

添加剂对甲基丙烯酸镁补强 NBR 性能的影响

袁新恒¹, 彭宗林¹, 张勇¹, 张隐西¹, 莫筱玲¹, 王强²

(1. 上海交通大学高分子材料研究所, 上海 200240; 2. 上海凯吉高尔夫用品有限公司, 上海 200120)

摘要: 研究了各种常用橡胶添加剂对甲基丙烯酸镁[$Mg(MAA)_2$]补强NBR力学性能的影响, 考察了 $Mg(MAA)_2$ 与甲基丙烯酸锌[$Zn(MAA)_2$]并用对NBR的补强作用。试验结果表明, 炭黑、白炭黑和碳酸钙等常规补强剂可以与 $Mg(MAA)_2$ 并用补强NBR, 其补强效果基本上符合加和定律; 软化剂的加入可以降低 $Mg(MAA)_2$ 补强NBR硫化胶的硬度, 同时提高扯断伸长率; $Mg(MAA)_2$ 与 $Zn(MAA)_2$ 并用可以补强NBR。

关键词: 甲基丙烯酸镁; 甲基丙烯酸锌; NBR; 补强剂; 软化剂

中图分类号: TQ330.38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)11-0658-04

最近采用不饱和羧酸金属盐补强橡胶的研究引起了国内外科研人员的兴趣^[1~4]。以甲基丙烯酸锌[$Zn(MAA)_2$]等不饱和羧酸金属盐补强的硫化胶具有硬度大、拉伸强度和扯断伸长率较高、加工性能良好等独特优点^[1]。日本瑞翁公司将 $Zn(MAA)_2$ 与氢化丁腈橡胶相结合, 开发了一种性能优异的材料, 其拉伸强度最大可达60 MPa, 可望用于油田开采、汽车零部件和装甲车履带的制造等领域。

前文^[5]已报道过甲基丙烯酸镁[$Mg(MAA)_2$]对NBR的补强作用, 结果表明, 在不添加任何常规补强剂(如炭黑等)的情况下, $Mg(MAA)_2$ 对NBR等橡胶有显著的补强作用, 而且硫化胶具有较高的拉伸强度和扯断伸长率。本课题主要研究常规补强剂和软化剂对 $Mg(MAA)_2$ 补强NBR性能的影响, 另外还考察了 $Mg(MAA)_2$ 与 $Zn(MAA)_2$ 并用对NBR的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

$Mg(MAA)_2$ 和 $Zn(MAA)_2$, 过40目筛, 西安有机化工厂产品; NBR, 牌号JSR N230S, 日本合成橡胶株式会社产品; 高耐磨炉黑

N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 南昌南吉化工有限公司产品; 轻质碳酸钙, 工业级, 上海碳酸钙厂产品; 邻苯二甲酸二异辛酯(软化剂DOP), 上海彭浦化工厂产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂DCP), 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

1.2 基本配方及试样制备

基本配方为: NBR 100; $Mg(MAA)_2$ 0~50; 炭黑N330 0~50; 白炭黑 0~50; 碳酸钙 0~50; 硫化剂DCP 1.0。

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, 硫化条件为170℃×10 min。

1.3 性能测试

硫化胶的各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 补强剂对硫化胶性能的影响

$Mg(MAA)_2$ 补强橡胶的机理与常规补强剂完全不同, 在过氧化物的作用下, $Mg(MAA)_2$ 在胶料硫化阶段会发生原位聚合, 并部分接枝于橡胶分子链上, 从而在硫化胶内形成盐类交联键, 同时聚合的 $Mg(MAA)_2$ 又因具有很高的极性而聚集成几十纳米尺寸的微相, 在硫化胶内起到刚硬填料的作用^[1,6]。本试验是在 $Mg(MAA)_2$ 补强NBR体系中加入炭

作者简介: 袁新恒(1973-), 男, 山东菏泽人, 在读博士生, 主要从事橡塑加工方面的研究工作。

黑、白炭黑和碳酸钙等常规补强剂, 研究它们对 $Mg(MAA)_2$ 补强作用的影响。 $Mg(MAA)_2$ 与补强剂的总用量为 50 份, 以补强剂在总用量中的比例为横坐标, 结果见图 1~4。

由图 1 可见, 将 $Mg(MAA)_2$ 与各种补强剂并用并没有破坏 $Mg(MAA)_2$ 的补强效果, 但也

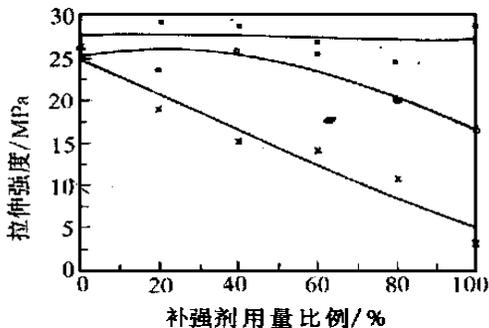


图 1 补强剂对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶拉伸强度的影响
●—炭黑; ○—白炭黑; ×—碳酸钙

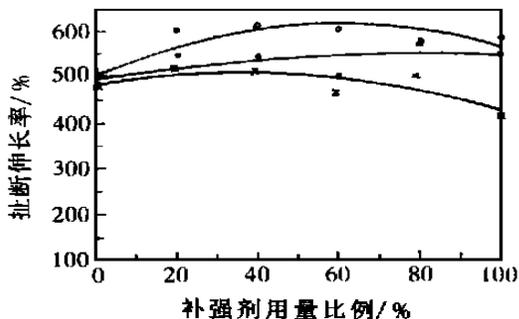


图 2 补强剂对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶扯断伸长率的影响
注同图 1

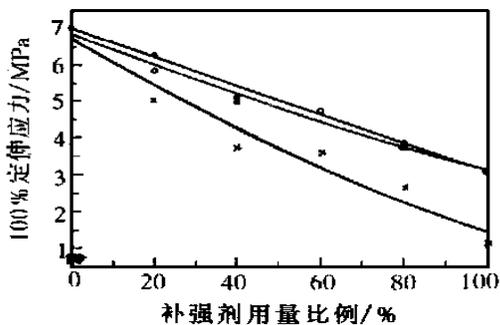


图 3 补强剂对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶 100% 定伸应力的影响
注同图 1

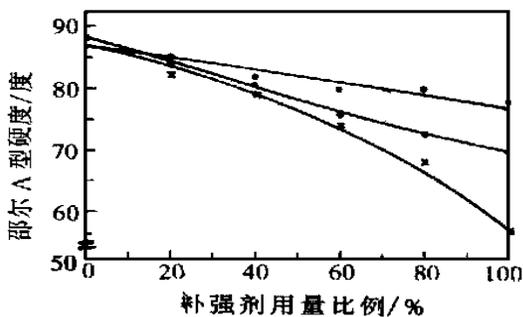


图 4 补强剂对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶邵尔 A 型硬度的影响
注同图 1

未产生明显的协同作用, 并用的结果基本上符合加和定律。由于炭黑本身就具有良好的补强作用, 因此随着 $Mg(MAA)_2$ 用量的减小, 硫化胶的拉伸强度变化不大; 当白炭黑用量较小时, 硫化胶的拉伸强度基本不变, 而当其用量超过总用量的 80% 后, 拉伸强度开始下降; 碳酸钙与 $Mg(MAA)_2$ 并用可使硫化胶的拉伸强度明显下降, 这是由于碳酸钙的补强效果太差所致。

由图 2 可见, 用炭黑、白炭黑和碳酸钙部分替代 $Mg(MAA)_2$ 对硫化胶的扯断伸长率的影响并不十分显著, $Mg(MAA)_2$ 与白炭黑并用可使硫化胶的扯断伸长率有一定提高, 而与碳酸钙并用则使扯断伸长率略有下降。

由图 3 和 4 可见, 随着炭黑、白炭黑和碳酸钙用量的增大、 $Mg(MAA)_2$ 用量的减小, 硫化胶的 100% 定伸应力和硬度均呈线性下降。由此可见, $Mg(MAA)_2$ 与炭黑等常规补强剂相比, 硫化胶的硬度大、100% 定伸应力和扯断伸长率较高。

2.2 软化剂 DOP 对硫化胶性能的影响

当 $Mg(MAA)_2$ 用量为 30 份时, 在 $Mg(MAA)_2$ /NBR 体系中加入软化剂 DOP, 研究其对硫化胶性能的影响, 结果见图 5 和 6。

由图 5 可见, 随着软化剂 DOP 用量的增大, 硫化胶的拉伸强度明显下降; 当软化剂 DOP 用量小于 20 份时, 硫化胶的扯断伸长率随软化剂 DOP 用量的增大而提高, 当软化剂 DOP 用量超过 20 份后, 扯断伸长率不再增大。

由图 6 可见, 随着软化剂 DOP 用量的增

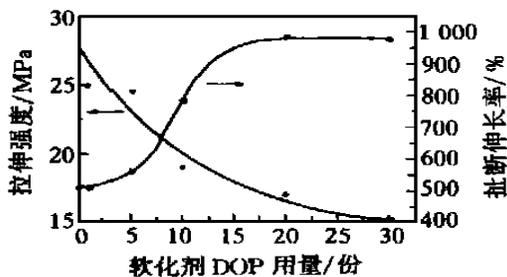


图5 软化剂 DOP 用量对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶拉伸性能的影响

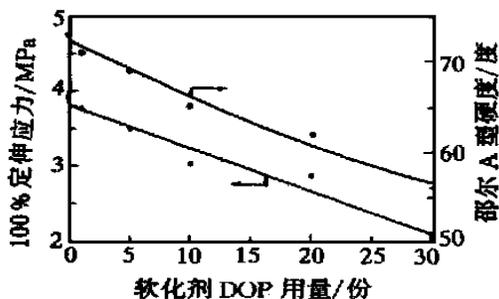


图6 软化剂 DOP 用量对 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶 100% 定伸应力和硬度的影响

大, 硫化胶的 100% 定伸应力和硬度均急剧下降。

2.3 $Zn(MAA)_2/Mg(MAA)_2$ 并用对硫化胶性能的影响

由于 $Zn(MAA)_2$ 和 $Mg(MAA)_2$ 对 NBR 均有较好的补强作用, 将二者按不同比例混合后加入 NBR 中, 研究二者并用对硫化胶物理性能的影响。 $Zn(MAA)_2$ 和 $Mg(MAA)_2$ 的总用量为 30 份, 以 $Zn(MAA)_2$ 占总用量的比例为横坐标, 结果见图 7 和 8。

由图 7 和 8 可见, $Zn(MAA)_2/Mg(MAA)_2$

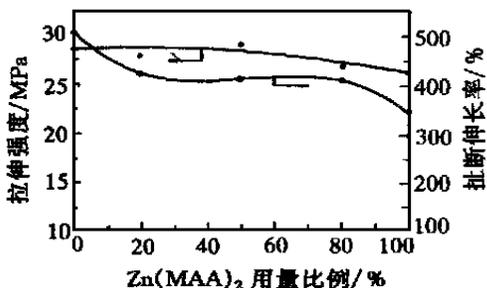


图7 $Zn(MAA)_2/Mg(MAA)_2$ 并用对 NBR 硫化胶拉伸性能的影响

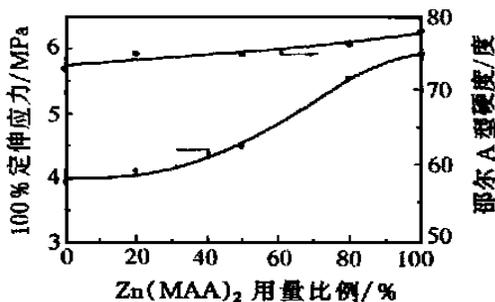


图8 $Zn(MAA)_2/Mg(MAA)_2$ 并用对 NBR 硫化胶 100% 定伸应力和硬度的影响

并用的补强效果也基本上符合加和定律。用 $Zn(MAA)_2$ 部分替代 $Mg(MAA)_2$ 后, NBR 硫化胶的拉伸强度略有下降, 但变化不大, 扯断伸长率则有较为明显的降低, 而 100% 定伸应力和硬度都随 $Zn(MAA)_2$ 用量的增大而增大。这是因为与 $Mg(MAA)_2$ 相比, $Zn(MAA)_2$ 补强 NBR 硫化胶的扯断伸长率更小, 而 100% 定伸应力和硬度更大。

3 结论

(1) 炭黑、白炭黑和碳酸钙等常规补强剂可以与 $Mg(MAA)_2$ 并用补强 NBR, 其补强效果基本上符合加和定律。

(2) 在 $Mg(MAA)_2$ 补强 NBR 中加入软化剂 DOP 后, 硫化胶的硬度、100% 定伸应力和拉伸强度下降, 而扯断伸长率在一定用量范围内提高。

(3) $Mg(MAA)_2$ 与 $Zn(MAA)_2$ 并用可以补强 NBR, 其补强效果基本上符合加和定律。

参考文献:

- [1] Nagata N, Saito T, Fujili T, *et al*. Structure and mechanical properties of hydrogenated NBR/zinc methacrylate vulcanizate[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 53(1): 103-120.
- [2] 关玉坤 徐晓东. 金属活性助剂 MN 对丁腈橡胶性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 1997, 18(1): 20-22.
- [3] Slusarski L, Zaborski M, Kuczynski J. Structure and properties of unconventional polymer networks[J]. *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, 1994, 4(1): 62-79.
- [4] Costin R, Nagel W, Ekwall R. New metallic coagents for curing elastomers[J]. *Rubber Chem. and Technol.*, 1991, 64(2): 152-161.

- [5] 袁新恒, 张隐西, 张 勇, 等. 甲基丙烯酸镁对 NBR 的补强作用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 281-283.
- [6] Dontsov A, Candia F D, Ameline L. Elastic properties and

structure of polybutadiene vulcanized with magnesium methacrylate[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1972, 16(2): 505.

收稿日期: 2000-06-30

四辊压延机轴瓦密封装置的改造

中图分类号: TQ330.4+4 文献标识码: D

我厂一台 1959 年生产的 Γ 型 $\Phi 610 \times 1730$ 四辊压延机仍在使用中, 但使用效果不佳。我厂曾将其改为 O 型密封圈密封, 使用效果仍然不好。1995 年设备大修时将其改造为 J 型橡胶无骨架油封密封。改造后密封装置的结构如图 1 所示。改造后使轴向的尺寸增大, 尤其是

靠里(图 1 中靠右)的一个油封没有足够的空间。图 1 中标注的尺寸 a 只有约 10 mm, 而 J 型油封的宽度为 25 mm, 无法进行更换工作, 因此又采用了剖分式结构, 见图 2。图 2 中的尺寸 x 是为了保证螺栓能顺利穿过。上下两半密封圈初加工后用螺栓连接后再进行二次加工以保证密封圈的精度。

自改造完成至今已 4 年多, 密封效果很好。

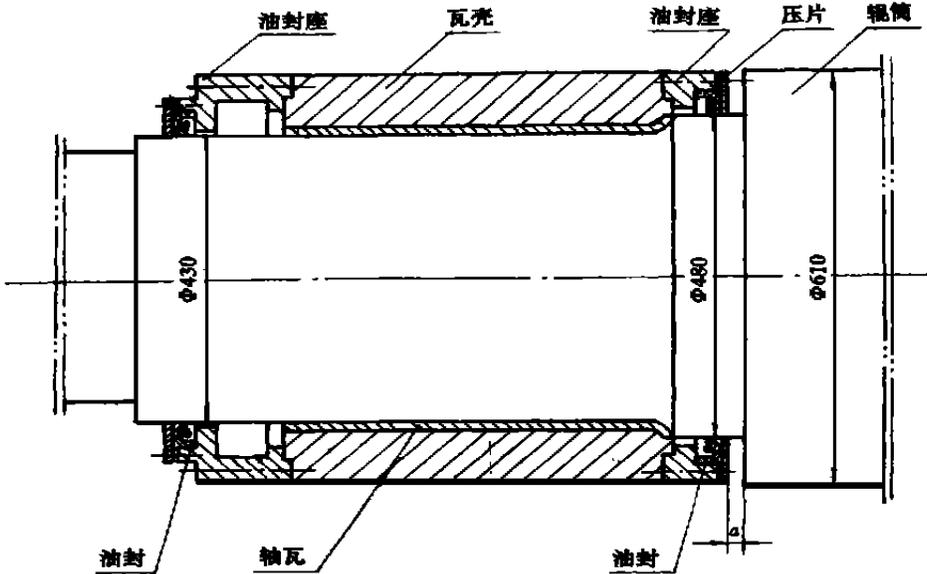


图 1 四辊压延机改造后的密封结构简图

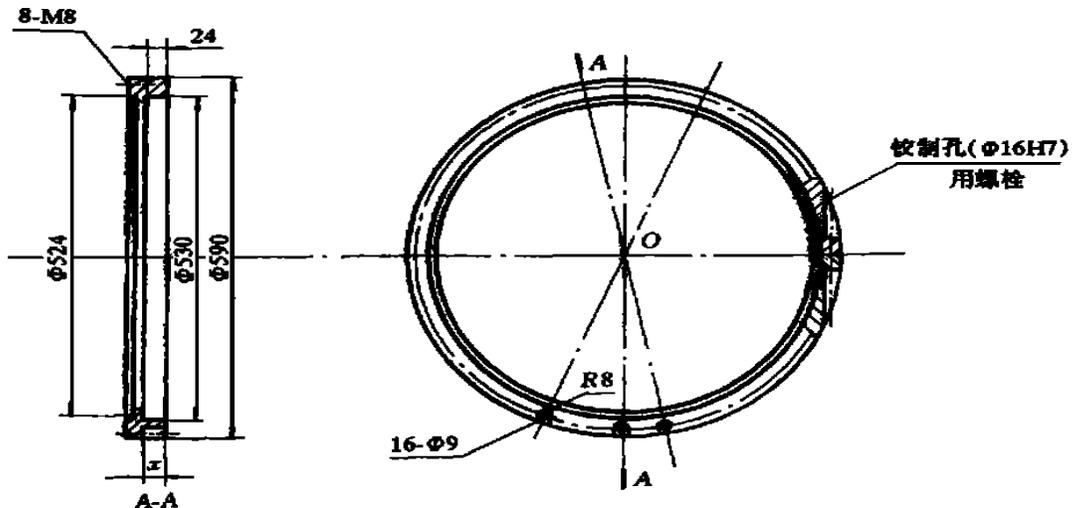


图 2 改进后的剖分式结构油封

[银川中策(长城)橡胶有限公司 常连紫供稿]