

氯醚橡胶/NBR 并用胶的性能研究

吴友平, 赵素合, 胡 勇, 谢 涛

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了不同并用比的氯醚橡胶(ECO)与 NBR-26, NBR-33 和 NBR-41 并用胶的力学性能、耐老化性能和耐油性能。结果表明, NBR-26, NBR-33 和 NBR-41 的用量在 10~40 份的范围内, 对胶料的拉伸强度和扯断伸长率的影响不大; 随着 NBR-26 的用量增大, 硫化胶在油中的体积变化率增大, 而且在 100 °C 油中的体积变化率尤为明显; 随着 NBR-33 的用量增大, 硫化胶在 100 °C 油中的体积变化率呈上升的趋势; 随着 NBR-41 的用量增大, 硫化胶在 100 °C 油中的体积变化率明显下降。

关键词: 氯醚橡胶; NBR; 并用; 力学性能; 耐老化性能; 耐油性能

中图分类号: T Q333.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)03-0138-04

NBR 具有良好的耐油性能, 被广泛用于制造各种车辆的耐油胶管、密封件等。但是, 随着对车辆性能要求的提高, 维持车辆动力系统工作的燃油和润滑油向高性能化发展, 其工作温度范围变宽, 油中的各类添加剂对橡胶的侵蚀作用增强, 传统的 NBR 已不能满足使用要求。氢化丁腈橡胶(HNBR)以其优异的耐油性能和耐热性能, 被应用于车辆的动力转向管和密封件^[1~4]。但是, HNBR 价格昂贵。因而, 寻找耐油和耐温性能优异且价格适中的橡胶材料具有重要意义。

氯醚橡胶(ECO)是主链含有醚键(—O—)、侧链含有极性氯甲基(—CH₂Cl)的高饱和性橡胶, 具有极好的耐油性、耐高低温性和耐臭氧老化性及优异的化学稳定性, 且气密性好, 在汽车配件、航空和船舶的密封材料、致冷压缩机密封件中已得到应用, 但价格较贵^[5, 6]。本研究考察了不同并用比的 ECO/NBR 并用胶的力学性能、耐老化性能和耐酯类润滑油性能, 旨在为制造耐高性能润滑油的橡胶制品提供必要的依据。

作者简介: 吴友平(1969-)女, 湖北天门人, 北京化工大学讲师, 硕士, 主要从事橡塑工程方面的研究和教学工作。

1 实验

1.1 原材料

ECO, 牌号 2406, 河北利兴集团公司产品。NBR-33, 牌号 1052, 台湾南帝公司产品。NBR-41, 牌号 220S; NBR-26, 牌号 240S, 日本 JSR 公司产品。其它配合剂均为国产工业原材料。

1.2 基本配方

基本配方为: NBR 和 ECO(并用比不同) 100; 四氧化三铅 5.0; 硬脂酸 1.0; 炭黑 N539 40; 软化剂 DOS 5.0; 促进剂 NA-22 2.0; 促进剂 DM 0.5; 促进剂 TMTD 1.5; 硫黄 0.5; 防老剂 RD 2.0; 防老剂 4010NA 1.0。

1.3 试样制备

将 ECO 塑炼后, 加入 NBR 混合均匀, 再依次加入硫黄、硬脂酸、四氧化三铅、防老剂、软化剂、炭黑、促进剂, 混炼均匀, 出片停放。用 LH-II 型硫化仪测定正硫化时间后, 使用 25 t 电热平板硫化机硫化制得试样, 硫化温度为 160 °C, 硫化时间为正硫化时间。

1.4 分析与测试

硫化胶的力学性能、耐老化性能(100 °C×24 h 热空气)、耐油性能(酯类润滑油)按相应的国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 力学性能和耐老化性能

2.1.1 ECO/NBR-26 并用胶

ECO/NBR-26 并用胶的力学性能和耐老化性能试验结果见表 1。

表 1 ECO/NBR-26 并用胶的力学性能和耐老化性能

项 目	ECO/NBR-26 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
硫化仪数据(160 °C)					
t_{10}/min	5.0	5.0	4.5	4.0	3.5
t_{90}/min	31.0	22.0	24.5	24.0	16.0
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	72	74	73	70	68
拉伸强度/MPa	16.0	16.6	17.7	17.7	17.4
扯断伸长率/%	268	256	268	290	328
扯断永久变形/%	4	4	6	4	6
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	35.5	33.2	31.9	32.4	31.9
100 °C×24 h 热空气老化后					
拉伸强度变化率/%	-1.2	-3.0	-	-11.3	-10.9
扯断伸长率变化率/%	-4.5	-18.8	-	-15.9	-18.3

由表 1 可见,与 ECO 硫化胶相比,ECO/NBR-26 硫化胶的拉伸强度有所提高,撕裂强度有所下降。NBR-26 用量在 10~40 份的范围内,随着 NBR-26 用量的增大,扯断伸长率呈上升的趋势。另外,加入 NBR-26 后,胶料的耐热氧老化性能下降。

2.1.2 ECO/NBR-33 并用胶

ECO/NBR-33 并用胶的力学性能和耐老化性能试验结果见表 2。

由表 2 可见,与 ECO 硫化胶相比,NBR-33 用量在 10~30 份的范围内,ECO/NBR-33 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度有所下降。加入 NBR-33 后,胶料的耐热氧老化性能下降。

2.1.3 ECO/NBR-41 并用胶

ECO/NBR-41 并用胶的力学性能和耐老化性能试验结果见表 3。

由表 3 可见,与 ECO 硫化胶相比,ECO/NBR-41 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率有所提高,撕裂强度有所下降。综合分析,将 ECO 与 10~40 份的 NBR-41 并用,胶料的力学性能变化不大。加入 NBR-41 后,胶料的耐热氧老

表 2 ECO/NBR-33 并用胶的力学性能和耐老化性能

项 目	ECO/NBR-33 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
硫化仪数据(160 °C)					
t_{10}/min	4.5	5.0	4.5	5.0	4.5
t_{90}/min	29.0	27.0	26.0	26.0	26.5
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	73	76	74	74	73
拉伸强度/MPa	17.7	18.0	16.4	16.6	19.0
扯断伸长率/%	296	260	244	288	360
扯断永久变形/%	4	4	2	2	2
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	45.7	40.8	39.2	41.7	42.9
100 °C×24 h 热空气老化后					
拉伸强度变化率/%	-2.0	-	-	-7.2	-7.9
扯断伸长率变化率/%	-5.9	-	-	-9.7	-10.0

表 3 ECO/NBR-41 并用胶的力学性能和耐老化性能

项 目	ECO/NBR-41 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
硫化仪数据(160 °C)					
t_{10}/min	5.0	4.5	4.5	4.5	4.5
t_{90}/min	31.0	22.0	21.0	21.5	25.5
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	72	74	74	73	72
拉伸强度/MPa	16.0	16.4	17.3	18.2	17.5
扯断伸长率/%	268	280	276	300	300
扯断永久变形/%	4	4	6	4	4
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	35.5	33.9	34.5	32.7	35.7
100 °C×24 h 热空气老化后					
拉伸强度变化率/%	-1.3	-	+2.9	-	+10.3
扯断伸长率变化率/%	-4.5	-	-1.4	-	-1.3

化性能有所提高。

综上所述,NBR 在 10~40 份的范围内,ECO/NBR-26,ECO/NBR-33 和 ECO/NBR-41 各并用胶的拉伸强度、扯断伸长率相差不大。但是,就耐老化性能而言,ECO/NBR-26 并用胶的耐老化性能最差,ECO/NBR-41 并用胶的耐老化性能最好。这与 NBR 随丙烯腈质量分数的增大耐老化性能提高的规律是一致的。

2.2 耐油性

2.2.1 ECO/NBR-26 并用胶

ECO/NBR-26 并用胶的耐油性试验结果见图 1。由图 1 可见,随着 NBR-26 用量的增大,硫化胶在油中的体积变化率增大,且 100 °C 时胶料在油中的体积变化率明显高于常温,这

说明 NBR-26 的耐油性低于 ECO。

2.2.2 ECO/NBR-33 并用胶

ECO/NBR-33 并用胶的耐油性能试验结果见图2。由图2可见, NBR-33 用量在 10~40 份的范围内, 随着 NBR-33 用量的增大, 硫化胶在油中的体积变化率增大, 且 100 °C 时胶料在油中的体积变化率明显高于常温。但 NBR-33 的用量在 10~20 份范围内, 胶料在 100 °C 时的体积变化率低于纯 ECO 胶料, 具体的原因有待于进一步研究。

2.2.3 ECO/NBR-41 并用胶

ECO/NBR-41 并用胶的耐油性能试验结果见图3。由图3可见, 随着 NBR-41 用量的增大, 常温时, 胶料在油中的体积变化率变化不明显; 100 °C 时, 胶料在油中的体积变化率的变化

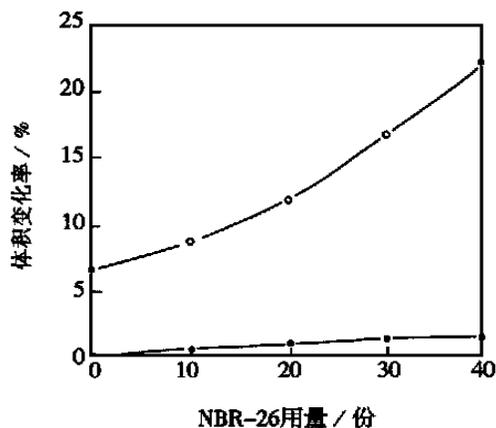


图1 ECO/NBR-26 胶料的耐油性能
油温: ○—100 °C; ●—常温

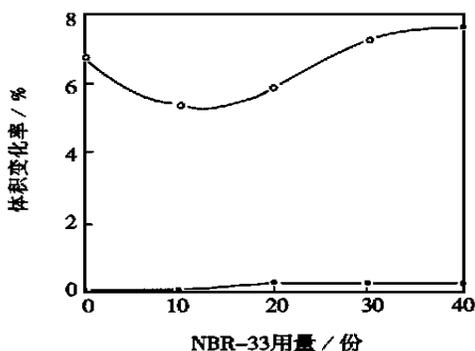


图2 ECO/NBR-33 并用胶的耐油性能
注同图1

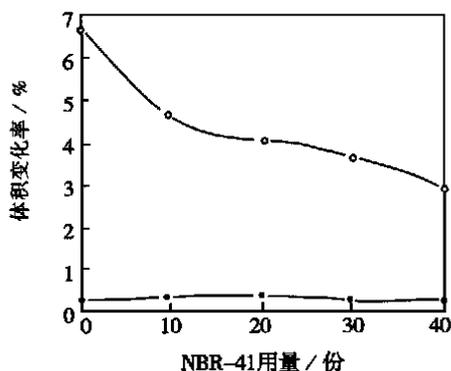


图3 ECO/NBR-41 并用胶的耐油性能
注同图1

呈下降趋势。这说明 ECO/NBR-41 的高温耐油性能优于 ECO。

3 结论

(1) ECO/NBR 并用胶的性能表明: NBR-26, NBR-33 和 NBR-41 用量在 10~40 份的范围内, 对胶料的力学性能影响不大; ECO/NBR-26 并用胶的耐老化性能最差, ECO/NBR-41 并用胶的耐老化性能最好。

(2) 随着 NBR-26 和 NBR-33 用量的增大, ECO/NBR 并用胶在油中的体积变化率增大, 而且高温下胶料的体积变化率的变化较常温更明显。不过, ECO/NBR-33 并用胶的体积变化率明显小于 ECO/NBR-26 并用胶。

(3) NBR-41 的高温耐油性能优于 ECO。

参考文献:

- [1] Sandland N, Harris S, Nakajima K. Hydrogenated NBR (HNBR) in power steering hose[J]. Polymer & Polymer Composite, 1997, 5(8): 555-561.
- [2] 曹阳. 浅谈国外橡胶密封材料及制品的应用现状[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(1): 31-34.
- [3] Го́увский В С. 橡胶轴封开发的科学基础及提高质量的途径(II)[J]. 陈根度译. 橡胶参考资料, 1994, 24(6): 53-58.
- [4] 谢忠麟. 特种橡胶的一些技术进展[J]. 橡胶工业, 2000, 47(3): 145-155.
- [5] 黄家明. 特种橡胶在我国橡胶制品中的应用及发展[J]. 橡胶工业, 2000, 47(2): 94-99.
- [6] 王维相. 国内外橡胶软管工业现状和发展趋势[J]. 橡胶工业, 2000, 47(2): 117-121.

Study on ECO/NBR blends

WU You-ping, ZHAO Su-he, HU Yong, XIE Tao

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mechanical properties, heat aging properties and oil resistance of ECO/NBR-26, ECO/NBR-33 and ECO/NBR-41 with different blending ratios were investigated. The results showed that the tensile strength and elongation at break of the blend changed little when 10~40 phr of NBR-26, NBR-33 or NBR-41 were used; the volume swell of the blend vulcanizate in oil, particularly in oil at 100 °C increased as the proportion of NBR-26 or NBR-33 in the blend increased; and the volume swell of the blend vulcanizate in oil at 100 °C decreased significantly as the proportion of NBR-41 in the blend increased.

Keywords: ECO; NBR; blend; mechanical property; aging property; oil resistance

环保型 CR 胶乳在粘合剂中的应用

中图分类号: TQ331.4 文献标识码: D

CR 用作胶鞋、建筑、家具和日用品行业中多种粘合剂的基本聚合物已有数十年的历史。为了与其它主要配合剂配合,然后制成最终粘合剂,过去惯用方法是先用溶剂将 CR 稀释成流体。这种工业中处理 CR 和其它大多数基本聚合物的方法将大量挥发性有机溶剂排放到粘合剂加工厂和最终用户的环境中。因此,这种做法遭到了粘合剂加工厂和使用部门工人的强烈反对。

本文介绍了使用水基 CR 胶乳的无溶剂配合粘合剂的技术和最新进展,重点介绍了溶剂体系和 CR 胶乳体系粘合剂之间配方的相同点和差异、性能以及成本的对比。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-B2)

粉末状橡胶填充剂母料

中图分类号: TQ330.38 文献标识码: D

开发连续混炼工艺,用以低能耗、低成本地生产具有均匀高质量的胶料对于橡胶工业是一个巨大的挑战,但也是一个机会。

其先决条件是使橡胶和填充剂处于两组分都已均匀分散于一相的状态。开发和生产粉末状可自由流动的橡胶-填充剂母料无疑是达到上述目的最有前途的方法之一。开发的不同方法导致了各种不同的粉末橡胶体系(因为这对

于橡胶工业采用这种形状的产品和加工技术是必不可少的),因而要求对不同的橡胶-填充剂体系采取各自独特的处理方法,如原材料选择、生产和混炼技术等。

在早期文献中报道了对 E-SBR/炭黑体系的初步研究成果。本文依据这些成果和积累的经验,重点介绍了以 NR/炭黑为基础的新粉末橡胶体系。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-A2)

改善了加工性能的 HNBR

中图分类号: TQ330.34 文献标识码: D

自从 HNBR 实现工业化生产以来,由于其具有优异的物理性能,耐热、耐油和耐化学药品,因此被公认为是一种高性能橡胶。在许多工业领域 HNBR 的用途日益增多。汽车工业对这种胶特别感兴趣,而且发现在开发需要满足严格要求的橡胶制品时,HNBR 是一种优异的材料。或许对制品加工最严格的要求是不断改善胶料加工性能。通常这一点可以通过使用低门尼粘度的基本聚合物来实现。但是低门尼粘度聚合物往往拉伸强度差,压缩永久变形大。

目前已开发出改进了相对分子质量分布的 HNBR,从而解决了上述难题。这类新聚合物加工性能好,同时具有高机械强度和耐压缩永久变形性能。它们适于注压、模压和挤出。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-B1)