

氢化丁腈橡胶再生胶的改性及其应用

翁国文,杨 慧,刘琼琼,王艳秋

(徐州工业职业技术学院 徐州市特种弹性体实验室,江苏 徐州 221140)

摘要:采用机械薄通法对氢化丁腈橡胶(HNBR)硫化胶进行改性回收,并将改性HNBR再生胶填充到HNBR胶料中,研究改性剂品种、用量以及再生胶用量对胶料性能的影响。结果表明:添加用交联型改性剂改性的HNBR再生胶可提高胶料的硬度和300%定伸应力;添加用软化型改性剂改性的HNBR再生胶可提高胶料的拉伸伸长率和撕裂强度;添加用偶联剂Si69和松香改性的HNBR再生胶的胶料拉伸强度相对较高;用于改性HNBR再生胶的松香和偶联剂Si69适宜用量分别为2~7和2~6份;在HNBR胶料中掺用改性HNBR再生胶的适宜用量为20~50份。

关键词:氢化丁腈橡胶;再生胶;改性剂;松香;偶联剂

中图分类号:TQ335⁺.2;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)02-17-06

氢化丁腈橡胶(HNBR)是丁腈橡胶(NBR)经过特殊加氢处理而制得的饱和性或低不饱和性弹性体。从HNBR的化学结构来看,腈基赋予其优良的耐介质性能;乙烯及异构型结构赋予其优良的耐热、耐候性能以及化学稳定性,并且使其弹性提高,结晶性降低;少量不饱和双键改善了其耐寒性能和抗压缩变形性能。HNBR还具有强度高、抗撕裂和耐磨性能好等特点。HNBR主要用于汽车用耐油橡胶制品,其消费量中45%用于汽车传动带,25%用于密封制品,13%用于电缆和胶管^[1]。

HNBR价格较高,因此对HNBR制品生产过程中产生的废品、飞边以及废旧HNBR制品等进行回收利用具有较好的经济效益。将废HNBR直接进行机械薄通得到的再生胶可作为填料在HNBR中使用。对HNBR再生胶改性可提高其工艺性能和物理性能,从而提高其利用价值。HNBR再生胶改性方法主要有表面降解活化改性法、表面涂层改性法、气体改性法、互穿网络法、接枝共聚法、高频辐照法和脱硫再生法等^[2-5]。

本工作对废HNBR进行再生,并对再生胶进行改性,将改性HNBR再生胶加入HNBR胶料中,研究改性剂品种和用量及改性再生胶用量对胶料性能的影响。

作者简介:翁国文(1965—),男,江苏东台人,徐州工业职业技术学院教授,硕士,主要从事橡胶配合技术教学和研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号2010,日本瑞翁公司产品。

1.2 配方

HNBR原胶配方:HNBR 100,白炭黑 30,金属氧化物 8,硬脂酸 1,防老剂 2,着色剂 4.5,硫化体系 8。

HNBR再生胶改性剂品种及用量如表1所示。改性剂用量以HNBR再生胶100份计,下同。

表1 HNBR再生胶改性剂品种和用量

品 种	用量/份	品 种	用量/份
空白	0	树脂RX-80	5
硫化剂DCP	2	增粘树脂1120	5
松香	5	偶联剂KH570	2
古马隆树脂	5	偶联剂Si69	4
增粘剂BN-1	5		

HNBR再生胶应用配方:除添加HNBR再生胶替代HNBR外,其他同HNBR原胶配方。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和QLB-50D/Q型平板硫化机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;GT-M2000A型无转子硫化仪和AI-7000-GD型拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器总厂产品。

1.4 试样制备

(1)将HNBR原胶配方硫化胶剪成小块,在开炼机上进行机械薄通处理(辊距为0.2 mm,辊温为

50~70℃,过辊30次),再加入改性剂薄通20次,得到改性HNBR再生胶,将其停放4 h以上。

(2)先将HNBR、小料及其他配合剂在开炼机上混炼,再加入改性HNBR再生胶,混炼均匀。

(3)胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃/15 MPa×10 min。

1.5 性能测试

(1)硫化胶压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形测定第1部分:在常温和高温条件下》进行测试,采用B型试样,试验条件为150℃×24 h,压缩率为15%。

(2)胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 改性剂品种对胶料性能的影响

硫化剂、增粘树脂、软化剂、偶联剂和粘合剂等可以用作再生胶的改性剂。在废硫化胶薄通过程中,低相对分子质量的改性剂渗透到硫化胶粒子的橡胶分子中,使橡胶分子间和填料与橡胶分子间的作用力减弱,有助于硫化胶交联网络断链;

有些改性剂直接保留在再生胶中,具有提高再生胶粘性和塑性的作用;在掺用再生胶的胶料硫化过程中,有些改性剂可通过交联或偶联等作用改善再生胶与新胶之间的相容性^[5-6]。

将50份改性HNBR再生胶掺用到HNBR胶料中,改性剂品种对胶料硫化特性和物理性能的影响分别如表2和3所示。

从表2可以看出:添加用硫化剂DCP、偶联剂KH570和Si69改性的HNBR再生胶的胶料 F_{max} 增大,因为这3种改性剂能参与交联并提高胶料交联密度;添加用松香、古马隆树脂、增粘剂BN-1、树脂RX-80、增粘树脂1120改性的HNBR再生胶的胶料 F_{max} 减小,因为这些改性剂具有软化作用,可改善胶料的流动性;添加除硫化剂DCP和偶联剂外的其他改性剂改性的HNBR再生胶的胶料 t_{90} 延长,这是因为改性剂影响了过氧化物硫化剂的分解速度或吸收了其分解后产生的部分自由基,具有延迟硫化作用。

从表3可以看出:添加用硫化剂DCP、偶联剂KH570和Si69(能参与交联反应并提高交联密度)

表2 改性剂品种对胶料硫化特性(170℃)的影响

项 目	改性剂								
	空白	硫化剂DCP	松香	古马隆树脂	增粘剂BN-1	树脂RX-80	增粘树脂1120	偶联剂KH570	偶联剂Si69
$F_L/(dN \cdot m)$	5.28	5.56	5.48	5.67	5.03	5.51	5.42	5.71	6.12
$F_{max}/(dN \cdot m)$	28.38	29.06	26.68	25.41	22.43	27.11	25.27	29.58	29.33
t_{10}/min	0.65	0.64	0.65	0.71	0.64	0.61	0.76	0.61	0.72
t_{90}/min	7.02	6.35	7.10	7.24	8.12	7.15	7.43	6.11	7.11

表3 改性剂品种对胶料物理性能的影响

项 目	改性剂								
	空白	硫化剂DCP	松香	古马隆树脂	增粘剂BN-1	树脂RX-80	增粘树脂1120	偶联剂KH570	偶联剂Si69
硫化胶性能									
邵尔A型硬度/度	73	74	71	73	71	73	73	74	71
100%定伸应力/MPa	2.11	2.10	1.93	2.02	1.86	2.06	1.99	2.36	2.06
300%定伸应力/MPa	5.74	6.38	5.65	4.99	3.89	5.67	4.86	7.69	6.28
拉伸强度/MPa	27.56	26.72	27.67	25.48	23.89	26.77	26.14	25.95	27.63
拉伸伸长率/%	478	467	479	519	559	507	521	399	489
拉断永久变形/%	16	20	20	20	24	20	20	8	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	31	33	33	34	34	32	25	32
压缩永久变形/%	64	67	71	59	83	71	70	50	67
150℃×48 h老化后									
邵尔A型硬度/度	74	76	75	78	76	74	74	76	76
100%定伸应力/MPa	2.80	2.83	2.76	2.72	2.72	2.79	2.76	3.01	2.85
300%定伸应力/MPa	13.11	13.47	11.44	11.00	10.53	13.49	12.19	22.11	13.19
拉伸强度/MPa	29.43	31.74	30.24	33.79	30.74	30.96	31.63	29.6	32.06
拉伸伸长率/%	419	423	444	480	474	424	445	364	434
拉断永久变形/%	12	12	12	12	16	12	12	8	12

改性的HNBR再生胶的胶料硬度和300%定伸应力较高,拉断伸长率较小;添加用松香、古马隆树脂、增粘剂BN-1、树脂RX-80和增粘树脂1120(具有软化作用)改性的HNBR再生胶的胶料硬度和300%定伸应力较低,拉断伸长率较大;添加用松香和偶联剂Si69改性的HNBR再生胶的胶料拉伸强度较高;添加用松香、古马隆树脂、增粘剂BN-1树脂RX-80改性的HNBR再生胶的胶料撕裂强度较高;添加用偶联剂KH570改性的HNBR再生胶的胶料压缩永久变形较小;添加用不同改性剂改性的再生胶的胶料耐老化性能差别不大。

2.2 改性剂用量对胶料性能的影响

根据上述试验结果,选择松香和偶联剂Si69进行改性剂用量对比试验,松香用量分别为2,5,7,10份,偶联剂Si69用量分别为2,4,6,8份。

将50份改性HNBR再生胶掺用到HNBR胶料中,改性剂用量对胶料硫化特性的影响如表4所示。

从表4可以看出:随着改性剂松香用量增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 呈减小趋势;随着偶联剂Si69用量增大,胶料的 F_L 呈减小趋势, F_{max} 呈增大趋势,这是由于松香和偶联剂Si69影响过氧化物硫化;胶料的 t_{90} 变化不大。

表4 改性剂用量对胶料硫化特性(170 °C)的影响

项 目	空白	松香用量/份				偶联剂Si69用量/份			
		2	5	7	10	2	4	6	8
$F_L/(dN \cdot m)$	5.28	5.33	5.48	5.25	5.21	6.17	6.12	6.09	5.48
$F_{max}/(dN \cdot m)$	28.38	28.16	26.68	26.26	24.97	29.26	29.33	29.91	30.45
t_{10}/min	0.65	0.65	0.65	0.63	0.62	0.67	0.72	0.72	0.73
t_{90}/min	7.02	7.04	7.10	7.13	7.19	7.03	7.11	7.08	7.06

松香用量对掺用其改性HNBR再生胶的胶料拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形的影响分别如图1—4所示。

从图1—4可以看出:随着改性剂松香用量增大,胶料的拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形呈增大趋势,这是由于松香具有软化作用;拉伸强

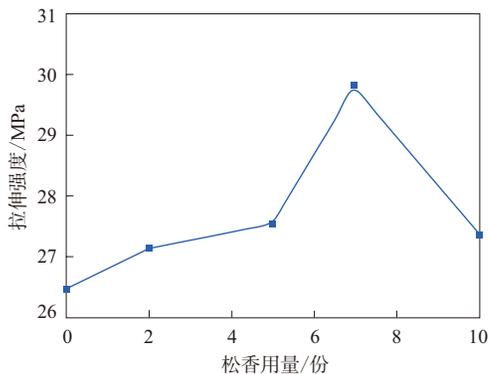


图1 松香用量对胶料拉伸强度的影响

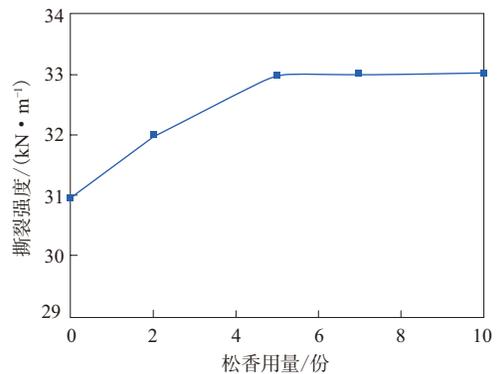


图3 松香用量对胶料撕裂强度的影响

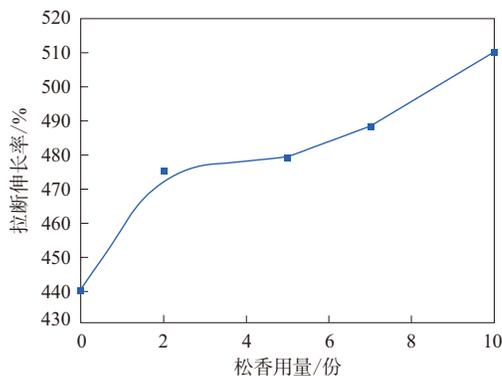


图2 松香用量对胶料拉断伸长率的影响

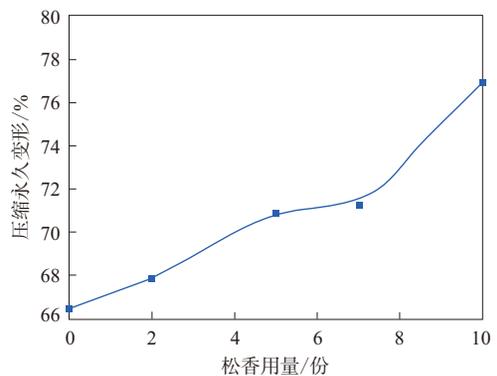


图4 松香用量对胶料压缩永久变形的影响

度呈先提高后下降的趋势,这是因为当松香用量较小时,其对再生胶的改性作用为主导作用,当松香用量较大时其软化作用为主导作用,同时对过氧化物硫化的影响增强,使胶料交联程度下降。

偶联剂Si69用量对掺用其改性HNBR再生胶的胶料拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形的影响分别如图5—8所示。

从图5—8可以看出:随着改性剂偶联剂Si69用量增大,胶料的拉断伸长率和压缩永久变形呈增大趋势,这是由于偶联剂Si69是一种硫载体,可形成少量双硫键和单硫键;拉伸强度和撕裂强度呈先提高后下降的趋势,这是由于偶联剂Si69用量较小时,其对再生胶的改性作用为主导作用,偶联剂Si69用

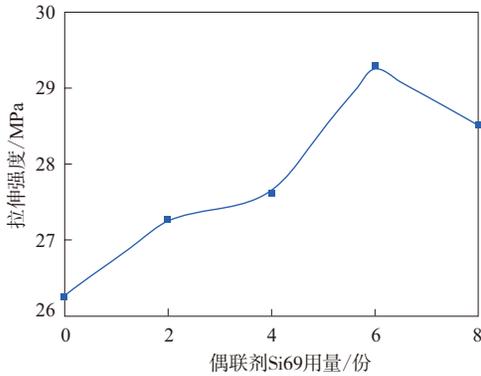


图5 偶联剂Si69用量对胶料拉伸强度的影响

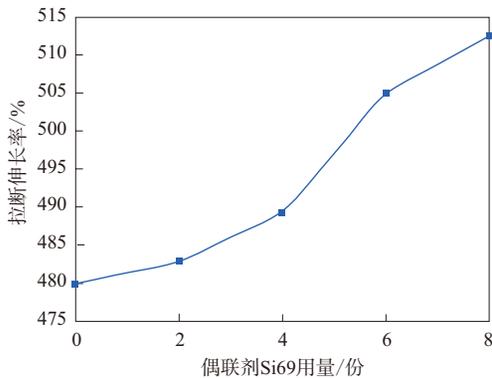


图6 偶联剂Si69用量对胶料拉断伸长率的影响

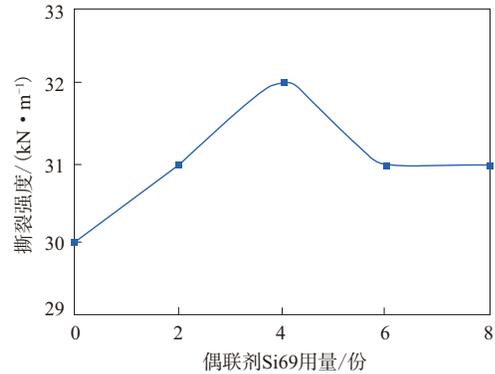


图7 偶联剂Si69用量对胶料撕裂强度的影响

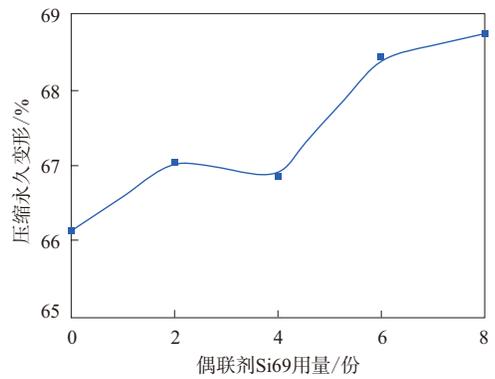


图8 偶联剂Si69用量对胶料压缩永久变形的影响
量较大时其交联作用为主导作用。

2.3 改性HNBR再生胶用量对胶料性能的影响

分别用7份松香和偶联剂Si69制备改性HNBR再生胶,再将改性HNBR再生胶(用量分别为0, 25, 50, 75, 100份)掺用到HNBR胶料中。改性HNBR再生胶用量对胶料硫化特性的影响如表5所示。

从表5可以看出,随着改性HNBR再生胶掺用量增大, F_L 呈增大趋势, F_{max} 呈减小趋势, t_{10} 呈缩短趋势,掺用再生胶一方面会使胶料流动性下降,另一方面会降低交联剂浓度,导致胶料交联密度下降。

松香用量对掺用其改性HNBR再生胶的胶料拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形的影响分别如图9—12所示。

从图9—12可以看出:随着松香改性HNBR再

表5 改性HNBR再生胶用量对胶料硫化特性(170 °C)的影响

项 目	空白	松香改性HNBR再生胶用量/份				偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量/份			
		25	50	75	100	25	50	75	100
$F_L/(dN \cdot m)$	2.41	3.76	5.25	5.28	5.49	3.58	5.80	5.87	6.02
$F_{max}/(dN \cdot m)$	26.32	26.28	26.26	20.18	19.33	26.67	30.11	25.78	23.69
t_{10}/min	1.01	0.78	0.63	0.63	0.60	0.82	0.70	0.66	0.46
t_{90}/min	6.64	7.05	7.13	7.35	7.27	7.02	7.06	7.08	7.11

生胶用量增大,胶料的压缩永久变形呈增大趋势,这是由于交联剂浓度下降导致胶料交联密度下降;拉伸强度和撕裂强度有极大值,拉断伸长率有极小值,说明改性HNBR再生胶用量较小时具有一定补强作用。

偶联剂Si69用量对掺用其改性HNBR再生胶的胶料拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形的影响分别如图13—16所示。

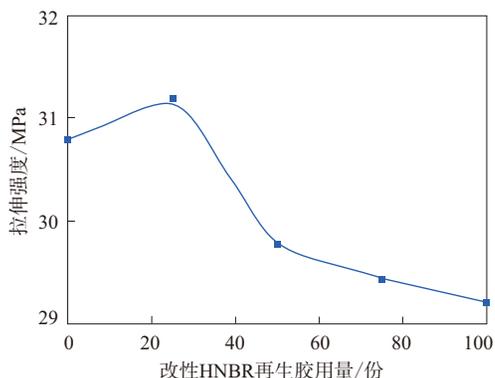


图9 松香改性HNBR再生胶用量对胶料拉伸强度的影响

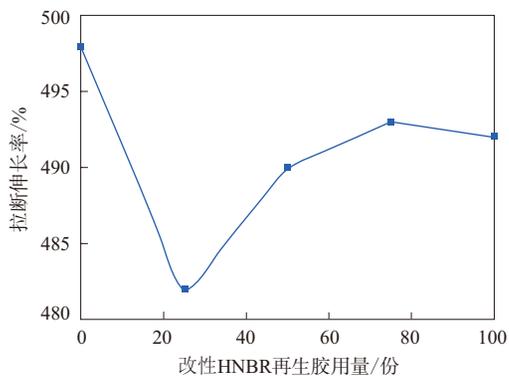


图10 松香改性HNBR再生胶用量对胶料拉断伸长率的影响

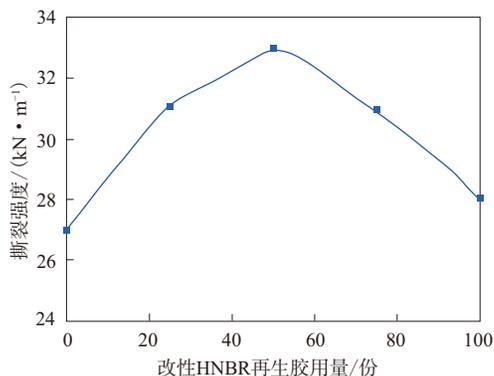


图11 松香改性HNBR再生胶用量对胶料撕裂强度的影响

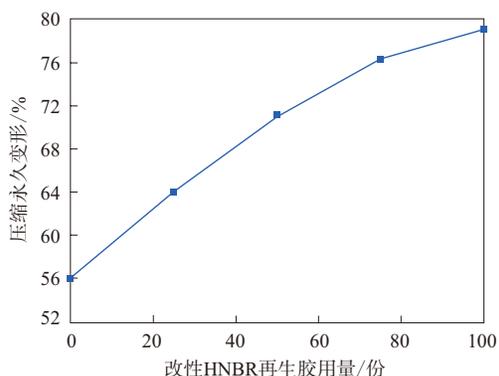


图12 松香改性HNBR再生胶用量对胶料压缩永久变形的影响

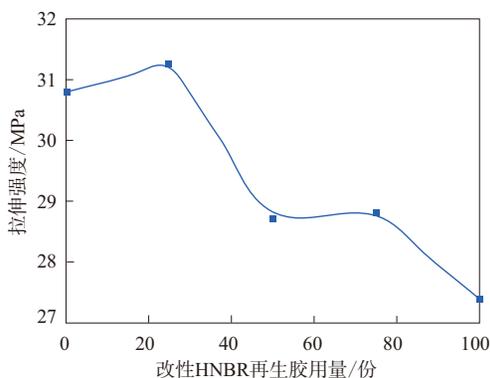


图13 偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量对胶料拉伸强度的影响

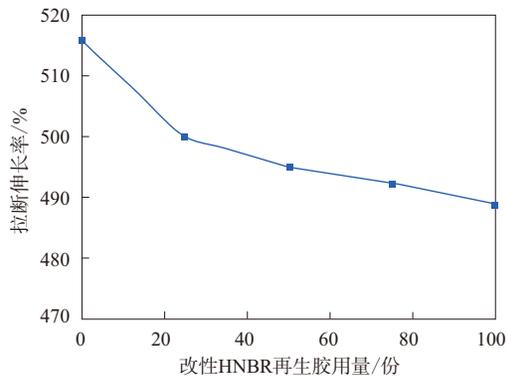


图14 偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量对胶料拉断伸长率的影响

从图13—16可以看出,随着偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量增大,胶料的压缩永久变形呈增大趋势,拉断伸长率呈下降趋势,拉伸强度和撕裂强度有极大值,前者是由于交联剂浓度下降导致胶料交联密度下降,后者说明改性HNBR再生胶用量较小时具有一定补强作用,另外偶联剂Si69形成的少量双硫键和单硫键也有一定影响。

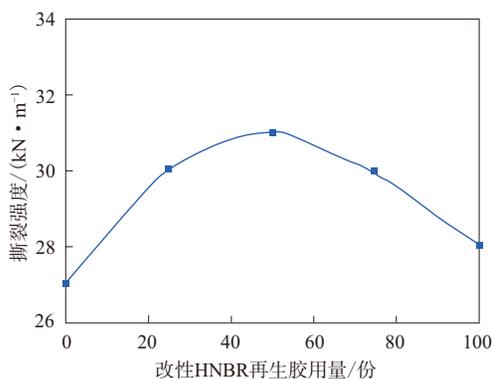


图15 偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量对胶料撕裂强度的影响

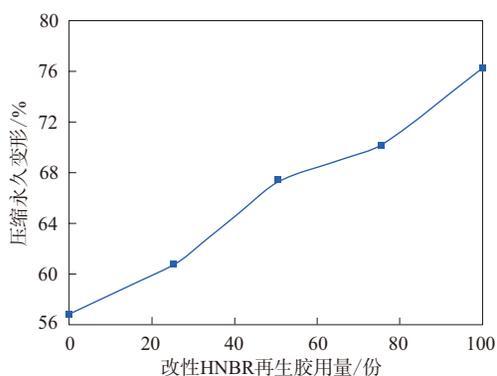


图16 偶联剂Si69改性HNBR再生胶用量对胶料压缩永久变形的影响

3 结论

(1) 在HNBR胶料中掺用不同改性剂制备的

收稿日期:2017-07-05

Modification and Application of Recycled Hydrogenated Nitrile Rubber

WENG Guowen, YANG Hui, LIU Qionqiong, WANG Yanqiu

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: In this study, the hydrogenated nitrile rubber (HNBR) vulcanizate was recycled and modified by the mechanical thin pass method, and the modified HNBR recycled rubber was filled into HNBR compound. The effects of type and addition amount of modifier, and addition level of recycled rubber on the properties of HNBR compound were investigated. The results showed that the hardness and tensile modulus at 300% elongation of HNBR compound with the recycled HNBR modified by crosslinking type modifier increased. The elongation at break and tear strength of HNBR compound with the recycled HNBR modified by softening type modifier were improved. With addition of silane coupling agent Si69 and rosin in the recycled HNBR modification, the tensile strength of HNBR compound was relatively high, and the suitable addition levels of Si69 and rosin were 2 ~ 7 and 2 ~ 6 phr, respectively. The optimized addition levels of recycled HNBR in the compound were 20 ~ 50 phr.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; recycled rubber; modifier; rosin; coupling agent

HNBR再生胶,改性剂品种对胶料性能的影响不同。添加用交联型改性剂改性的HNBR再生胶的胶料硬度和300%定伸应力较高,拉断伸长率和压缩永久变形较低。添加用软化型改性剂改性的HNBR再生胶的胶料硬度和300%定伸应力较低,拉断伸长率和撕裂强度较高。添加用偶联剂Si69和松香改性的HNBR再生胶的胶料拉伸强度较高。

(2) 用于改性HNBR再生胶的松香适宜用量为2~7份,用于改性HNBR再生胶的偶联剂Si69适宜用量为2~6份。

(3) 在HNBR胶料中掺用改性HNBR再生胶的适宜用量为20~50份。

参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周名峦,等. 橡胶工业手册. 第一分册:生胶与骨架材料(修订版)[M]. 北京:化学工业出版社,1998:466-470.
- [2] 周彦豪. 废旧橡胶再生剂的改进与机理的探讨[J]. 橡胶科技市场, 2003, 1(12):10-11.
- [3] 覃柳莎,赵素合. 废橡胶再生技术研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2007, 33(3):22-26.
- [4] 卢俊杰. 废旧橡胶再生方法的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(4):55-57.
- [5] 董诚春. 废橡胶资源综合利用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:57-83.
- [6] 尚贵才,周彦豪,胡丽萍. 胶粉再生改性的研究[J]. 弹性体, 2003, 13(3):31-34.