

# 甲基丙烯酸镁对 NBR 的补强作用

袁新恒 张隐西 张 勇 盛春明

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

**摘要** 研究了在过氧化物硫化体系条件下, 硫化剂 DCP 用量和甲基丙烯酸镁  $Mg(MAA)_2$  用量对 NBR 硫化胶性能的影响, 并考察了  $Mg(MAA)_2$  对不同橡胶的补强作用。试验结果表明,  $Mg(MAA)_2$  对 NBR 有明显的补强作用。随着  $Mg(MAA)_2$  用量的增大, NBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度显著提高。在不加任何传统补强剂(如炭黑)的情况下, 加入  $Mg(MAA)_2$  可使 NBR 硫化胶的拉伸强度达到 30.20 MPa, 扯断伸长率达到 544%。 $Mg(MAA)_2$  对不同橡胶的补强效果与橡胶本身的极性等因素密切相关, 补强 NBR 的效果最好, EPDM 和 SBR 次之, BR 最差。

**关键词** 甲基丙烯酸镁, NBR, 补强作用, 过氧化物硫化

人们很早以前就发现, 在橡胶中加入不饱和和羧酸金属盐, 如甲基丙烯酸锌, 可提高硫化胶的定伸应力和硬度, 用这种方法得到的高硬度 BR 已广泛用于高尔夫球芯的制造<sup>[1]</sup>。最近, 日本瑞翁公司发现, 用甲基丙烯酸锌补强氢化丁腈橡胶, 所得材料具有非常高的拉伸强度(40~60 MPa)和优良的耐磨性, 可望用于油田开采、汽车零部件及装甲车履带的制造等领域<sup>[2]</sup>。目前, 国内类似研究还只是将甲基丙烯酸锌等不饱和羧酸金属盐用作橡胶的助交联剂, 一般用量都在 10 份以下, 主要提高硫化胶硬度, 而对拉伸强度的改善并不明显<sup>[3,4]</sup>。

本实验采用甲基丙烯酸镁  $[Mg(MAA)_2]$  作为补强剂, 研究了在过氧化物硫化体系条件下, 硫化剂 DCP 用量和  $Mg(MAA)_2$  用量对 NBR 硫化胶性能的影响, 同时考察了  $Mg(MAA)_2$  对不同橡胶的补强作用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

$Mg(MAA)_2$ , 过 40 目筛, 西安有机化工厂产品; NBR, 牌号为 JSR N220S 和 JSR N230S, 日本合成橡胶株式会社产品; EPDM, 牌号为 JSR EP35, 日本合成橡胶株式会社产品; SBR1500, 兰州化工总公司产品; BR, 上海高桥石化总公司产品; 硫化剂 DCP (过氧化二异丙苯), 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

**作者简介** 袁新恒, 男, 26 岁。在读博士生。主要从事橡塑加工方面的研究工作。已发表论文 7 篇。

### 1.2 基本配方

硫化胶基本配方: 橡胶 100;  $Mg(MAA)_2$  0~60; 硫化剂 DCP 0.5~5.0。

### 1.3 试样制备

在开炼机上按常规操作混炼胶料, 出片后于平板硫化机上硫化, 条件为 170 °C × 10 min。

### 1.4 性能测试

在 GK-2 型硫化仪上测定硫化曲线, 硫化温度为 170 °C, 时间为 20 或 30 min; 硫化胶的各项性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Mg(MAA)_2$ 用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

用  $Mg(MAA)_2$  补强 NBR, 测定胶料的硫化曲线。以  $t_{90} - t_{10}$  的倒数表征硫化速度, 以  $\Delta M$  (即  $M_H - M_L$ ) 表征硫化程度。当硫化剂 DCP 用量为 1.0 份时, NBR 胶料硫化特性与  $Mg(MAA)_2$  用量的关系见图 1 和 2。由图 1 和 2 可见, 加入  $Mg(MAA)_2$  后, 可大大提高 NBR 胶料的硫化速度和硫化程度。随着  $Mg(MAA)_2$  用量的增大, NBR 胶料的硫化速度和硫化程度基本上呈线性增长。一般认为, 由于过氧化物的存在,  $Mg(MAA)_2$  在胶料内会发生聚合, 并部分接枝于橡胶分子链上, 从而生成大量的盐键交联键, 提高了硫化胶的交联程度<sup>[5]</sup>。

### 2.2 $Mg(MAA)_2$ 用量对 NBR 硫化胶性能的影响

NBR 硫化胶性能与  $Mg(MAA)_2$  用量的关

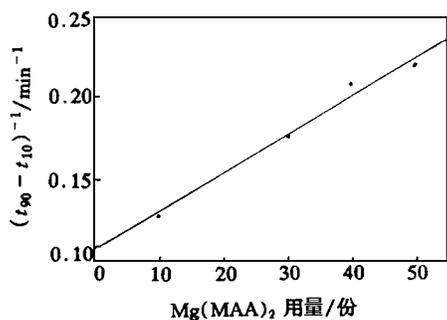


图1  $Mg(MAA)_2$ 用量对 NBR 胶料硫化速度的影响

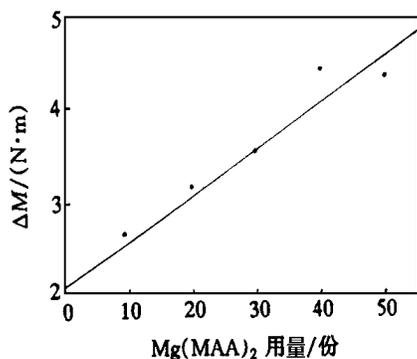


图2  $Mg(MAA)_2$ 用量对 NBR 胶料硫化程度的影响

表1  $Mg(MAA)_2$ 用量对 NBR 硫化胶性能的影响

性能	$Mg(MAA)_2$ 用量/份						
	0	10	20	30	40	50	60
拉伸强度/MPa	2.91	15.41	23.01	29.01	30.20	26.35	25.26
100%定伸应力/MPa	1.05	1.71	2.95	3.93	5.78	7.01	8.69
300%定伸应力/MPa	2.57	4.73	9.27	11.39	14.59	16.29	18.22
扯断伸长率/%	398	515	507	544	509	478	430
撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ )	10.80	27.14	42.31	54.05	72.96	72.84	74.39
邵尔 A 型硬度/度	49	59	67	73	81	87	91

注: NBR 用量为 100 份; 硫化剂 DCP 用量为 1.0 份。

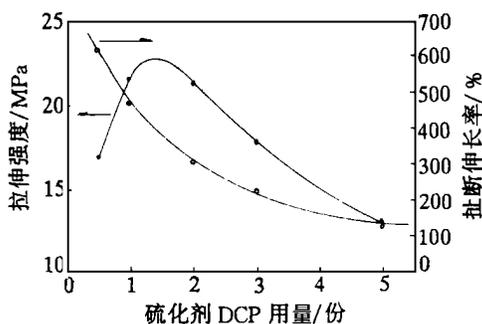


图3 硫化剂 DCP 用量对 NBR 硫化胶性能的影响  
化胶的交联程度增加, 故扯断伸长率急剧下降, 而拉伸强度在硫化剂 DCP 用量为 1~2 份时出现了最大值。综合拉伸强度和扯断伸长率, 认

系见表 1。由表 1 可以看出, 加入  $Mg(MAA)_2$  后, NBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度显著提高。当  $Mg(MAA)_2$  用量为 10 份时, 拉伸强度由纯胶硫化胶的 2.91 MPa 增大到 15.41 MPa, 提高了 4 倍, 在  $Mg(MAA)_2$  用量为 40 份时拉伸强度达到最大值, 比纯胶硫化胶提高了 9 倍多。需要指出的是, 配方中并没有加入炭黑等传统补强剂。随着  $Mg(MAA)_2$  用量的增大, 扯断伸长率也有一定的提高, 在  $Mg(MAA)_2$  用量为 30 份时达到极值, 然后缓慢降低, 这可能是由于盐键交联键的引入所致。此外, 100%和 300%定伸应力和邵尔 A 型硬度也都随  $Mg(MAA)_2$  用量的增大而提高。综上所述, 在过氧化物硫化体系下,  $Mg(MAA)_2$  可以有效地补强 NBR, 从而得到高拉伸强度、高硬度及高扯断伸长率的硫化胶。

### 2.3 硫化剂 DCP 用量对 NBR 硫化胶性能的影响

当  $Mg(MAA)_2$  用量为 20 份时, 改变硫化剂 DCP 用量, NBR 硫化胶的性能变化见图 3。由图 3 可见, 随着硫化剂 DCP 用量的增大, 硫

为硫化剂 DCP 用量在 1 份时最宜。

### 2.4 $Mg(MAA)_2$ 在不同橡胶中的补强作用

不同的橡胶基体对  $Mg(MAA)_2$  补强作用的影响见表 2。由表 2 可见,  $Mg(MAA)_2$  在不同橡胶中的补强效果是不同的。补强 NBR 的效果最好, EPDM 和 SBR 次之, BR 最差; 而且丙烯腈质量分数较高的 N220S 优于丙烯腈质量分数较低的 N230S。这说明  $Mg(MAA)_2$  的补强作用与橡胶本身的极性等因素密切相关。由于  $Mg(MAA)_2$  的极性较大, 因此, 与 N230S 相比极性较大的 N220S 与  $Mg(MAA)_2$  的相容性就更好, 从而导致更好的补强效果; EPDM 和 SBR 的极性低于 NBR, 补强效果稍差; 而

表 2  $Mg(MAA)_2$  对不同橡胶的补强效果

项 目	JSR N220S	JSR N230S	JSR EP35	SBR1500	BR
硫化剂 DCP 用量/份	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2
拉伸强度/MPa	23.01	17.54	13.05	14.32	6.74
100%定伸应力/MPa	2.95	2.10	1.62	1.30	1.26
扯断伸长率/%	507	454	702	544	520
撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ )	42.31	38.02	26.74	24.71	24.92
邵尔 A 型硬度/度	67	63	58	54	50

注: 各种橡胶的用量均为 100 份;  $Mg(MAA)_2$  用量为 20 份。

BR 极性最小, 补强效果也最差。

### 3 结论

(1) 在有过氧化物硫化体系存在的条件下,  $Mg(MAA)_2$  对 NBR 胶料具有显著的补强作用。

(2) 用  $Mg(MAA)_2$  补强 NBR 胶料, 可以得到高拉伸强度、高硬度及高扯断伸长率的硫化胶。

(3) 在不同的橡胶中,  $Mg(MAA)_2$  的补强效果与橡胶本身的极性等因素有较密切的关系。

### 参考文献

- 1 Martin F S, Melvin T, Pieroni J K. Solid golf ball USA, USP 4 266 722. 1981
- 2 Nishimura K, Saito T, Asada M, *et al.* The reinforcement hydrogenated NBR by in situ polymerization of zinc methacrylate. SAE Int Cong & Exp, No 890 359. 1989
- 3 关玉坤, 徐晓东. 金属活性助剂 MCA 对丁腈橡胶性能的影响. 特种橡胶制品, 1995, 16(3): 5~7
- 4 关玉坤, 徐晓东. 金属活性助剂 MZN 对丁腈橡胶性能的影响. 特种橡胶制品, 1997, 18(1): 20~22
- 5 Nagata N, Saito T, Fujii T, *et al.* Structure and mechanical properties of hydrogenated NBR/zinc methacrylate vulcanizate. J Appl Polym. Sci., 1994, 53: 103~120

收稿日期 1998-11-10

### 浅色非污染型环烷基橡胶油通过鉴定

由新疆克拉玛依石油化工厂炼油化工研究院开发的 K371 浅色非污染型环烷基橡胶油, 日前在北京通过由中国石油天然气集团公司组织的专家鉴定。专家认为, 克拉玛依石油化工厂生产的浅色非污染型环烷基橡胶油属国内首创, 质量达到国际同类产品的先进水平; 在热塑性橡胶充油和后续加工中的性能与国际同类先进产品性能相当。

K371 浅色非污染型环烷基橡胶油是中国石油天然气集团公司“九五”重点科技项目, 是立足克拉玛依石油化工厂现有生产装置, 通过对润滑油不同的组合工艺的研究而开发成功的。产出的环烷基橡胶油关键性指标, 如颜色、紫外吸收值、碳型 CA 值等均达到了壳牌公司 SHELL 371 的质量水平。该产品可作为 SBR 的填充油, 或在橡胶制品加工中, 作为软化、降粘、促进剂使用, 改善挤出时的润滑性等。加入浅色非污染型环烷基橡胶油生产的新一代 SBS, 具有热塑性、冷弹性好等特性, 可广泛用

于革料、粘合剂等的生产。预计到 2000 年, 我国 SBR 需求量将达 50 万 t, 该产品的用量将达 5 万 t。

(摘自《中国化工报》, 1999-03-29)

### 橡胶室温固化修补胶研制成功

日前, 北京化工大学和北京新轮新特机电技术有限公司合作研制成功了橡胶制品室温固化修补胶及工艺。该修补胶侧重于输送胶带的现场快速修复, 也可用于石油钻采设备中气囊的快速修补。

该双组分反应型橡胶制品室温固化快速修补胶与基材的扯断伸长率大于 300%, 拉伸强度大于 21 MPa。其热熔型胶修补后 20 min 即可室温固化, 投入使用, 双组分室温型胶 3~4 h 基本固化。用户使用证明, 该胶使用可靠, 修补方便, 可减少停机次数、缩短修补时间, 延长输送带使用寿命。该产品成本低, 有广阔的应用前景。

(摘自《中国化工报》, 1999-03-13)