

丁腈橡胶/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物并用比对并用胶性能的影响

曾凡伟¹,肖建斌²,王贝贝²,蒋 文²,李建芳²,邢祥菊²

(1. 中国北车股份有限公司 青岛四方车辆研究所有限公司,山东 青岛 266031;2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究丁腈橡胶(NBR)/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVM)并用比对并用胶物理性能、耐老化性能、耐油性能和耐热性能的影响。结果表明:随着 EVM 用量的增大,NBR/EVM 并用胶的 100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形增大,脆性温度和拉断伸长率变化很小,耐老化和耐热性能改善,耐油性能小幅下降。NBR 与 EVM 具有良好的相容性。

关键词:丁腈橡胶;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;相容性;耐老化性能;耐热性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.7;TQ334.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)02-0076-04

丁腈橡胶(NBR) 具有较好的耐油性能和物理性能,被广泛用于制备各种耐油制品,其中汽车用密封件约占密封制品总消费量的 50%^[1]。由于 NBR 的耐臭氧和耐热老化性能较差,当使用温度超过 120 ℃时,则需要选用价格昂贵的氢化丁腈橡胶,因此,开发具有较好耐油和耐高温性能且价格适中的改性 NBR 材料具有重要意义。

极性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVM)具有较好的耐热老化、耐高温、耐候、耐臭氧和耐油性能,与极性 NBR 并用可以采用过氧化物硫化体系硫化,使二者性能优势互补,得到既耐油、耐老化又耐高温的并用胶。

本工作研究 NBR/EVM 并用比对并用胶物理性能、耐老化性能、耐油性能和耐高温性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号为 Nancar 1052(丙烯腈质量分数为 0.33),中国台湾南帝化学工业股份有限公司产品;EVM,牌号为乙华平 700HV(乙酸乙烯酯

质量分数为 0.70),德国朗盛公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	
NBR	100	80	60	40	20	
EVM	0	20	40	60	80	

注:配方其余组分和用量为炭黑 N550 50,氧化锌 5,防老剂 RD 1,增塑剂 DOP 5,硫化剂 DCP 2.5。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-FTMO-90 型电加热平板硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品;209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;BIOTNOT 1500X 型扫描电子显微镜(SEM),日本尼康公司产品。

1.4 试样制备

将 NBR 和 EVM 置于开炼机上混炼、薄通,混炼均匀后加入配合剂进行混炼,然后加入炭黑 N550 和增塑剂 DOP,最后加入硫化剂,混匀后薄通 6 次下片。停放 24 h 后在硫化仪中测试正硫化时间,胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件

作者简介:曾凡伟(1986—),男,山东潍坊人,中国北车股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事橡胶配方与加工方面的研究工作。

为 175 ℃/10 MPa×(t_{90} + 3 min)。硫化胶在室温下停放 10 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1)耐热性能采用 TG 分析仪进行测试,试验条件为:氮气气氛,温度范围 常温~500 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹。

(2)微观结构采用 SEM 观察并用胶在液氮中淬断后的断面并拍照。

(3)动态力学性能试验条件为:采用双悬臂梁形变模式,频率 10 Hz,温度范围 -100~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,最大振幅 120 μm。

(4)其余各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

并用比对 NBR/EVM 并用胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 并用比对 NBR/EVM 并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	75	77	77	78	79
100%定伸应力/MPa	6.6	7.1	8.8	10.2	10.7
拉伸强度/MPa	15.6	16.5	16.1	17.6	17.9
拉断伸长率/%	164	165	164	165	168
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	28	30	31	37
压缩永久变形 ¹⁾ /%	20.8	21.2	25.4	26.2	35.6
脆性温度/℃	-35	-35	-34	-33	-33

注:1)试验条件为 150 ℃×24 h,压缩率为 25%,B 型试样。

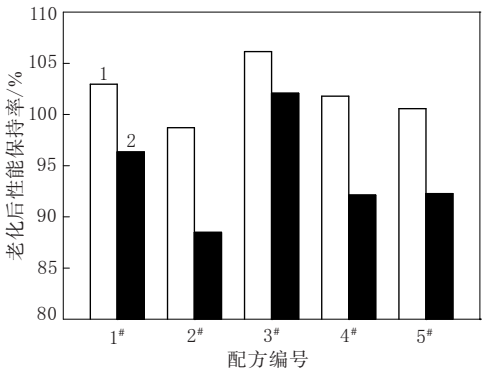
从表 2 可以看出:NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和压缩永久变形最小;随着 EVM 用量的增大,并用胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形总体呈增大趋势,拉断伸长率和脆性温度变化较小。

分析认为,NBR 为非结晶性橡胶,无自补强性,而 EVM 的亚甲基链段具有一定的结晶性,因此随着 EVM 用量的增大,并用胶的物理性能提高,脆性温度略微上升。饱和 EVM 的硫化效率低,硫化剂 DCP 残余量较大,导致并用胶拉断伸长率略有增大,在 150 ℃下残余的硫化剂 DCP 使并用胶在压缩状态下进一步硫化,导致压缩永久

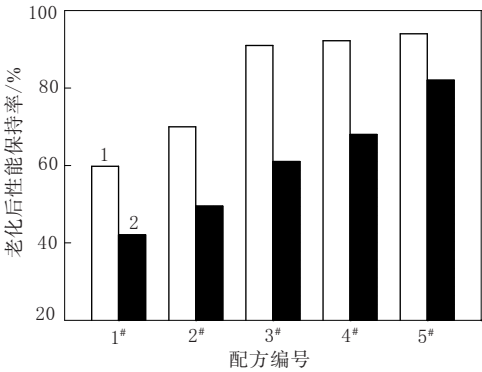
变形的增大。

2.2 耐老化性能

并用比对 NBR/EVM 并用胶耐老化性能的影响如图 1 所示。



(a) 120 ℃×24 h



(b) 150 ℃×24 h

1—拉伸强度;2—拉断伸长率。

图 1 并用比对 NBR/EVM 并用胶老化后性能保持率的影响

从图 1(a)可以看出,当老化条件为 120 ℃×24 h 时,不同并用比的 NBR/EVM 并用胶的拉伸强度保持率均为 100%左右,说明并用比对并用胶耐老化性能的影响较小。原因是 NBR 和 EVM 均为极性橡胶,耐老化性能均较好。

从图 1(b)可以看出:当老化条件为 150 ℃×24 h 时,并用胶的拉伸强度和拉断伸长率保持率均下降;随着 EVM 用量的增大,并用胶的拉伸强度和拉断伸长率保持率增大,耐老化性能提高。EVM 饱和的亚甲基主链使其耐高温性能较好,NBR 硫化胶的拉伸强度保持率只有 60%,当 EVM 用量大于 40 份时,拉伸强度保持率大于 90%。这表明 NBR/EVM 并用明显改善了 NBR

的耐高温老化性能。

2.3 耐油性能

并用比对 NBR/EVM 并用胶耐油性能的影响如表 3 所示。

表 3 并用比对 NBR/EVM 并用胶
体积变化率的影响 %

油 品	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
ASTM 1#	-2.6	-1.7	-1.5	-1.1	-0.7
ASTM 3#	11.0	13.7	15.5	18.3	22.1

注:试验条件为 100 ℃×24 h。

从表 3 可以看出,并用胶在 ASTM 1# 油中浸泡后的体积变化率为负值,说明并用胶中部分配合剂(增塑剂 DOP、防老剂 RD 等)被抽出,随着 EVM 用量的增大,并用胶的体积变化率绝对值(配合剂的抽出率)减小,表明 EVM 与 NBR 并用能改善 NBR 的耐 ASTM 1# 油性能。

从表 3 还可以看出,随着 EVM 用量的增大,并用胶在 3# 油中浸泡后的体积变化率增大(发生溶胀),这是由于 NBR 含有极性 —CN 基团,其在非极性和弱极性油类中基本不溶胀,而 EVM 含有饱和的非极性乙烯基基团,因此比 NBR 易产生溶胀现象。NBR 硫化胶的体积变化率为 11.0%,并用比为 60/40 时 NBR/EVM 并用胶的体积变化率为 15.5%,说明 NBR/EVM 并用胶仍然保持了 NBR 硫化胶优良的耐油性能。

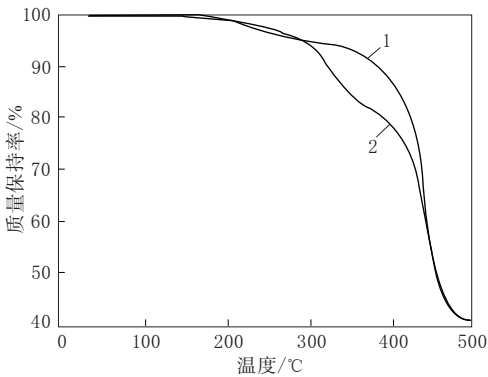
综合考虑,当 NBR/EVM 并用比为 60/40 时,并用胶的综合性能较好,后续研究均以此并用比的并用胶与 NBR 硫化胶进行对比。

2.4 耐高温性能

图 2 所示为 NBR 硫化胶和 NBR/EVM 并用胶的 TG 曲线。

从图 2 可以看出:NBR 硫化胶存在 2 个分解阶段,在 238.6 ℃处出现第 1 阶段质量损失峰,质量损失率为 4.85%,该处为小分子物质的挥发;在 443.4 ℃处出现第 2 阶段质量损失峰,质量损失率为 54.3%,为 NBR 主链的降解。

从图 2 还可以看出:NBR/EVM 并用胶也存在 2 个分解阶段,第 1 阶段在 325.5 ℃处,质量损失率为 17.9%,该处为 EVM 部分乙酸乙烯酯基



1—NBR 硫化胶;2—NBR/EVM 并用胶。

图 2 NBR 硫化胶和 NBR/EVM 并用胶的 TG 曲线

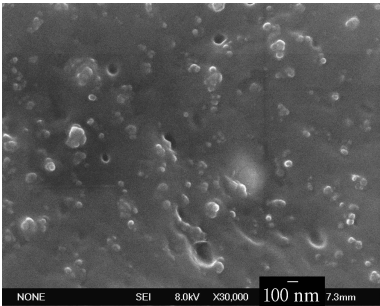
团的分解和小分子物质挥发;第 2 阶段在 449.9 ℃处,质量损失率为 41.3%,为 NBR 和 EVM 主链的分解。并用胶的主链降解温度比 NBR 硫化胶提高了 6.5 ℃,说明 NBR 与 EVM 并用明显改善 NBR 的耐高温性能。

2.5 相容性

相容性是橡胶等聚合物并用时必须考虑的重要因素之一^[2-4]。两种橡胶的相容性越好,混合程度就越好,良好的相互扩散作用使两种橡胶的大分子形成了微观多相结构而均匀分散。相容性越差,两种橡胶大分子相互扩散性就越小,结果形成粗糙的非均相分散的多相结构。

2.5.1 SEM 分析

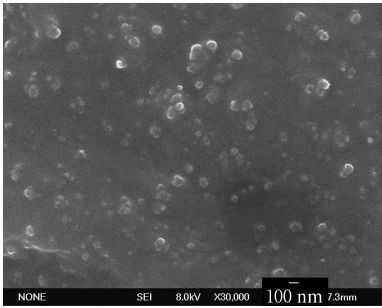
NBR 硫化胶和 NBR/EVM 并用硫化胶的 SEM 照片分别如图 3 和 4 所示。



放大 3 万倍。

图 3 NBR 硫化胶的 SEM 照片

从图 3 和 4 可以看出,NBR 硫化胶中炭黑以微小颗粒团聚,并均匀分散在橡胶基体中。与 NBR 硫化胶相比,NBR/EVM 并用硫化胶结构致密,未观察到明显的两相分界面,说明 NBR 与



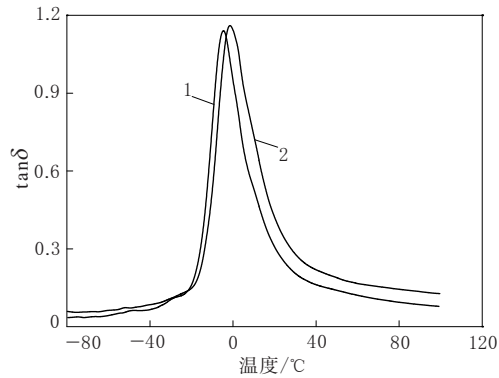
注同图 3。

图 4 NBR/EVM 并用硫化胶的 SEM 照片
EVM 形成了两相互穿网络结构,相容性较好。

2.5.2 动态力学性能

NBR 硫化胶和 NBR/EVM 并用硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出,NBR/EVM 并用硫化胶和



注同图 2。

图 5 NBR 硫化胶和 NBR/EVM 并用硫化胶的
 $\tan\delta$ -温度曲线

NBR 硫化胶均只有一个损耗峰,说明 NBR 与 EVM 的相容性较好。

3 结论

(1)随着 EVM 用量的增大,NBR/EVM 并用胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形总体呈增大趋势,拉断伸长率和脆性温度变化较小。

(2)当老化条件为 120 ℃×24 h 时,NBR/EVM 并用胶的拉伸强度保持率都在 100%左右,说明并用比对并用胶耐老化性能的影响较小。当老化条件为 150 ℃×24 h 时,并用胶的拉伸强度和拉断伸长率均下降;随着 EVM 用量的增大,并用胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,耐老化性能提高。

(3)NBR 硫化胶的耐油性能较好,NBR/EVM 并用胶保持了 NBR 硫化胶的耐油性能,提高了耐热性能,两者具有较好的相容性。

参考文献:

[1] 朱景芬. 世界合成橡胶产品现状及发展趋势[J]. 橡胶工业, 2002,49(9):563-567.
[2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997: 142-149.
[3] 邓本诚,李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京:中国石化出版社,1996:1-3.
[4] 叶舒展. 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混物的反应性增容作用[J]. 世界橡胶工业,2005,32(1):8-11.

收稿日期:2012-08-15

Effect of Blending Ratio on Properties of NBR/EVM Blends

ZENG Fan-wei¹,XIAO Jian-bin²,WANG Bei-bei²,JIANG Wen²,LI Jian-fang²,XING Xiang-ju²
(1. China CNR Corporation Limited,Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co.,Ltd,Qingdao 266031,China;2. Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The effect of blending ratio of NBR/EVM on the physical properties,aging property,oil resistance and heat resistance of NBR/EVM blends was investigated. The results showed that,as the addition level of EVM increased,the modulus at 100% elongation,tensile strength,tear strength and compression set of NBR/EVM blends increased,the brittleness temperature and elongation at break changed a little,the aging property and heat resistance were improved,and the oil resistance decreased slightly. The compatibility of NBR and EVM was good.

Key words: NBR;EVM;compatibility;aging property;heat resistance;oil resistance