

丁腈橡胶高温下压缩永久变形的研究

刘毓真 郭 勇 李振明 肖建斌

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 研究了不同硫化体系和不同无机填料对丁腈橡胶 N41 在 100℃ 高温下的压缩永久变形的影响。结果表明,DTDM 有效硫化体系硫化胶的压缩永久变形最小;DCP 过氧化物硫化体系次之;CZ 有效硫化体系较差;硫黄硫化体系最差。无机填料填充的胶料中,以添加石英粉的胶料压缩永久变形最小,而且用量增加其变形值变化不大。此外是氧化铁红、超细碳酸钙、白炭黑 233N 和 255N。

关键词 丁腈橡胶 N41, 压缩永久变形, 石英粉, 有效硫化体系

为了提高丁腈橡胶的密封性能,降低压缩永久变形,使其具有较为缓慢的压缩应力松弛速度是极其重要的。

影响丁腈橡胶胶料压缩永久变形的因素很多,如丁腈橡胶的丙烯腈含量,其值越高,分子链上趋于热塑性的丙烯腈嵌段就越多,丁腈橡胶的压缩永久变形也就越大^[1]。通常,一般性耐油橡胶密封制品多采用丙烯腈含量为 26%—28% 的丁腈橡胶。

欲改善丁腈橡胶的压缩永久变形,除要考虑硫化体系以改变其交联键的类型及密度外,还要重视填料的作用。因此,本文除了研究不同硫化体系对丁腈橡胶胶料性能的影响外,还着重研究了不同无机填料对丁腈橡胶压缩永久变形的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶 N41, 丙烯腈含量为 26%—28%, 日本产;石英粉(200 目), 湖南醴陵贝罗采矿业产品, 主要化学成分为: $\text{SiO}_2 \geq 99.0\%$, 热稳定性好, 耐高温可达 1500℃ 以上, 不导电, 吸湿性小, 遇水后无粘性和塑性;超细碳酸钙, 本溪助剂厂产品;煤矸石, 山东淄博橡胶填料厂产品;煅烧高岭土, 主要成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 氧化铁红, 主要成分为 Fe_2O_3 ; 白炭黑 233N 和 255N, 南昌南吉化学

工业公司产品;白炭黑 3[#], 常熟白炭黑厂产品。

1.2 试验配方

丁腈橡胶(N41) 100; 氧化锌 5.0; 氧化镁 5.0; 硬脂酸 1.0; 半补强炭黑(SRF) 25.0; 苯二甲酸二辛酯(DOP) 2.0; 防老剂 RD 1.0; 固体古马隆 4.0。

DTDM 有效硫化体系: 促进剂 DTDM 2.5; 促进剂 TMTD 1.5; 促进剂 MBTS 1.0; 硫黄 0.25。

CZ 有效硫化体系: 促进剂 CZ 1.0; 促进剂 TMTD 2.0; 硫黄 0.25。

过氧化物硫化体系: 过氧化二异丙苯(DCP) 1.5。

硫黄硫化体系: 硫黄 2.0; 促进剂 DM 2.0。

填料: 石英粉、氧化铁红、超细碳酸钙、白炭黑 233N 和 255N、白炭黑 3[#]。用量为 10, 30, 50, 70 和 90。

1.3 试样制备

在 $\Phi 150\text{mm}$ 开炼机上, 按常规混炼方法进行混炼, 硫化温度为 150℃, 硫化时间为硫化仪所测得的 t_{90} , 用 25t 电热平板硫化机硫化试样。

1.4 试验仪器

扫描电子显微镜, 日本产 JEM-EX2000 型; 酸度计, 国产 25 型; 蠕变试验仪, 国产。

1.5 性能测试

硫化胶的恒定压缩永久变形按国家标准 GB1683—81 进行测试,压缩率为 30%,试验温度为 100℃,恒温时间为 22h。

2 结果与讨论

2.1 不同硫化体系对丁腈橡胶 N41 压缩永久变形及其它性能的影响

表 1 列出了 DTDM 有效硫化体系、CZ 有效硫化体系、DCP 硫化体系及硫黄硫化体系的压缩永久变形、压缩生热、弹性模量及其它物理机械性能。

表 1 不同硫化体系对丁腈橡胶 N41 压缩永久变形及其它性能的影响

性 能	硫 化 体 系			
	DTDM	DCP	CZ	硫黄
30%压缩永久变形, %	27.0	30.9	41.5	79.7
拉伸强度, MPa	16.6	17.1	19.6	19.9
扯断伸长率, %	470	480	850	770
扯断永久变形, %	8.4	8.2	11.4	17.0
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	36.3	38.3	44.5	45.6
邵尔 A 型硬度, 度	65	61	57	58
回弹值, %	24.6	32.2	29.3	24.3
压缩生热, $^{\circ}\text{C}$	13	17	20	18
弹性模量, kPa	95.8	56.4	24.6	48.0

由表 1 可知,DTDM 有效硫化体系和 DCP 硫化体系硫化胶的压缩永久变形小,压缩生热低,弹性模量高。

橡胶的压缩永久变形不仅受交联密度的影响,而且还与交联键类型有关,交联键的热氧化稳定性可以降低高温下的压缩永久变形。碳-碳交联键、单硫交联键的键解离能比多硫交联键高,因而硫化胶的耐热氧化性能好,可降低压缩永久变形,具有良好的复原性。有效硫化体系生成的交联键是单硫或双硫交联键,过氧化物硫化体系生成的交联键是碳-碳键,因此它们的硫化胶在高温下的压缩永久变形良好。过氧化物在交联过程中可能伴随着裂解作用,所以 DTDM 有效硫化体系胶料的耐压缩永久变形更好一些。硫黄硫化体系生成的交联键多为多硫交联键,虽然交联密度一般较高,但在高温作用下硫键易断裂,从而使硫化胶的压缩永久变形增大。

2.2 不同填料对压缩永久变形及其它性能的影响

2.2.1 填料品种对压缩永久变形及其它性能的影响

对石英粉、氧化铁红、超细碳酸钙、白炭黑(根据产地、型号不同可分为 3 种)、煅烧高岭土、氧化锌、钛白粉、煤矸石等 10 种填料进行了研究,当添加量均为 30 份时,它们的测试结果如表 2 所示。

由表 2 可知,石英粉、氧化铁红、超细碳酸钙及白炭黑 233N 的胶料都具有较小的压

表 2 填料品种对丁腈橡胶 N41 压缩永久变形及其它性能的影响

性 能	填 料 品 种 编 号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
压缩永久变形, %	32.8	31.9	32.1	41.0	36.8	39.7	39.0	35.4	41.2	34.0
拉伸强度, MPa	13.0	11.3	11.7	13.2	13.8	13.6	11.8	16.8	17.4	17.2
扯断伸长率, %	390	360	300	350	330	330	320	320	350	330
扯断永久变形, %	9	9	9	10	10	10	10	10	9	9
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	35.3	34.6	39.0	32.4	32.9	36.8	35.9	44.7	41.8	42.0
邵尔 A 型硬度, 度	69	67	69	70	68	68	70	78	77	74
回弹值, %	31.8	32.8	33.1	32.2	32.4	33.0	31.4	25.9	26.9	24.9
压缩生热, $^{\circ}\text{C}$	14	13	12	11	13	13	14	15	15	16
弹性模量, kPa	139	146	155	135	113	119	115	93	84	95

注:1—超细碳酸钙;2—石英粉;3—氧化铁红;4—煤矸石;5—氧化锌;6—钛白粉;7—煅烧高岭土;8—白炭黑(常熟产品);9—白炭黑(南吉产品,255N);10—白炭黑(南吉产品,233N)。

缩永久变形,其中石英粉、氧化铁红胶料的压缩永久变形更小一些,而且还具有较高的弹性模量。因此我们又对石英粉和氧化铁红作了进一步研究,图1和2分别为石英粉的电子衍射图和粒子形态照片。



图1 石英粉电子衍射图

由图1和2可见,石英粉为完全结晶的单晶体,其粒子以球形为主,间有片状,粒子之间多以附聚体形式存在,附聚体的大小分布较宽。

图3和4分别为氧化铁红的电子衍射图和粒子形态照片。

由图3和4可见,氧化铁红为多晶体结构,粒子以片状为主,间有球形,粒子之间有



图3 氧化铁红电子衍射图



图2 石英粉粒子形态

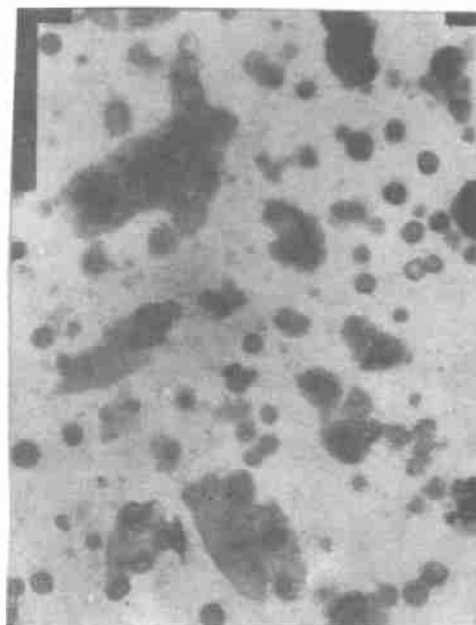


图4 氧化铁红粒子形态

聚集体存在。

填料的形态影响着硫化胶的压缩永久变形,球形和片状填料可以改善硫化胶的压缩永久变形。此外,聚集体大小的分布也对压缩永久变形有影响,分布宽可以产生较低的滞后作用^[2],而产生较高的弹性,也有助于提高耐压缩永久变形性。因此,石英粉和氧化铁红的胶料压缩永久变形小。

另外,石英粉 pH 值测得为 9.08,氧化铁红 pH 值为 7.38,均呈碱性,碱性填料有利于加速硫化作用和提高硫化程度,也可以改善胶料的抗压缩永久变形性,所以石英粉和氧化铁红是两种可提高密封性的填料。

2.2.2 填料用量对压缩永久变形及其它性能的影响

填料用量不同,其硫化胶的压缩永久变形及其它性能也不同。结果如图 5—8 所示。

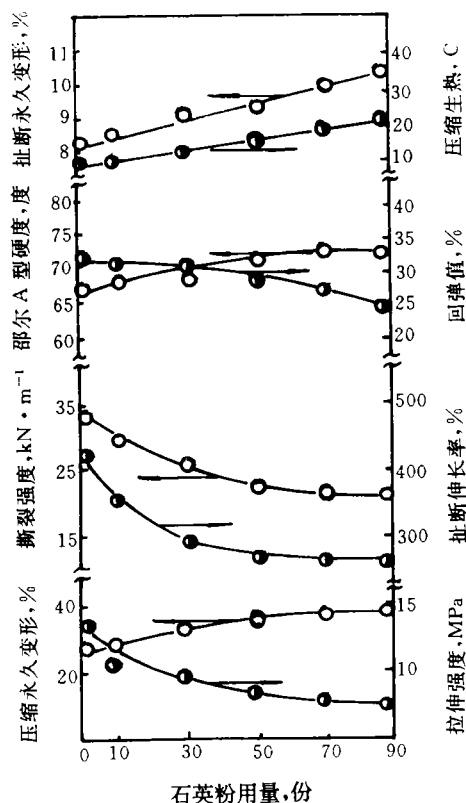


图 5 石英粉用量对胶料物理机械性能的影响

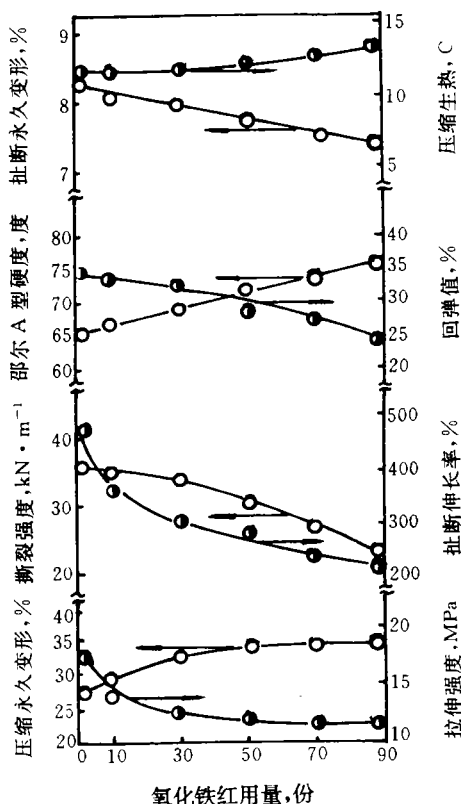


图 6 氧化铁红用量对胶料物理机械性能的影响

由图 5 和 6 可见,石英粉和氧化铁红用量增加,硫化胶的压缩永久变形(100℃下)和压缩生热变化不大。而由图 7 和 8 可知,超细碳酸钙及白炭黑 233N 用量增加,压缩永久变形及压缩生热明显增大。

3 结论

(1)丁腈橡胶 N41 在 100℃ 高温下,采用 DTDM 有效硫化体系和过氧化物硫化体系可获得较小的压缩永久变形、较低的压缩生热及较高的弹性模量;

(2)丁腈橡胶 N41 在 100℃ 高温下,添加石英粉和氧化铁红,其硫化胶的压缩永久变形小,压缩生热低,弹性模量高;

(3)石英粉及氧化铁红的用量增加,其硫化胶的压缩永久变形变化不大,而超细碳酸钙、白炭黑 233N 的用量增加,其硫化胶的压

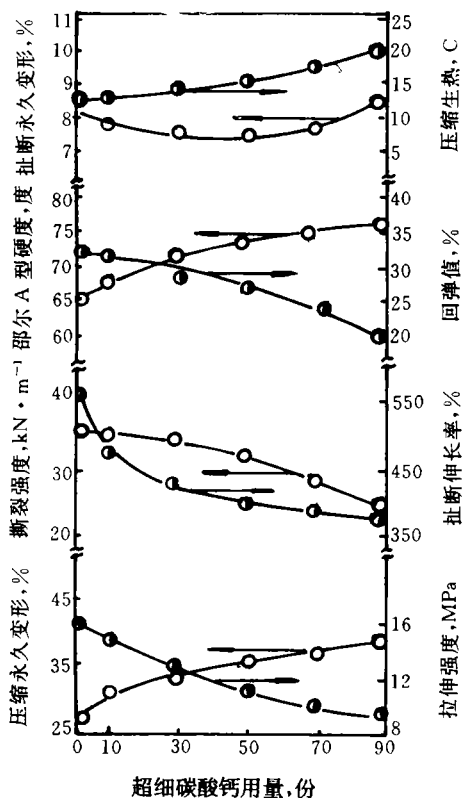


图7 超细碳酸钙用量对胶料物理机械性能的影响
缩永久变形明显增大。

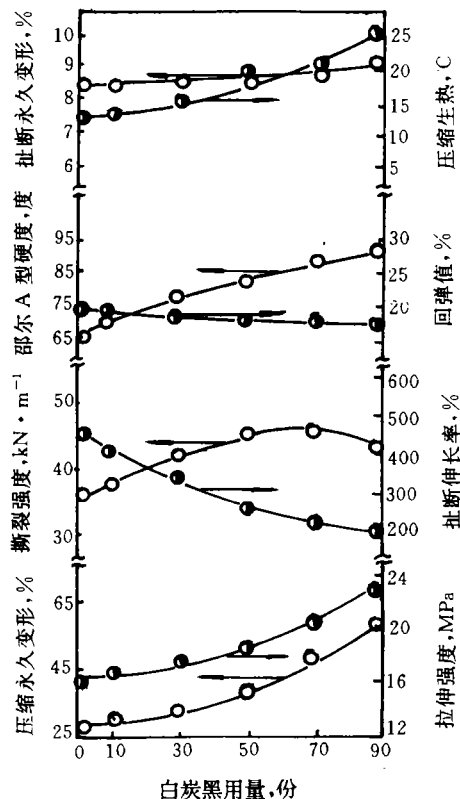


图8 白炭黑用量对胶料物理机械性能的影响
应用. 北京:石油化工出版社,1978:26

- 2 吴人洁. 现代分析技术. 上海:上海科学技术出版社, 1987:459

参考文献

- 1 山东化工学院橡胶工艺教研组编译. 丁腈橡胶加工和

收稿日期 1995-04-03

Study on Compression Set of NBR at Elevated Temperature

Liu Yuzhen, Guo Yong, Li Zhenming and Xiao Jianbin

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The influence of different curing systems and inorganic fillers on the compression set of NBR N41 at 100°C was studied. The results showed that DTDM EV system was the most effective in terms of the minimum compression set of the vulcanizate; DCP was more effective; CZ EV system was poor; and sulfur curing system was the most poor. Among the inorganic fillers, the quartz filler was the most favourable to the minimum compression set of the vulcanizate, and the compression set would change little with the increase of the quartz filler level; the other favourable inorganic filler were put in the order of iron oxide red, super-fine calcium carbonate and silica 233N and 255N.

Keywords NBR N41, compression set, quartz powder, EV system