,从而提高粘合力,其中尼龙帆布与胶料的粘合力增幅更大。

2.5 新型环保助剂在 HNBR 汽车同步带胶料中的应用实例

根据上述试验结果,调整胶料配方制备 109YU25.4 型汽车同步带,测试汽车同步带的物理性能和动态疲劳性能,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,与基本配方胶料同步带相比,加入新型橡胶助剂胶料的同步带抗拉强度几乎不变,这是因为同步带的抗

表4 改性酚醛树脂用量对胶料物理性能的影响

项 目	改性酚醛树脂用量 / 份				
	0	5	10	15	20
硫化仪数据 (170 ℃)					
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.88	1.90	1.85	1.81	1.87
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	26.21	26.75	26.93	26.99	27.16
$(M_H - M_L) / (\text{dN} \cdot \text{m})$	24.33	24.85	25.08	25.18	25.29
t_{s1} / min	0.99	0.82	0.80	0.72	0.61
t_{s2} / min	1.64	1.35	1.21	1.08	0.99
t_{c90} / min	9.80	9.31	9.01	8.65	8.45
CRI	11.35	11.78	12.18	12.61	12.76
邵尔 A 型硬度/度	74	74	75	76	78
100% 定伸应力/MPa	6.16	6.21	6.42	6.68	6.99
拉伸强度/MPa	21.67	21.03	20.26	19.57	19.01
拉断伸长率/%	366	348	328	305	294
130 ℃ × 96 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+8	+9	+10
拉伸强度保持率/%	109	108	108	106	105
拉断伸长率保持率/%	85	83	76	74	70

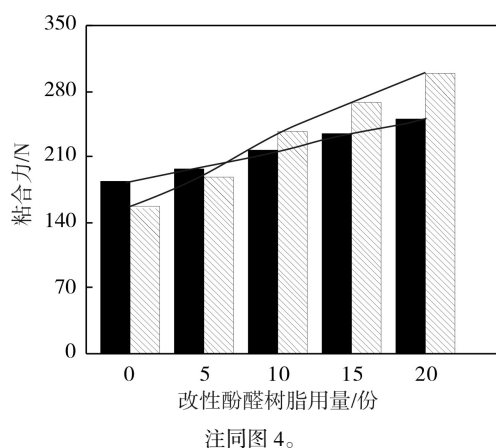


图5 改性酚醛树脂用量对胶料粘合性能的影响

拉强度主要来自骨架材料,胶料对同步带抗拉强度的贡献不大;胶料中加入2份分散剂WBP-100,同步带的线抽出力稍有降低,其它静态性能变化不大,动态疲劳寿命有一定延长,但增幅不大;胶料中加入2.5份助交联剂Ricobond1756,同步带的线抽出力变化不大,布剥离强度和齿剪切力增幅

近7%,同步带带齿对外力的抵抗作用增强,动态试验结果也验证了这一点,动态疲劳寿命延长约13%;胶料中加入5份改性酚醛树脂,同步带的布剥离强度和线抽出力均提高,但齿剪切力下降,动态疲劳寿命缩短,降幅约10%,说明改性酚醛树脂不宜直接加入到HNBR同步带胶料中。

3 结论

(1) 与传统增塑剂TOTM和TP-95相比,新型环保增塑剂D810对HNBR加工性能和物理性能的影响相当,但能较大幅度提高胶料与骨架材料的粘合性能,增塑剂D810可替代传统增塑剂用于HNBR。

(2) 分散剂WBP-100可改善HNBR胶料的拉伸性能和耐热老化性能,并提高硫化效率,胶料中加入少量分散剂WBP-100制备的同步带动态疲劳寿命有所延长,但增幅较小。

(3) 加入2.5份助交联剂Ricobond1756,

表5 HNBR 汽车同步带性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
布剥离强度/(N·mm ⁻¹)	29.5	29.1	31.5	33.07
齿剪切力/N	3108	3179	3321	2969
线抽出力/N	831	802	826	849
抗拉强度/(kN·mm ⁻¹)	0.62	0.63	0.63	0.62
动态疲劳寿命 ¹⁾ /h	157/162/150	168/173/164	183/179/188	139/145/151

注：1[#] 配方（基本配方）为 HNBR，100；炭黑 N330，70；氧化锌，3；氧化镁，3；硬脂酸，1；防老剂 ODA，1.2；硫化剂 DCP，4；助交联剂 HVA-2，3；增塑剂 D810，6；2[#] 配方在基本配方的基础上加 2 份分散剂 WBP-100；3[#] 配方在基本配方的基础上加 2.5 份助交联剂 Ricobond1756；4[#] 配方在基本配方的基础上加 5 份改性酚醛树脂。硫化条件：饱和蒸汽外压 0.85 MPa，内压 0.65 MPa，硫化时间 30 min。1) 试验条件：温度 135 ℃，扭矩 41.4 N·m，负荷 150 N，转速 6000 r·min⁻¹，每个配方测试 3 根同步带。

HNBR 胶料的拉伸性能有所改善，胶料中加入 2.5 份助交联剂 Ricobond1756 的汽车同步带的动态疲劳寿命延长幅度达 13%。

（4）新型改性酚醛树脂有助于改善 HNBR 与尼龙帆布或玻璃纤维线绳的粘合性能。胶料中加入 5 份改性酚醛树脂，同步带的静态粘合性能特别是布剥离强度大幅提高，但对同步带动态疲劳寿命不利，因此改性酚醛树脂不宜在 HNBR 汽车同步带

胶料中使用，可用于对粘合性能要求较高的静态橡胶制品中。

参考文献：

- [1] 徐春燕，吴友平，赵素合. HNBR 配合体系性能研究[J]. 特种橡胶制品，2008，29（2）：5-7.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京：化学工业出版社，2005：72-74.

Influence of New Environmentally Friendly Rubber Additives on Properties of HNBR and Application in Automobile Synchronous Belt

Wang Tengting

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

Abstract: The influence of the new environmentally friendly rubber additives plasticizer D810, dispersing agent WBP-100, curing co-agent Ricobond 1756 and modified phenolic resin on the properties of HNBR, and their application in the automobile synchronous belt were investigated. The experimental test results showed that, D801 could be used to replace traditional plasticizers such as TOTM and TP-95 in HNBR. With WBP-100, the tensile properties of HNBR were improved, the curing efficiency was also improved, and the service life of HNBR synchronous belt was extended. When the addition level of Ricobond 1756 was at 2.5 phr, the tensile properties of HNBR were improved and the dynamic fatigue resistance of HNBR synchronous belt increased by 13%. The new modified phenolic resin could effectively improve the adhesion between HNBR and nylon/glass fiber cords.

Keywords: HNBR; rubber additive; plasticizer; dispersing agent; curing co-agent; modified phenolic resin; automotive synchronous belt