

甲基丙烯酸锌含量对ZSC/HNBR并用胶性能的影响

杨正义, 钟思佳, 张茂启, 马韶霞*

(山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: ZSC是甲基丙烯酸锌(ZDMA)接枝改性氢化丁腈橡胶(HNBR)制备的一种新型高强度聚合物。为了提高HNBR胶料在高温下的物理性能,采用机械共混法制备ZSC/HNBR并用胶,通过调整ZSC/HNBR并用比考察ZDMA含量对ZSC/HNBR并用胶性能的影响。结果表明:与纯HNBR硫化胶相比,ZSC/HNBR并用胶的硫化特性、常温及高温物理性能较好;ZDMA含量对ZSC/HNBR并用胶物理性能的影响显著,当ZSC/HNBR并用比为50/50(ZDMA质量分数为0.245 9)时,硫化胶综合常温物理性能最佳;当ZSC/HNBR并用比为85/15(ZDMA质量分数为0.423 7)时,硫化胶综合高温物理性能最佳。

关键词: 氢化丁腈橡胶;ZSC;甲基丙烯酸锌;物理性能

中图分类号: TQ333.7

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2018)02-0083-05

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.02.0083

氢化丁腈橡胶(HNBR)是丁腈橡胶(NBR)经过催化加氢而制得的高饱和弹性体。HNBR具有优异的弹性、耐低温屈挠性能、耐臭氧性能、耐热老化性能以及较好的耐油性能^[1-5],广泛应用于汽车制造和石油开采等领域。一些特殊应用领域要求HNBR在高温(温度达150℃)、高压(压力达40~50 MPa)环境下仍能保持一定的强度和密封性能^[6-9]。ZSC是日本瑞翁公司采用甲基丙烯酸锌(ZDMA)接枝改性HNBR而开发的一种新型高强度聚合物合金。采用过氧化物硫化的ZSC胶料表现出优异的耐油性能、超高的强度和良好的耐高温性能^[10-11]。但是,ZSC较高的硬度和较小的粘度极大程度地限制了其在实际生产中的应用和推广^[12]。

为了改善ZSC的加工性能以及提高HNBR的高温物理性能,本工作采用机械共混法制备ZSC/HNBR并用胶,通过调整ZSC/HNBR并用比考察ZDMA含量对ZSC/HNBR并用胶硫化特性和物理性能的影响。

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目(201710424085)

作者简介: 杨正义(1996—),男,山东泰安人,山东科技大学在读生,主要从事高分子材料性能的研究。

*通信联系人

E-mail: rzhit@126.com

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR(牌号Zetpol 2020)和ZSC(牌号2295L),日本瑞翁公司产品;炭黑N330,卡博特中国投资有限公司产品;双叔丁基过氧化二异丙苯(硫化剂BIBP),上海景营物资有限公司提供;4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺(防老剂N445),常州佳通化学有限公司产品;抑霜胶T-16,青岛昂记橡塑科技有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
ZSC	0	50	65	85	100
HNBR	100	50	35	15	0
炭黑N330	60	0	0	0	0
硫化剂BIBP	2	2	2	2	2
防老剂N445	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抑霜胶T-16	2	2	2	2	2

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上按常规方法进行。

硫化分两段进行。一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为170℃/15 MPa $\times t_{90}$;二段硫化在电热恒温箱中进行,硫化条件为70℃ $\times 0.5$ h \rightarrow

100 °C × 0.5 h → 130 °C × 0.5 h → 150 °C × 3 h。

1.4 测试分析

硫化特性采用MZ-4010B1型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996测试,测试温度为170 °C。常温拉伸性能和撕裂强度采用GT-7017-E型万能材料拉力试验机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试,拉伸速率为500 mm · min⁻¹。高温拉伸性能和撕裂强度测试采用AI-7000S型高低温拉力试验机按照HG/T 3868—2008测试,拉伸速率为500 mm · min⁻¹,测试温度为150 °C。锌元素含量采用Nova Navo SEM450型扫描电镜/X射线

能谱(EDAX)仪测试。

2 结果与讨论

2.1 ZSC/HNBR并用胶中的ZDMA含量

为了考察ZDMA含量对ZSC/HNBR并用胶性能的影响,对不同ZSC/HNBR并用比的并用胶进行EDAX分析,结果如图1所示。

从图1分析可知,HNBR胶料中的锌质量分数为0,ZSC胶料中的锌质量分数为0.137 9,根据元素质量守恒定律计算不同并用比的ZSC/HNBR并用胶中的ZDMA含量,结果如表2所示。

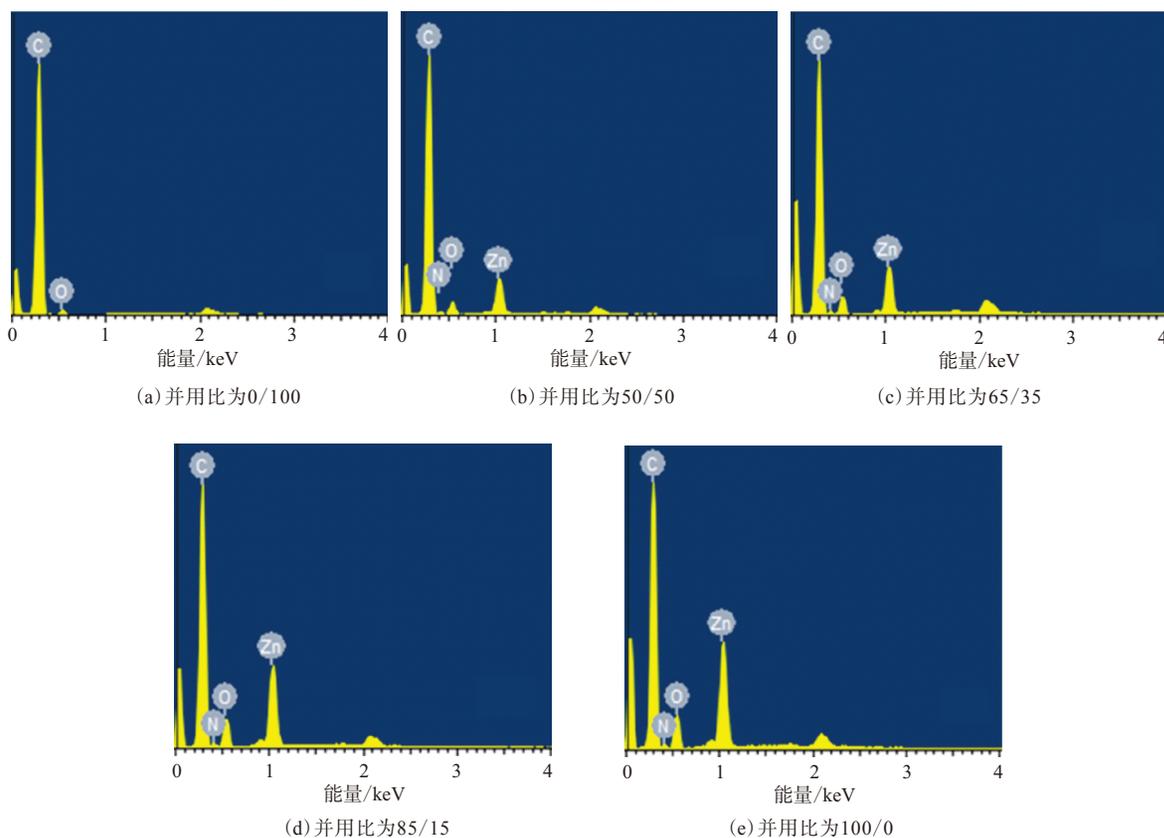


图1 不同ZSC/HNBR并用比并用胶的EDAX谱

表2 ZSC/HNBR并用胶中的锌和ZDMA质量分数

项 目	ZSC/HNBR并用比				
	0/100	50/50	65/35	85/15	100/0
锌质量分数 × 10 ²	0	6.90	8.93	11.72	13.79
ZDMA质量分数 × 10 ²	0	24.59	32.28	42.37	50.90

从表2可以看出:ZSC中的ZDMA质量分数为0.509 0,该结果与朱伶俐等^[13]通过热重分析法得到的ZSC中ZDMA含量一致;ZSC/HNBR并用胶中的ZDMA含量随着ZSC用量的增大而逐渐增大。

2.2 ZSC/HNBR并用胶的硫化特性

ZSC/HNBR并用胶的硫化特性如表3所示。

表3 ZSC/HNBR并用胶的硫化特性

项 目	ZSC/HNBR并用比				
	0/100	50/50	65/35	85/15	100/0
$F_L / (dN \cdot m)$	0.53	0.19	0.22	0.26	0.27
$F_{max} / (dN \cdot m)$	5.64	5.87	8.67	15.20	20.80
$F_{max} - F_L / (dN \cdot m)$	5.11	5.68	8.45	14.94	20.53
t_{10} / min	2.30	1.68	1.57	1.27	1.20
t_{90} / min	11.35	11.05	10.90	8.53	7.80

从表3可以看出:随着ZSC用量的增大,ZSC/HNBR并用胶的 t_{90} 逐渐缩短,硫化速率加快; $F_{\max}-F_L$ 增大,胶料的交联密度提高。分析原因,在硫化过程中,ZDMA既可与HNBR发生交联,又能发生自聚合而生成P-ZDMA^[14],同时起促进交联和补强的作用^[15-17],从而使胶料的硫化反应速率加快,交联密度提高。

2.3 ZSC/HNBR硫化胶的常温物理性能

ZSC/HNBR硫化胶的常温物理性能如图2所示。

从图2可以看出:在常温下,当ZSC用量超过50份时,随着ZSC用量的增大,ZSC/HNBR硫化胶的定伸应力逐渐增大,拉伸强度和拉伸伸长率逐渐减小,撕裂强度呈先增大后减小的趋势;与纯HNBR硫化胶相比,ZSC/HNBR硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度大幅提升;当ZSC/HNBR并用比为50/50(ZDMA质量分数为0.2459)时,硫化胶的综合物理性能最佳。分析原因,一方

面,HNBR与ZSC并用对ZSC中的ZDMA起到一定的“稀释”作用,使并用胶的含胶率达到适当的水平;另一方面,HNBR的加入改善了ZSC/HNBR并用胶的加工性能,胶料混炼更均匀,硫化胶表现出优异的常温物理性能。

2.4 ZSC/HNBR硫化胶的高温物理性能

ZSC/HNBR硫化胶的高温物理性能如图3所示。

从图3可以看出:在高温(150℃)下,当ZSC用量超过50份时,随着ZSC用量的增大,ZSC/HNBR硫化胶的定伸应力逐渐增大,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度呈先增大后减小的趋势;当ZSC/HNBR并用比为85/15(ZDMA质量分数为0.4237)时,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度达到最大值。研究^[11]表明,ZDMA除了可以提高硫化胶的交联密度之外,经ZDMA增强的硫化胶中有大量的离子交联键,离子交联键键能高,热稳定性好,具有滑移性,能够较大程度地减小应力松弛,从而赋予

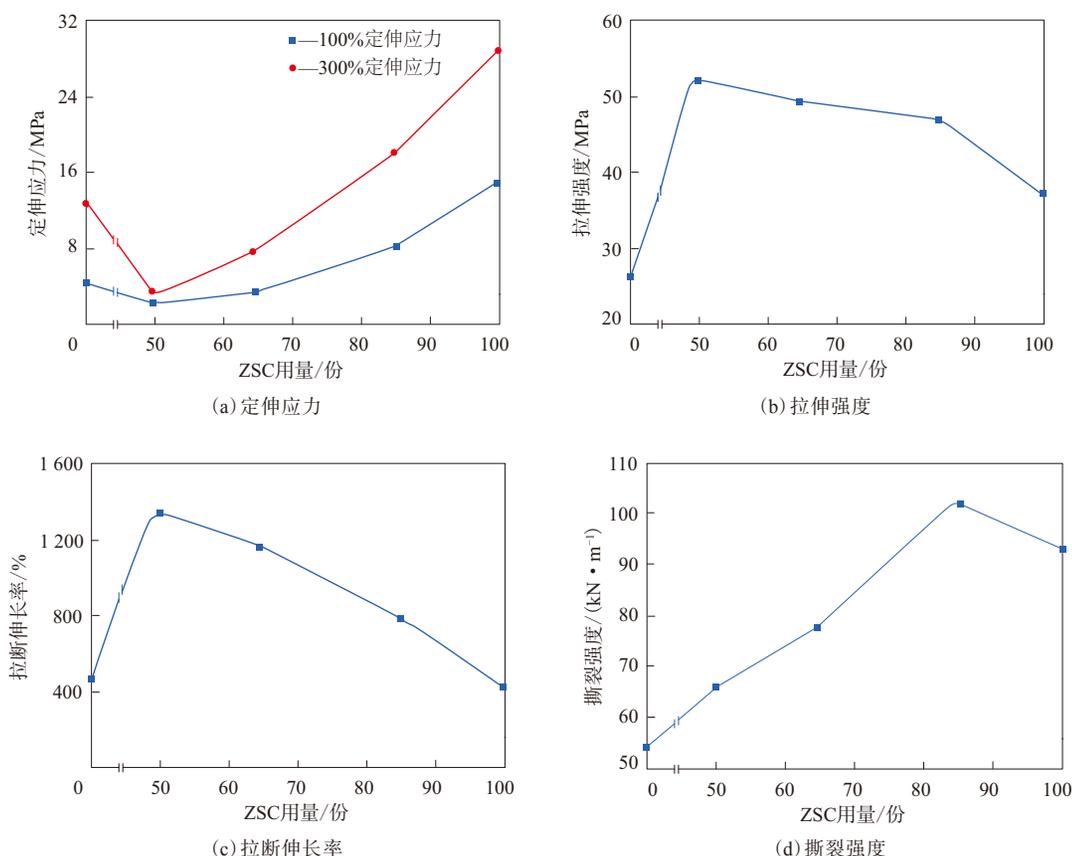


图2 ZSC/HNBR硫化胶的常温物理性能

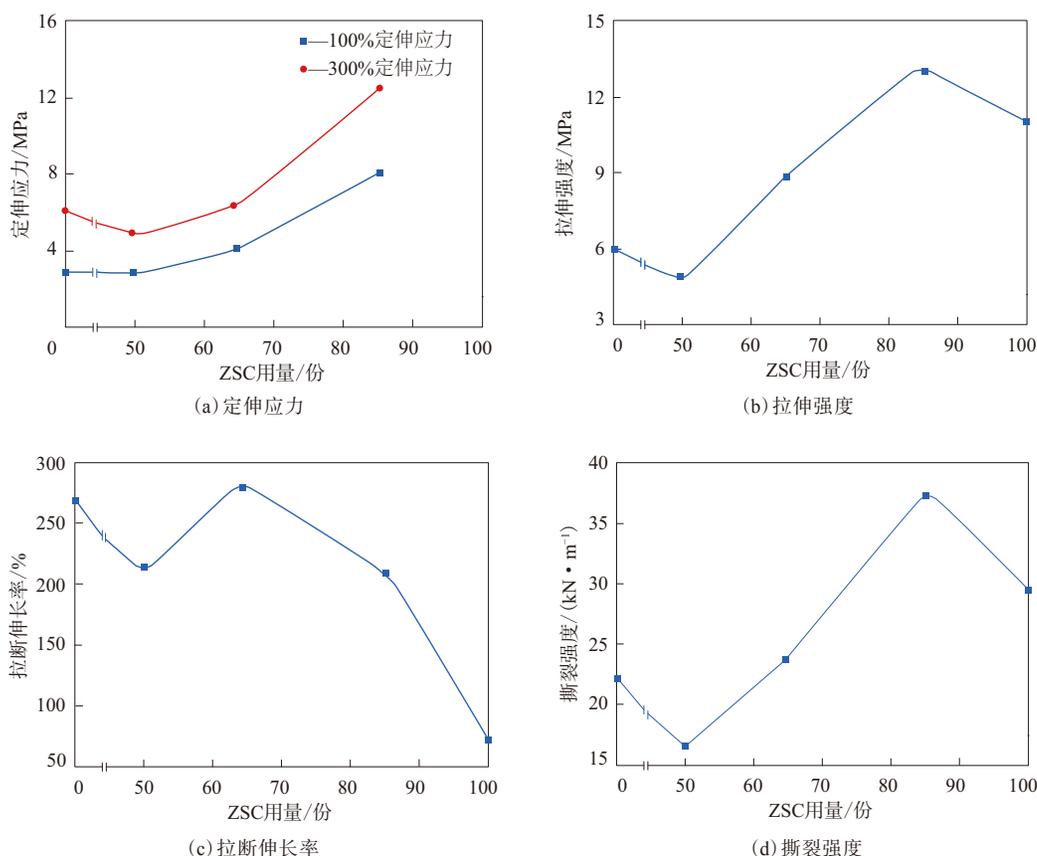


图3 ZSC/HNBR硫化胶的高温物理性能

ZSC/HNBR硫化胶优异的高温物理性能。

3 结论

(1) ZSC/HNBR并用胶中的ZDMA含量随着ZSC用量的增大而逐渐增大,ZSC中ZDMA质量分数为0.509 0。

(2) 相对于纯HNBR硫化胶,ZSC/HNBR硫化胶的硫化特性、常温和高温物理性能表现更优异。

(3) ZDMA含量对ZSC/HNBR并用胶物理性能影响显著。当ZSC/HNBR并用比为50/50(ZDMA质量分数为0.245 9)时,硫化胶的常温综合物理性能较佳;当ZSC/HNBR并用比为85/15(ZDMA质量分数为0.423 7)时,硫化胶的高温综合物理性能较佳。

参考文献:

[1] Hashimoto K. Handbook of Elastomers[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1988:741-757.

- [2] Nakagawa T, Toya T, Oyama M. Ozone Resistance of Highly Saturated Nitrile Rubber (HNBR) [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1992, 24 (3) :240-261.
- [3] 禹权,黄承亚,叶素娟. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27 (2) :56-62.
- [4] 黄安民,王小萍,贾德民. 甲基丙烯酸镁增强氢化丁腈橡胶的结构与形态和性能[J]. 高分子学报, 2007 (12) :1154-1160.
- [5] Hitchcock G R, Akisanya A R, Thompson D S. The Mechanical Response and Anti-extrusion Characteristics of Fibre-filled Elastomers[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L, Journal of Materials Design and Application, 1999, 213 (1) : 37-46.
- [6] Chen Y F, Liu M M, Hu S H. Non-Darcy's Law-based Analytical Models for Data Interpretation of High-pressure Packer Tests in Fractured Rocks[J]. Engineering Geology, 2015, 199:91-106.
- [7] Cour F. Controllably-deformable Inflatable Sleeve, Production Method Thereof and Use of Same for Pressure Metering Applications [P]. USA:USP 8 978 754, 2015-03-17.
- [8] Quinn P, Cherry J A, Parker B L. Combined Use of Straddle Packer Testing and Flute Profiling for Hydraulic Testing in Fractured Rock Boreholes[J]. Journal of Hydrology, 2015, 524:439-454.
- [9] 赵志祥,陈春娟,马国富,等. 耐高温高压封隔器胶筒的研制[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (1) :49-50.

- [10] Thavamani P, Sen A K, Khastgir D, et al. The Effect of Crosslink Density, Curing System, Filler and Resin on the Decomposition of Hydrogenated Nitrile Rubber and Its Blends[J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 219(21): 293-304.
- [11] 李秀明, 邹华, 刘军, 等. 天然橡胶硫黄/过氧化物并用硫化体系的助交联剂优化配合[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(2): 190-194.
- [12] 魏征. 原位构建纳米分散相制备高性能弹性体复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [13] 朱伶俐, 赵素合, 姚楚, 等. ZSC/氢化丁腈橡胶并用的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(7): 389-394.
- [14] 徐传辉. 甲基丙烯酸锌(镁)原位聚合补强橡胶的交联网络及性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [15] Lu Y L, Liu L, Yang C H, et al. The Morphology of Zinc Dimethacrylate Reinforced Elastomers Investigated by SEM and TEM[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 41(3): 577-588.
- [16] 赵阳, 冯予星, 刘力, 等. ZDMA/NBR纳米复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2002, 39(1): 9-14.
- [17] 李硕, 赵素合, 朱伶俐, 等. ZDMA/白炭黑填充HNBR的结构与性能[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(2): 69-75.

收稿日期: 2018-09-27

Effect of ZDMA Content on Properties of ZSC/HNBR Blends

YANG Zhengyi, ZHONG Sijia, ZHANG Maoqi, MA Shaoxia
(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: ZSC is a new type of high strength polymer prepared by grafting modified hydrogenated nitrile rubber (HNBR) with zinc methacrylate (ZDMA). In order to improve the physical properties of HNBR compound at high temperature, ZSC/HNBR blends were prepared by mechanical blending. The effects of ZDMA content on the properties of ZSC/HNBR blends were investigated by adjusting the ZSC/HNBR ratio. The results showed that, ZSC/HNBR blends had better curing characteristics, physical properties at room temperature and high temperature than pure HNBR vulcanizates, and the content of ZDMA had a significant effect on the physical properties of ZSC/HNBR blends. When the blend ratio of ZSC/HNBR was 50/50 (the mass fraction of ZDMA was 0.245 9), the comprehensive physical property of the vulcanizate at room temperature was the best. When ZSC/HNBR blend ratio was 85/15 (the mass fraction of ZDMA was 0.423 7), the comprehensive physical property of the vulcanizate at high temperature was the best.

Key words: HNBR; ZSC; ZDMA; physical property

农业子午线轮胎成型机研发成功

桂林橡胶机械有限公司日前完成了一款新型农业子午线轮胎成型机的研发工作。

此次研发的成型机适用轮胎规格为609.6~1 066.8 mm(24~42英寸), 主轴中心高为1 500 mm, 胎坯质量最大可达200 kg, 涵盖大部分农业子午线轮胎的规格。该成型机采用先进的三鼓一次法成型技术, 具有轮胎成型精度高、轮胎质量稳定性好的特点, 设备占地面积比市场同类设备降低约17%。

我国农业子午线轮胎处于逐步取代农业斜交轮胎的调整期, 未来农业子午线轮胎成型机具有十分广阔的市场前景。桂林橡机一直跟踪国

内外橡胶机械市场和技术的发展趋势, 技术研发投入以年均6%的增长率增长, 开发了市场所需的高精度、高效率、智能化、节能环保型的硫化机、成型机等橡胶机械设备。

近年来, 桂林橡机开发出5 334 mm(210英寸)液压硫化机、1 727.2 mm(68英寸)液压式硫化机、1 320.8 mm(52英寸)新型半钢液压硫化机、2 794 mm(110英寸)机械式硫化机、1 828.8 mm(72英寸)机械式硫化机、1 333.5 mm(52.5英寸)机械式硫化机、1 854.2 mm(73英寸)翻胎硫化机、全新鼓式帘布筒工程机械轮胎成型机等新品。

(摘自《中国化工报》, 2018-11-30)