

原材料·配方

氢化丁腈橡胶过氧化物硫化体系的研究

王雷雷

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院/橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要:研究硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料性能的影响。结果表明:当助交联剂TAC用量为3份时,随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR胶料的焦烧时间和正硫化时间缩短,硫化胶的物理性能提高,压缩永久变形明显减小,耐热老化性能有所改善;当硫化剂DCP用量为4份时,随着助交联剂TAC用量的增大,HNBR胶料的门尼粘度降低,硫化胶的定伸应力增大,压缩永久变形减小,耐热老化性能变化不大;硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶浸油后的物理性能有一定影响,但对体积膨胀率影响不大。

关键词:氢化丁腈橡胶;过氧化物硫化体系;压缩永久变形;耐热老化性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)02-0115-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.02.0115



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氢化丁腈橡胶(HNBR)是20世纪80年代开发的新型橡胶材料^[1],是丁腈橡胶分子烯烃链段加氢后的产物。由于HNBR分子绝大部分烯烃链段均已加氢饱和,只剩下极少部分烯烃链段用于硫化交联,因此HNBR具有良好的耐油性能、耐热性能和耐候性能^[2]。HNBR还具有较高的性价比和优异的工艺性能,被广泛应用于汽车、航空航天以及能源等领域^[3-5]。

硫化使橡胶大分子发生化学反应而产生交联,从而赋予橡胶各种优异的物理性能。硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系是HNBR常用的两种硫化体系。由于HNBR残余双键含量的差异,不同硫化体系适用于不同HNBR,硫黄硫化体系只适用于残余双键质量分数大于0.05的HNBR,过氧化物硫化体系普适性强,适用于所有HNBR。

本工作研究硫化剂过氧化二异丙苯(DCP)和助交联剂氰尿酸三烯丙酯(TAC)用量对HNBR胶料性能的影响,以期对HNBR胶料配方设计和产品制备提供一定的参考。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号Zetpol 2010, 丙烯腈质量分数为0.36, 饱和度为96%, 日本瑞翁公司产品;炭黑N330, 卡博特化工(天津)有限公司产品;白炭黑165MP, 确成硅化学股份有限公司产品;硫化剂DCP, 纯度为99%, 上海方锐达化学品有限公司产品;助交联剂TAC, 纯度为98%, 萨恩化学技术(上海)有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100, 炭黑N330 45, 白炭黑165MP 15, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 增塑剂DOP 15, 硫化剂DCP和助交联剂TAC 变量。

1.3 试样制备

胶料混炼采用两段混炼工艺,一段混炼的物料为HNBR、炭黑、白炭黑、氧化锌、硬脂酸、增塑剂;二段混炼的物料为助交联剂TAC、硫化剂DCP。

胶料硫化采用两段硫化工艺,一段硫化条件为160℃/15 MPa×30 min,二段硫化条件为150

作者简介:王雷雷(1989—),男,河北任丘人,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院工程师,硕士,主要从事橡胶加工应用研究工作。

E-mail:wangll.bjhy@sinopec.com

引用本文:王雷雷. 氢化丁腈橡胶过氧化物硫化体系的研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(2): 115-118.

Citation: WANG Leilei. Study on peroxide curing system of HNBR compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(2): 115-118.

$^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$ 。

1.4 性能测试

(1) 门尼粘度:采用中国台湾高铁检测仪器有限公司的GT-7080-S2型门尼粘度计,按照GB/T 1232.1—2016测试,测试条件为ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 硫化特性:采用中国台湾高铁检测仪器有限公司的GT-M2000A型无转子硫化仪,按照GB/T 16584—1996测试,测试温度为160 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008测试;拉伸性能采用日本岛津公司的AG-20KNG型电子拉力机,按照GB/T 528—2009测试;回弹值采用中国台湾高铁检测仪器有限公司的GT-7042-RE型橡胶弹性试验机,按照GB/T 1681—2009测试;压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015测试,采用A型试样,测试条件为150 $^{\circ}\text{C} \times 70 \text{ h}$ 。

(4) 耐热氧化性能:采用热氧化试验箱,按照GB/T 3512—2014测试,老化条件为150 $^{\circ}\text{C} \times 72 \text{ h}$ 。

(5) 耐油性能:按照GB/T 1690—2010测试,测试条件为150 $^{\circ}\text{C} \times 70 \text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

门尼粘度可以表征胶料的加工性能,其值大,胶料的塑性差,胶料不易混炼均匀,加工性能差。硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR胶料门尼粘度的影响如表1所示。

表1 硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR胶料门尼粘度的影响

Tab. 1 Effect of amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on Mooney viscosities of HNBR compounds

胶料	硫化剂DCP用量 ¹⁾ /份			助交联剂TAC用量 ²⁾ /份		
	2.5	4	5	2	3	4
生胶	91	91	91	91	91	91
混炼胶	96	97	96	100	97	94

注:1) 助交联剂TAC用量为3份;2) 硫化剂DCP用量为4份。

从表1可以看出:随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR胶料的门尼粘度变化不大;随着助交联剂TAC用量的增大,HNBR胶料的门尼粘度逐渐减小,胶料的加工性能提升,这是由于助交联剂TAC

的熔点为27~28 $^{\circ}\text{C}$,在100 $^{\circ}\text{C}$ 的门尼粘度测试条件下呈液体状态,在混炼胶中起增塑作用。

2.2 硫化特性

硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR胶料硫化特性的影响如表2所示。

表2 硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR胶料硫化特性的影响

Tab. 2 Effect of amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on curing characteristics of HNBR compounds

项 目	硫化剂DCP用量 ¹⁾ /份			助交联剂TAC用量 ²⁾ /份		
	2.5	4	5	2	3	4
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.01	3.27	3.67	3.83	3.27	3.67
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.03	33.25	42.48	33.06	33.25	33.51
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.02	29.98	38.81	29.23	29.98	29.84
t_{s1}/min	1.17	0.98	0.82	0.88	0.98	0.87
t_{10}/min	1.62	1.70	1.72	1.62	1.70	1.70
t_{90}/min	28.18	27.77	25.88	26.35	27.77	27.48

注:同表1。

从表2可以看出:随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR胶料的 $F_{\max} - F_L$ 逐渐增大,表明HNBR硫化胶的交联密度增大; t_{s1} 逐渐缩短,说明胶料的焦烧时间缩短,加工安全性降低; t_{90} 逐渐缩短,这是由于硫化剂DCP在硫化温度下产生自由基,胶料中自由基的数量随硫化剂DCP用量的增大而增加,导致硫化速度加快^[6]。随着助交联剂TAC用量的增大,HNBR胶料的 $F_{\max} - F_L$, t_{s1} 和 t_{90} 变化不大,说明在本试验范围内,助交联剂TAC用量对HNBR胶料硫化特性的影响较小。

2.3 物理性能

硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR硫化胶的定伸应力和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,这是由于硫化剂DCP用量增大引起橡胶分子链的交联密度增大所致;随着助交联剂TAC用量的增大,HNBR硫化胶的定伸应力略有增大,拉伸强度和拉伸伸长率变化不大,说明硫化胶的交联密度随助交联剂TAC用量的增大而呈增大趋势。

从表3还可以看出,随着硫化剂DCP用量的增大,硫化胶的压缩永久变形明显减小,这是由于硫化剂DCP用量增大时,硫化胶的交联密度也随

表3 硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶物理性能的影响

Tab. 3 Effect of amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on physical properties of HNBR vulcanizates

项 目	硫化剂DCP用量 ¹⁾ /份			助交联剂TAC用量 ²⁾ /份		
	2. 5	4	5	2	3	4
邵尔A型硬度/度	72	72	74	72	72	71
100%定伸应力/MPa	2. 5	4. 2	6. 3	4. 1	4. 2	4. 4
300%定伸应力/MPa	12. 2	23. 0	—	22. 9	23. 0	24. 2
拉伸强度/MPa	21. 2	27. 6	28. 0	28. 2	27. 6	28. 0
拉断伸长率/%	556	368	264	368	368	352
拉断永久变形/%	28	8	6	8	8	10
回弹值/%	45	45	44	45	45	44
压缩永久变形/%	78. 3	57. 6	45. 2	58. 4	57. 6	55. 6

注:同表1。

之增大,交联网络中两个交联点间橡胶分子链段的长度减小,减弱了橡胶分子链间的相对滑移,去除负载后试样的弹性恢复程度提高,从而改善了硫化胶的抗压缩永久变形性能^[7]。随着助交联剂TAC用量的增大,硫化胶的交联密度呈增大趋势,因此硫化胶的压缩永久变形逐渐减小。

2. 4 耐热氧老化性能

硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶耐热氧老化性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,经热氧老化后各硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,拉断伸长率减小,且随着硫化剂DCP用量的增大,性能变化减小。这是由于初始硫化胶的交联网络不完善,随着热氧老化的进行,橡胶分子链中的活性点继续交联,硫化胶的交联网络变得完善,因此硫化胶

的硬度、定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小;当硫化剂DCP用量较小时,硫化胶的交联网络不完善更明显,因此硫化胶的老化后性能变化更大,而随着硫化剂DCP用量的增大,硫化胶的交联网络变得比较完善,因此硫化胶老化后的性能变化较小。助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶耐热氧老化性能的影响较小。

2. 5 耐油性能

硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶耐油性能的影响如表5所示。

从表5可以看出:随着硫化剂DCP用量的增大,硫化胶的体积膨胀率呈增大趋势,但变化不大,硫化胶的物理性能有一定程度的降低;随着助交联剂TAC用量的增大,硫化胶的体积膨胀率呈减小趋势,但变化不大,硫化胶的物理性能有一定程

表4 硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶耐热氧老化性能的影响

Tab. 4 Effect of amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on heat-oxygen aging resistances of HNBR vulcanizates

项 目	硫化剂DCP用量 ¹⁾ /份			助交联剂TAC用量 ²⁾ /份		
	2. 5	4	5	2	3	4
邵尔A型硬度变化/度	+14	+14	+12	+11	+14	+12
100%定伸应力变化率/%	+213. 8	+169. 3	+111. 3	+173. 2	+169. 3	+156. 9
拉伸强度变化率/%	+34. 0	+9. 8	+1. 4	+0. 7	+9. 8	+3. 9
拉断伸长率变化率/%	-36. 7	-35. 9	-29. 2	-38. 9	-35. 9	-37. 8

注:同表1。

表5 硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶耐油性能的影响

Tab. 5 Effect of amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on oil resistances of HNBR vulcanizates

项 目	硫化剂DCP用量 ¹⁾ /份			助交联剂TAC用量 ²⁾ /份		
	2. 5	4	5	2	3	4
邵尔A型硬度变化/度	-1	-1	0	-2	-1	-1
100%定伸应力变化率/%	+0. 8	-6. 4	-2. 8	-7. 0	-6. 4	5. 1
拉伸强度变化率/%	+10. 9	-9. 5	-12. 4	-2. 4	-9. 5	-6. 2
拉断伸长率变化率/%	+4. 8	-11. 1	-14. 9	-1. 6	-11. 1	-15. 9
体积膨胀率/%	+7. 4	+7. 5	+7. 9	+7. 7	+7. 5	+7. 2

注:同表1。

度的降低。总体上,硫化剂DCP和助交联剂TAC用量对HNBR硫化胶浸油后的物理性能有一定影响,但对体积膨胀率影响不大。

3 结论

(1) 当助交联剂TAC用量为3份时,随着硫化剂DCP用量的增大,HNBR胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 缩短,硫化胶的物理性能提高,压缩永久变形明显减小,耐热氧老化性能有所改善,浸油后物理性能有所下降,体积膨胀率变化不大。

(2) 当硫化剂DCP用量为4份时,随着助交联剂TAC用量的增大,HNBR胶料的门尼粘度降低,加工性能提升,硫化胶的定伸应力增大,压缩永久变形减小,耐热氧老化性能变化不大,浸油后物理性能有所降低,体积膨胀率变化不大。

参考文献:

- [1] 张燃燃. 国内外氢化丁腈橡胶行业发展现状与展望[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(1): 8-12.
ZHANG R R. Development status and trends of HNBR industry at home and abroad[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(1): 8-12.
- [2] 张连运, 徐瑜翔. 工艺条件对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 汽车博览, 2020(20): 50.
ZHANG L Y, XU Y X. Effect of process conditions on properties of hydrogenated nitrile rubber[J]. Auto Expo, 2020(20): 50.
- [3] 王滕滕. 氢化丁腈橡胶/氢化羧基丁腈橡胶并用胶在汽车同步带中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2016, 14(2): 12-14.
WANG T T. Application of HNBR/HXNBR in automotive belt[J]. Rubber Science and Technology, 2016, 14(2): 12-14.
- [4] 杜斌, 闫功臣, 李伟东, 等. 氢化丁腈橡胶在油田介质中的性能变化研究[J]. 橡胶科技, 2018, 16(10): 16-19.
DU B, YAN G C, LI W D, et al. Study on properties change of hydrogenated nitrile rubber after soaking in various oil field medium[J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16(10): 16-19.
- [5] 于立波, 杨玲, 王伟, 等. 一种输送航空燃油用橡胶软管的研制[J]. 中国橡胶, 2016, 32(15): 44-48.
YU L B, YANG L, WANG W, et al. Development of a rubber hose for transporting aviation fuel[J]. China Rubber, 2016, 32(15): 44-48.
- [6] 张清红, 王鹤, 赵树高. 硫化体系对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(1): 27-31.
ZHANG Q H, WANG H, ZHAO S G. Effects of curing systems on properties of HNBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2018, 39(1): 27-31.
- [7] 鲍刚, 张秀娥, 杨显峰, 等. 硫化剂BIPB硫化氢化丁腈橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 70-73.
BAO G, ZHANG X E, YANG X F, et al. Study on properties of HNBR cured with vulcanizing agent BIPB[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(1): 70-73.

收稿日期: 2021-08-31

Study on Peroxide Curing System of HNBR Compound

WANG Leilei

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch/National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

Abstract: The effects of the amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC on the properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) compound were studied. The results showed that when the amount of cocrosslinking agent TAC was 3 phr, with the increase of the amount of curing agent DCP, the scorch time and optimal curing time of HNBR compound were shortened, the physical properties of the vulcanizate were improved, the compression set was significantly reduced, and the heat-oxygen aging resistance was improved. When the amount of curing agent DCP was 4 phr, with the increase of the amount of cocrosslinking agent TAC, the Mooney viscosity of HNBR compound decreased, the modulus of the vulcanizate increased, the compression set decreased, and the heat-oxygen aging resistance changed little. The amounts of curing agent DCP and cocrosslinking agent TAC had a certain effect on the physical properties of HNBR vulcanizate after oil immersion, but had little effect on the volume expansion rate.

Key words: HNBR; peroxide curing system; compression set; heat-oxygen aging resistance; oil resistance