

助交联剂在氢化丁腈橡胶中的应用研究

张培亭, 高洪强, 肖建斌*

(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: 研究添加不同用量助交联剂齐聚酯和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTMA)的氢化丁腈橡胶(HNBR)的硫化特性和物理性能, 并对比了两种助交联剂对HNBR的硫化特性、物理性能、老化性能、高温拉伸性能、耐磨性能和加工性能的影响。结果表明: 随着齐聚酯或TMPTMA用量的增大, HNBR胶料的转矩增大, 硫化时间缩短; 拉伸强度基本不变, 硬度、100%定伸应力和撕裂强度逐渐提高, 拉伸伸长率和回弹值减小。与添加齐聚酯的胶料相比, 添加TMPTMA的胶料转矩较大, 硫化时间较短; 对比添加齐聚酯和TMPTMA的胶料, 物理性能、老化性能、高温拉伸性能和耐磨性能都非常接近, 即二者的作用原理相似。添加TMPTMA的胶料储能模量较小, 损耗因子较大。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 助交联剂; 齐聚酯; 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)11-0671-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)分子结构中含少量碳-碳双键, 在保持丁腈橡胶优异耐油性及耐化学药品性的同时, 又具有良好的耐热、耐高温、耐高压和耐臭氧性能, 拉伸性能也很优异, 可满足较高的耐渗透、耐高温和耐油性要求^[1]。齐聚酯是在有溶剂的情况下, 将多元醇、二元酸不饱和酸缩合脱水制得聚合度(n)为1~2的低聚体, 兼具增容、补强、增塑及硫化作用的多功能助剂, 廉价无毒, 是高硬度胶料加工方面应用前景广阔的助剂^[2]。三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTMA)是相对分子质量较小的油状液体, 加工时可降低混炼胶门尼粘度, 改善加工性能, 起到节能减排的效果^[3]。它可与甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基等共聚, 以改善浇注成型制品的耐溶剂性、耐热性、耐刮擦性和硬度等^[4-5]。本工作研究添加齐聚酯和TMPTMA后HNBR的加工性能、硫化特性、物理性能、高温拉伸性能和耐磨性能。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号35256, 上海赞南科技有限公司产品; 炭黑N774, 上海卡博特化工有限公司产品; 齐聚酯12-II(八甲基丙烯酸三季戊四醇二己二酸

酯), 西安有机化工厂产品; TMPTMA, 江苏如东县申玉化工有限公司产品; 硫化剂DCP, 广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械股份有限公司产品; HS100T-FTMO-90型硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MDR-2000型无转子硫化仪和RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HD-10型厚度计和XY-1型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品; AI-7000-M型电子拉力机、GT-7042-RE型橡胶回弹性试验机、GT-7017-E型热空气老化试验箱、AI-7000-S型高温低温伺服控制拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 试样制备

基本配方: HNBR 100, 炭黑N774 55, 氧化锌 3, 氧化镁 5, 防老剂RD 1, 防老剂MB 1, 增塑剂TP95 10, 硫化剂DCP 3.5, 齐聚酯或TMPTMA 变量。在开炼机上将HNBR均匀包辊后依次加入小料(氧化锌、氧化镁、防老剂RD和MB)、炭黑、增塑剂TP95, 最后加入硫化剂(硫化剂DCP、齐聚酯或TMPTMA)。进料完毕后调小辊距, 薄通6遍下片, 制得混炼胶; 停10 h后, 使用硫化仪测试硫化特性曲线。试样在平板硫化机上进行

作者简介: 张培亭(1988—), 男, 山东菏泽人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶的加工与改性研究。

*通信联系人

一段硫化,硫化条件为 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \times (t_{90} + 3\text{ min})$,再进行二段硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$,试样停放12 h后进行性能测试。

1.4 性能测试

硫化特性:按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸强度按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,采用直角形试样;回弹值按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试。

热空气老化性能:按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 。

高温拉伸性能:按照HG/T 3868—2008《硫化橡胶 高温拉伸强度和拉伸伸长率的测定》进行测试,温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

DIN耐磨性能:按照GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨损机法)》进行测试。

力学法交联密度根据橡胶理想弹性方程式进行计算。

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2})$$

$$P = \frac{1}{2M_c}$$

式中, P 为交联密度, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; σ 为拉伸模量,MPa; ρ 为交联橡胶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; λ 为伸长比; R 为气体常数; T 为热力学温度; M_c 为交联点间相对分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 齐聚酯用量对HNBR性能的影响

不同齐聚酯用量的HNBR混炼胶的硫化特性

及硫化胶物理性能见表1。

表1 添加齐聚酯HNBR的硫化特性和物理性能

项 目	齐聚酯用量/份			
	0	3	6	9
硫化仪数据 ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$)				
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.70	0.78	0.70	0.63
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.10	18.20	20.00	23.00
t_{10}/min	0.84	0.80	0.77	0.73
t_{90}/min	7.93	6.95	6.64	6.40
交联密度 $\times 10^4/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	3.66	3.62	4.50	5.52
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	70	71	74	78
100%定伸应力/MPa	3.7	4.4	5.1	6.6
拉伸强度/MPa	23.9	24.1	23.5	22.9
拉伸伸长率/%	316	309	291	261
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	37	39	43	39
回弹值/%	42	41	38	36

由表1可以看出:与空白相比,加入3份齐聚酯,胶料的最小转矩有所增大,而随着齐聚酯用量的增加,最小转矩反而逐渐减小,这是因为当齐聚酯用量较小时,它只起到助交联剂的作用,而用量较大时,它具有一定的增塑作用;随着齐聚酯用量的增大,最大转矩逐渐增大,说明助交联剂能显著提高过氧化物对聚合物的交联效率,使聚合物的交联程度得到提高;随着齐聚酯用量的增大,焦烧时间和正硫化时间都逐渐缩短,说明齐聚酯能加快硫化速率。

随着齐聚酯用量的增大,HNBR的交联密度逐渐增大。这是因为齐聚酯为不饱和酸的衍生物,分子末端含有不饱和双键,而在此交联体系中硫化剂DCP的加入对齐聚酯起到了引发剂的作用,因此齐聚酯和DCP组成的交联体系在硫化条件下参与二烯类橡胶分子链的交联,在硫化胶的网状结构中,除了C—C键外,还有长分子链的复合醚键及盐键,从而使总的交联密度增大^[6]。

从表1还可以看出:随着齐聚酯用量的增大,硬度逐渐增大,拉伸强度变化很小,说明在此配合体系下HNBR的拉伸强度达到了极限,齐聚酯对其拉伸强度无明显影响;拉伸伸长率、回弹值逐渐减小,说明交联密度增大,使网络结构更加密集,限制了分子链的运动;100%定伸应力逐渐增大,这是由于硫化胶的定伸应力反映的是材料抵抗拉伸变形的能力,其大小表征硫化胶总的交联密度,它们之间存在线性关系^[7];撕裂强度先增大后减小,这

是由于齐聚酯能提高橡胶的交联密度,在用量较小时能完善橡胶的网络结构,提高应对外力的能力,但是当用量较大时,网络结构过于密集,橡胶硬化、变脆。

2.2 TMPTMA用量对HNBR性能的影响

添加TMPTMA的HNBR硫化特性和物理性能见表2。从表2可以看出:随着TMPTMA用量的增大,焦烧时间和正硫化时间呈缩短趋势,表明TMPTMA起到了促进硫化的作用;最大转矩明显增大,说明助交联剂能显著提高过氧化物对聚合物的交联效率,使聚合物的交联程度得到提高。随着TMPTMA用量的增大,最小转矩逐渐降低,表明加入TMPTMA不仅有加快硫化速率的作用,也具有一定的增塑效果,从而可以改善胶料的加工性能^[8]。

项 目	TMPTMA用量/份			
	0	3	6	9
硫化仪数据(175 ℃)				
$M_L/(dN \cdot m)$	0.70	0.61	0.57	0.52
$M_H/(dN \cdot m)$	18.10	21.20	24.40	27.00
t_{10}/min	0.84	0.63	0.55	0.50
t_{90}/min	7.93	7.26	7.18	7.13
交联密度 $\times 10^4/(mol \cdot g^{-1})$	3.66	4.18	4.87	5.23
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	70	72	74	77
100%定伸应力/MPa	3.7	4.6	5.8	7.0
拉伸强度/MPa	23.9	24.3	23.8	23.4
拉断伸长率/%	316	286	254	238
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	37	34	35	35
回弹值/%	42	39	38	37

从表2还可以看出:随着TMPTMA用量的增大,交联密度、硬度逐渐增大;拉伸强度变化很小,说明在此配合体系下HNBR的拉伸强度达到了极限;拉断伸长率、回弹值逐渐减小,说明交联密度增大,使网络结构更加密集,分子链段的运动能力下降;100%定伸应力逐渐增大,这是由于交联密度增大,定伸应力也随之增大;撕裂强度在加入TMPTMA后减小,随着TMPTMA用量的增大,撕裂强度有增大趋势。

2.3 齐聚酯与TMPTMA的作用对比

综上可知,当齐聚酯或TMPTMA用量为6份时,HNBR的综合性能最好,因此选取齐聚酯和TMPTMA用量均为6份的胶料进行性能对比。

2.3.1 硫化特性

随着硫化的进行,胶料的交联密度逐渐增大,胶料模量增加,即产生相同的变形所需要的外力逐渐变大,根据这一原理,可以追踪胶料的硫化反应过程。在硫化仪预热的模腔内,试样受热硫化,给其施加一个剪切形变,测试产生此形变所需的转矩随加热时间的变化,即得到硫化特性曲线^[7],如图1所示。

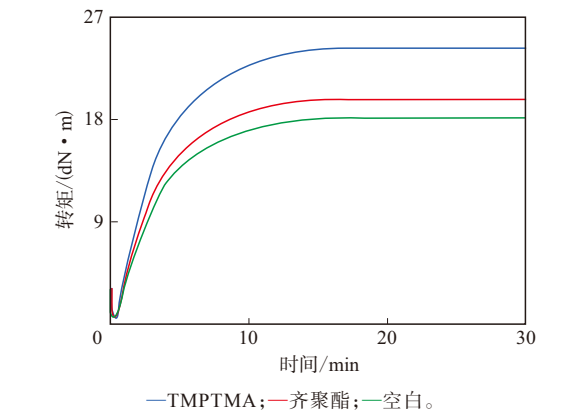


图1 硫化特性曲线

由图1和表2可以看出:添加TMPTMA的HNBR最大转矩最大,说明TMPTMA使过氧化物交联效率的提高幅度最大,橡胶的交联程度最高;加入齐聚酯的胶料硫化时间最短,说明加入齐聚酯的胶料的硫化速率最快,从而可以提高硫化效率。加入齐聚酯后,胶料的最小转矩无明显变化;而加入TMPTMA后,最小转矩降低,说明胶料的流动性提高,有利于胶料的成型加工。

2.3.2 综合性能

添加齐聚酯和TMPTMA的HNBR综合性能见表3。

由表3可以看出:齐聚酯和TMPTMA均使HNBR的硬度增大,拉伸强度无明显变化;100%定伸应力增大,这是交联密度增大的缘故;胶料中加入齐聚酯或TMPTMA,硫化胶拉断伸长率减小,这是由于拉断伸长率表征硫化胶网构的特性,而交联密度对硫化胶网构有重要影响,交联密度越高,分子链运动越困难,变形能力减小,从而使拉断伸长率减小,回弹值也因此而减小。对比添加齐聚酯和TMPTMA的橡胶,齐聚酯使撕裂强度增大,而TMPTMA使撕裂强度减小;添加齐聚酯的橡胶拉

表3 添加齐聚酯和TMPTMA的HNBR综合性能

项 目	助交联剂		
	空白	齐聚酯	TMPTMA
硫化胶性能			
邵尔A型硬度/度	70	73	74
100%定伸应力/MPa	3.7	5.1	5.8
拉伸强度/MPa	23.9	23.5	23.8
拉断伸长率/%	316	291	254
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	43	35
回弹值/%	42	38	38
交联密度×10 ⁴ /(mol·g ⁻¹)	3.66	4.50	4.87
热老化性能			
邵尔A型硬度/度	76	80	80
100%定伸应力/MPa	6.1	8.6	7.9
拉伸强度/MPa	23.6	23.2	23.1
拉断伸长率/%	262	228	228
高温拉伸性能			
100%定伸应力/MPa	2.3	3.8	3.7
拉伸强度/MPa	8.4	7.3	7.8
拉断伸长率/%	231	154	173
DIN磨耗量/mm ³	88.9	84.7	84.2

断伸长率较大,交联密度较小,而其他物理性能均非常接近,说明这两种助交联剂在橡胶交联过程中的作用原理非常相似。

由表3还可以看出,添加齐聚酯和TMPTMA的胶料老化后的硬度、拉伸强度、拉断伸长率和100%定伸应力相同或是非常接近,说明两者对橡胶老化性能的贡献相同。对比两者的高温拉伸性能可知,与加入齐聚酯的橡胶相比,加入TMPTMA胶料的拉伸强度、拉断伸长率较大,说明添加TMPTMA的HNBR高温下的性能较好,原因可能是其交联键能高,耐热性好。

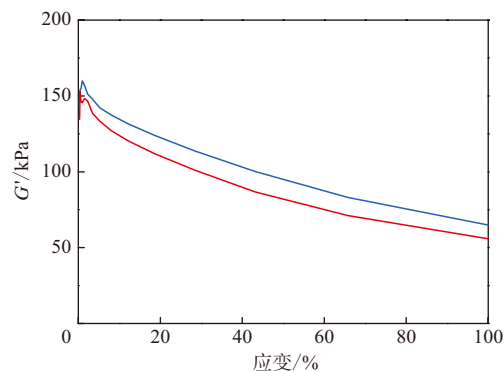
橡胶磨耗过程中包含着两种不同机理的竞争:一是在撕裂过程中产生的橡胶微粒掉落,二是由机械应力诱发并受空气中氧促进的表面区域的橡胶化学降解。当撕裂过程占优势时,橡胶表面会有几微米大小不规则的碎屑掉落;当机械化学降解在磨耗中占主导地位时,橡胶表面会形成一层粘性的油状磨屑层^[9]。加入齐聚酯和TMPTMA的橡胶耐磨性能相当,且在磨耗过程中试样表面都产生橡胶碎屑,说明加入这两种助交联剂的橡胶的磨耗机理相同,在磨耗过程中都是以撕裂为主。

2.3.3 加工性能

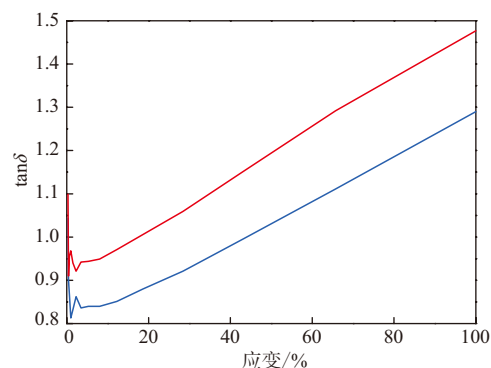
采用动力学流变仪可以在较宽的频率和温度范围内测定聚合物的粘弹性,但其缺点是应变

振幅小,而实际生产过程中橡胶要经受很大的应变,这时的试验结果往往不能反映实际加工过程中的性能,而橡胶加工分析仪则可以满足这一要求^[10]。由于在大应变振幅的作用下,橡胶内部会产生某种永久性的变化,主要是补强填料聚集网络和补强填料与橡胶分子界面粘附的破坏,因此采用应变扫描可以得到非线性粘弹性方面的流变学信息^[11]。

图2为添加齐聚酯和TMPTMA的HNBR的剪切储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)的应变扫描曲线。扫描条件为:温度 100℃,扫描频率 1 Hz。



(a) 储能模量



(b) 损耗因子

—齐聚酯;—TMPTMA。

图2 应变扫描曲线

随着应变增大,炭黑聚集体网络的破坏和炭黑与橡胶界面粘附的破坏导致储能模量降低。添加TMPTMA的胶料储能模量比添加齐聚酯的胶料略小,而两者随应变的变化规律基本一致,Payne效应也基本相同。

当应变很小时,损耗因子较大,随着应变的增加,损耗因子逐渐减小;当应变为1%左右时,

损耗因子又随着应变的增大而增大,原因是分子链段活动能力变强,分子内摩擦作用变强。添加TMPTMA的胶料损耗因子较大,这是因为TMPTMA的交联效率较高,与橡胶分子链相互作用而形成的网络结构较为密集,分子链段之间的摩擦作用提高,损耗因子增大,塑性形变因此增大,有利于胶料的成型加工。

3 结论

(1) 随着齐聚酯或TMPTMA用量的增大,HNBR胶料的转矩增大,硫化时间缩短;拉伸强度基本不变,硬度、100%定伸应力、撕裂强度逐渐提高,拉断伸长率、回弹值减小。

(2) 与添加齐聚酯的胶料相比,添加TMPTMA的HNBR胶料转矩较大,硫化时间较短;对比添加齐聚酯和TMPTMA的胶料,物理性能、老化性能、高温拉伸性能和耐磨性能均非常接近,可见其作用原理相似。

(3) 添加TMPTMA的HNBR储能模量比添加齐聚酯的胶料小,损耗因子更大。

参考文献:

- [1] 黄安民,王小萍,贾德民. HNBR耐热和耐介质性能[J]. 弹性体, 2006, 16(2): 63-68.
- [2] 王文福. 橡胶新型助剂齐聚酯的使用性能[J]. 特种橡胶制品, 1985(2): 15-21.
- [3] 王诗凝,冯芝娟,肖建斌,等. 助交联剂TMPTMA在高硬度丁腈胶料中的应用[J]. 青岛科技大学(自然科学版), 2015, 36(3): 308-310.
- [4] 徐景秀. 有机过氧化物交联剂[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(8): 1-7.
- [5] 杨雪梅,陈福林,刘晓暄,等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(3): 79-84.
- [6] 禹权,叶素娟,刘磊. 齐聚酯12-Ⅱ补强丁腈橡胶的研究[J]. 弹性体, 2006, 16(6): 30-32.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 任玉柱,黄艳华,苏正涛,等. TMPTMA在硅橡胶中的应用研究[J]. 有机硅材料, 2011, 25(5): 323-326.
- [9] Gent A N. 橡胶磨损的机理[J]. 薛广智,谢其昌,译. 橡胶译丛, 1984(5): 21-30.
- [10] Paw Lowski H A, Dick J S. Viscoelastic Characterization of Rubber with a New Dynamic Mechanical Tester[J]. Rubber World, 1992, 206(3): 37-39.
- [11] 王贵一. RPA2000橡胶加工分析仪在橡胶研究中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(1): 56-62.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Curing Co-Agent in HNBR

ZHANG Peiting, GAO Hongqiang, XIAO Jianbin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The vulcanization characteristics and mechanical properties of HNBR with curing co-agent oligomer ester or TMPTMA were studied, and the influence of these two curing co-agents on the vulcanization characteristics, mechanical properties, high temperature tensile properties, aging behavior, wear resistance and processing properties of HNBR was compared. The results showed that, with the increase of oligomer ester or TMPTMA content, the torque of rubber compound increased, the curing time was shortened, tensile strength remained basically unchanged, hardness, modulus at 100% elongation and tear strength gradually increased, and elongation at break and resilience decreased. Compared with oligomer ester, the torque of rubber compound with TMPTMA was higher, vulcanization time was shorter, and the physical properties, aging behavior, high temperature tensile properties and wear resistance were close, indicating that their action mechanisms in the vulcanization process were similar. In addition, the storage modulus of rubber compound with TMPTMA was smaller, and its loss factor was larger.

Key words: HNBR; curing co-agent; oligomer ester; TMPTMA; physical property

欢迎订阅2017年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志