

耐热助剂和硫化助剂 对丁腈橡胶耐热性能的影响

翁国文, 刘琼琼, 杨 慧, 花庆玲

(徐州工业职业技术学院徐州市特种弹性体应用研究重点实验室, 江苏 徐州 221140)

摘要: 研究耐热助剂氧化镁和甲基丙烯酸镁(MMG)、助交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)和硫黄对过氧化物硫化体系丁腈橡胶(NBR)耐热性能的影响。结果表明: 氧化镁和MMG可以提高胶料的耐热性能, 二者单用或并用的适合用量均为7~12份; 助交联剂TAIC和HVA-2可以提高胶料的耐热性能, 用量为1~2份较好; 硫黄不适合用作过氧化物硫化的耐热NBR助交联剂。

关键词: 丁腈橡胶; 耐热助剂; 助交联剂; 耐热性能

丁腈橡胶(NBR)是由丁二烯和丙烯腈聚合而成的高分子弹性体, 分子结构不规整, 属非结晶性橡胶, 无自补强性, 因侧腈基($-\text{CN}$)而具有较强的极性和较好的化学稳定性, 以优良的耐油性能和耐介质腐蚀性能而广泛应用于油管、油箱、油封等耐油橡胶工业制品。但NBR的长期使用温度上限为120℃, 对在高温条件下使用的NBR制品而言, 提高胶料的耐热性能非常重要。提高NBR的耐热性能有多种方法, 如采用高丙烯腈含量NBR, 在胶料中添加耐热助剂和助交联剂等。

NBR主要采用硫黄和含硫化合物作硫化剂, 也可采用过氧化物和树脂作硫化剂。采用过氧化物作硫化剂时, 常配用助交联剂来调整交联结构, 改善胶料性能。过氧化物硫化体系NBR胶料中常用的助交联剂有N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)和硫黄等, 耐热助剂有甲基丙烯酸镁(MMG)和氧化镁。本课题探讨耐热助剂和助交联剂对NBR耐热性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号N41, 中国石油兰州化学工业公司

合成橡胶厂产品; 半补强炭黑(天然气法), 新疆雅克拉炭黑有限责任公司产品; MMG, 西安有机化工厂产品; 过氧化物DCP, 江苏太仓县化工厂产品; 助交联剂HVA-2和TAIC, 台州市黄岩新银华油墨化工有限公司产品; 硫黄, 临沂鼎盛化工有限公司产品; 其他原材料均为市售工业品。

1.2 主要仪器与设备

GT-M2000A型无转子硫化仪和GT-AI7000GD型拉力机, 台湾高铁科技股份有限公司产品; XK-160型开炼机和QLB-25型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械设备有限公司产品; 401A型老化试验箱, 上海市实验仪器总厂产品。

1.3 试样的制备

胶料分2段混炼, 一段混炼加入半补强炭黑和增塑剂DOP, 二段混炼加入其余配合剂, 混炼辊温50~70℃, 下片胶料停放12 h以上。用无转子硫化仪测定胶料硫化特性。硫化在25 t平板硫化机上进行, 硫化条件为170℃/15 MPa $\times t_{90}$ 。硫化胶在室温下停放12~36 h后测试性能。

1.4 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 耐热助剂对NBR耐热性能的影响

2.1.1 耐热助剂品种

耐热助剂氧化镁和MMG对NBR耐热性能的影响如表1所示。可以看出：与未添加耐热助剂的胶料相比，老化前添加2种耐热助剂的胶料硬度略有上升，MMG胶料的拉断伸长率和撕裂强度显著提高；老化后MMG胶料的拉伸强度增长率较大，拉断伸长率下降率也较大，氧化镁胶料的拉伸强度增长率变化不大，但拉断伸长率下降率最小。这说明氧化镁和MMG可以提高NBR的耐热性能。

除作耐热助剂外，氧化镁还起填料和促进剂等作用，可以增大胶料硬度；MMG还起助交联剂作用，与橡胶有很好的相容性。分析认为，MMG是不饱和二价金属盐，其不饱和键与橡胶分子在活性剂作用下可同时产生自由基，自由基之间相互作用形成C—C键，同时部分橡胶自由基与MMG活化中心反应形成交联键，可提高胶料交联密度、调整交联结构，从而提高胶料硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度；胶料老化时MMG这一特性强化交联结构变化，使交联密度大幅增大，从而使胶料拉伸强度显著增大，拉断伸长率明显降低。由于形成致密的网状交联结构，因而MMG胶料具有较好的耐热性能^[1]。

2.1.2 耐热助剂用量

(1) 氧化镁用量

氧化镁用量对NBR耐热性能的影响如表2所示。可以看出：随着氧化镁用量增大，老化前胶料的拉伸强度、拉断伸长率呈下降趋势，硬度呈现上升趋势，拉断永久变形不变；老化后胶料的硬度变化不大，拉伸强度增长率增大，拉断伸长率下降率减小。综合考虑，过氧化物硫化的耐热NBR胶料中耐热助剂氧化镁适合用量为7~12份。

(2) MMG用量

MMG用量对NBR耐热性能的影响如表3所示。可以看出：随着MMG用量增大，老化前胶料的硬度、拉断永久变形、撕裂强度增大，拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小（MMG用量为7份时拉伸强度最大，MMG用量为3份时拉断伸长率最大），这与MMG参与交联反应有关；老化后胶料的硬度变化、拉伸强度增长率、拉断伸长率下降率先增大，MMG用量至7份后趋于平稳。综合考虑，过氧化物硫化的耐热NBR胶料中耐热助剂MMG适合用量为7~12份。

根据上述试验得出，采用氧化镁作耐热助剂的胶料老化后拉断伸长率下降率较小，采用MMG作耐热助剂的胶料老化后拉伸强度增长率较大，因此下面试验胶料的耐热助剂采用氧化镁和MMG

表1 耐热助剂品种对NBR耐热性能的影响

项 目	空白	氧化镁	MMG	氧化镁/MMG
邵尔A型硬度/度	67	68	71	69
拉伸强度/MPa	16.05	15.73	16.09	12.63
拉断伸长率/%	365	335	454	474
拉断永久变形/%	4	4	10	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	32	47	45
150℃×96h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	71	75	76
邵尔A型硬度变化/度	+2	+3	+4	+7
拉伸强度/MPa	17.52	17.63	21.2	14.83
拉伸强度变化率/%	+9.16	+12.08	+31.76	+17.42
拉断伸长率/%	235	255	248	304
拉断伸长率变化率/%	-35.62	-23.88	-45.37	-35.86
拉断永久变形/%	4	4	4	6

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；过氧化物DCP，2；耐热助剂，5。

表2 氧化镁用量对NBR耐热性能的影响

项 目	氧化镁用量/份					
	0	3	5	7	10	12
邵尔A型硬度/度	67	68	68	69	69	70
拉伸强度/MPa	16.05	15.93	15.73	15.09	14.85	14.51
拉断伸长率/%	365	342	335	325	318	318
拉断永久变形/%	4	4	4	4	4	4
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	32	34	32	34	34	36
150 $^{\circ}\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	69	71	71	71	71	72
邵尔A型硬度变化/度	+2	+3	+3	+2	+2	+2
拉伸强度/MPa	17.52	17.61	17.63	17.81	17.76	17.47
拉伸强度变化率/%	+9.16	+10.55	+12.08	+18.03	+19.60	+20.40
拉断伸长率/%	235	243	255	258	258	259
拉断伸长率变化率/%	-35.62	-28.95	-23.88	-20.62	-18.87	-18.81
拉断永久变形/%	4	4	4	4	4	4

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；过氧化物DCP，2；氧化镁，变量。

表3 MMG用量对NBR耐热性能的影响

项 目	MMG用量/份					
	0	3	5	7	10	12
邵尔A型硬度/度	67	70	71	71	72	72
拉伸强度/MPa	16.05	16.05	16.09	17.30	16.64	15.91
拉断伸长率/%	365	470	454	405	404	363
拉断永久变形/%	4	8	10	10	12	12
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	32	45	47	55	56	60
150 $^{\circ}\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	69	72	75	77	79	79
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	+4	+6	+7	+7
拉伸强度/MPa	17.52	19.26	21.2	22.9	22.15	21.05
拉伸强度变化率/%	+9.16	+20.00	+31.76	+32.37	+33.11	+32.31
拉断伸长率/%	235	278	248	235	232	208
拉断伸长率变化率/%	-35.62	-40.85	-45.37	-41.98	-42.57	-42.70
拉断永久变形/%	4	4	4	4	4	4

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；过氧化物DCP，2；MMG，变量。

并用。

2.2 助交联剂对NBR耐热性能的影响

2.2.1 助交联剂品种

采用过氧化物硫化体系的NBR耐热性能和耐油性能良好，压缩永久变形小，但需要加入助交联剂，以提高胶料的拉伸强度和拉断伸长率。助交

联剂品种对NBR耐热性能的影响如表4所示。可以看出：与未添加助交联剂的胶料相比，老化前添加助交联剂HVA-2和TAIC的胶料硬度和拉伸强度增大，拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度减小，添加硫黄的胶料拉断伸长率和撕裂强度显著增大，拉伸强度和拉断永久变形略有增大；老化后添加助

表4 不同助交联剂对NBR耐热性能的影响

项 目	空白	HVA-2 (2份)	TAIC (2份)	硫黄 (0.2份)
邵尔A型硬度/度	69	75	73	69
拉伸强度/MPa	12.63	15.03	14.00	13.36
拉断伸长率/%	474	252	329	573
拉断永久变形/%	10	4	8	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	35	43	51
150℃×96h老化后				
邵尔A型硬度/度	76	79	79	76
邵尔A型硬度变化/度	+7	+4	+6	+7
拉伸强度/MPa	14.83	15.75	15.82	14.49
拉伸强度变化率/%	-17.42	+4.79	+13.00	+8.46
拉断伸长率/%	304	201	255	353
拉断伸长率变化率/%	-35.86	-20.24	-22.49	-38.39
拉断永久变形/%	6	3	4	6

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；氧化镁，5；MMG，5；过氧化物DCP，2；助交联剂，变品种、变量。

交联剂HVA-2和TAIC的胶料硬度变化减小，拉伸强度提高，拉断伸长率下降率减小，而添加硫黄的胶料拉伸强度下降，拉断伸长率下降率增大。这表明助交联剂HVA-2和TAIC可明显提高NBR的耐热性能，而硫黄降低NBR的耐热性能。

分析认为，加入助交联剂后促进了橡胶分子间交联键的产生，使之更易交联。助交联剂HVA-2和TAIC有助于过氧化物引发，活化自由基，提高交联效率，其双键可以使其直接或在自聚成聚合物后接枝到橡胶大分子中，形成复合网状结构，提高胶料的耐热性能。硫黄的加入促使C—S键生成，C—S弱键和C—C强键的配合使胶料强度提高，耐热性能下降。

2.2.2 助交联剂用量

(1) 助交联剂HVA-2

助交联剂HVA-2用量对NBR耐热性能的影响如表5所示。可以看出：随着助交联剂HVA-2用量增大，老化前胶料的硬度增大，拉伸强度先增大后减小（在助交联剂HVA-2用量为2.5份时最大），拉断伸长率呈下降趋势，拉断永久变形基本不变，撕裂强度先下降后增大（在助交联剂HVA-2为2份时最小）；老化后胶料的拉伸强度增长率减小、

拉断伸长率下降率先减小后增大（在助交联剂HVA-2为2份时最小）。综合考虑，过氧化物硫化的耐热NBR胶料中助交联剂HVA-2的适合用量为1~2.5份。

(2) 助交联剂TAIC

助交联剂TAIC用量对胶料耐热性能的影响如表6所示。可以看出，随着助交联剂TAIC用量增大，老化前胶料的拉伸强度先增大后减小（在助交联剂TAIC用量为1份时最大），拉断伸长率减小，拉断永久变形基本不变，撕裂强度变化不大；老化后胶料的硬度基本不变，拉伸强度增长率变化不大，拉断伸长率下降率减小。综合考虑，过氧化物硫化的耐热NBR胶料中助交联剂TAIC的适合用量为1~2份。

(3) 硫黄

硫黄作为助交联剂对NBR耐热性能的影响如表7所示。可以看出，加入硫黄后，老化前胶料的硬度和拉伸强度变化不大，拉断伸长率和撕裂强度增大；老化后胶料的拉伸强度增长率大幅减小，拉断伸长率下降率大幅增大（除硫黄用量为0.1份外），因此过氧化物硫化的耐热NBR胶料中不宜采用硫黄作助交联剂。

表5 助交联剂HVA-2用量对NBR耐热性能的影响

项 目	HVA-2用量/份					
	0	0.5	1	2	2.5	3
邵尔A型硬度/度	69	71	75	75	75	77
拉伸强度/MPa	12.63	13.25	14.55	15.03	15.16	14.05
拉断伸长率/%	474	378	294	252	191	177
拉断永久变形/%	10	4	4	4	4	4
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	43	42	35	36	37
150 $^{\circ}\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	76	76	79	79	79	81
邵尔A型硬度变化/度	+7	+5	+4	+4	+4	+4
拉伸强度/MPa	14.83	14.2	15.6	15.75	15.77	14.33
拉伸强度变化率/%	+17.42	+7.17	+7.22	+4.79	+4.02	+1.99
拉断伸长率/%	304	270	232	201	152	137
拉断伸长率变化率/%	-35.86	-28.57	-21.09	-20.24	-20.42	-22.60
拉断永久变形/%	6	3	3	3	3	3

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；氧化镁，5；MMG，5；过氧化物DCP，2；助交联剂HVA-2，变量。

表6 助交联剂TAIC用量对NBR耐热性能的影响

项 目	TAIC用量/份					
	0	0.5	1	2	2.5	3
邵尔A型硬度/度	69	72	73	73	73	73
拉伸强度/MPa	12.63	14.16	14.29	14.00	13.99	13.81
拉断伸长率/%	474	362	334	329	313	302
拉断永久变形/%	10	8	8	8	8	8
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	45	46	43	42	44
150 $^{\circ}\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	76	78	79	79	79	79
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+6	+6	+6
拉伸强度/MPa	14.83	16.05	16.34	15.82	15.83	15.85
拉伸强度变化率/%	+17.42	+13.35	+14.35	+13.00	+13.15	+14.77
拉断伸长率/%	304	260	255	255	249	249
拉断伸长率变化率/%	-35.86	-28.18	-23.65	-22.49	-20.45	-17.55
拉断永久变形/%	6	4	4	4	4	4

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；氧化镁，5；MMG，5；过氧化物DCP，2；助交联剂TAIC，变量。

3 结论

(1) 耐热助剂氧化镁和MMG能提高过氧化物硫化的NBR胶料的耐热性能，二者单用或并用的适合用量均为7~12份。

(2) 助交联剂HVA-2和TAIC可以提高过氧化物硫化的NBR的耐热性能，适合用量均为1~2份。

(3) 硫黄作助交联剂会降低过氧化物硫化的NBR的耐热性能，在耐热性要求较高的胶料中不可用。

表7 硫黄的用量对NBR耐热性能的影响

项 目	硫黄用量/份					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
邵尔A型硬度/度	69	69	69	68	67	65
拉伸强度/MPa	12.63	13.39	13.36	12.69	12.41	12.06
拉断伸长率/%	474	499	573	590	644	652
拉断永久变形/%	10	12	12	12	18	20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	46	51	55	55	56
150 $^{\circ}\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	76	76	76	75	75	75
邵尔A型硬度变化/度	7	7	7	7	8	10
拉伸强度/MPa	14.83	14.5	14.49	13.73	13.52	13.45
拉伸强度变化率/%	+17.42	+8.29	+8.46	+20	+8.94	+11.53
拉断伸长率/%	304	354	353	343	338	301
拉断伸长率变化率/%	-35.87	-29.06	-38.39	-41.86	-47.52	-53.83
拉断永久变形/%	6	6	6	4	5	5

注：试验配方为NBR，100；炭黑N770，65；增塑剂DOP，5；防老剂MB，1；防老剂4010NA，1；氧化镁，5；MMG，5；过氧化物DCP，2；硫黄，变量。

参考文献：

- [1] 袁新恒, 彭宗林, 张勇, 等. 甲基丙烯酸镁补强丁腈橡胶的硫化反应动力学[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(4): 587-590.

Influence of Heat Resistant Additives and Curing Co-agents on the Heat Resistance of NBR

Weng Guowen, Liu Qiongqiong, Yang Hui, Hua Qingling

(Xuzhou Key Laboratory of Application Research of Specialty Elastomers, Xuzhou College of Industrial Technical,
Xuzhou 221140, China)

Abstract: The influence of heat resistant additives, curing co-agents and sulfur on the heat resistance of NBR was investigated in this study. The heat resistant additives were magnesium oxide and magnesium methacrylate (MMG), and the curing co-agents included triallyl isocyanurate (TAIC), N, N'-m-phenylene bismaleimide (HVA-2). The experimental results showed that, the heat resistance of NBR could be improved by addition of heat resistant additives and their blend, and the optimum addition level is 7~12 phr. It could also be improved by 1~2 phr of co-agent TAIC, or HVA-2. However, sulfur was not effective to improve the heat resistance of peroxide cured NBR.

Keywords: NBR; heat resistant additives; curing co-agents; heat resistance

欢迎参加“华奇杯”第十届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会