

氢化丁腈橡胶的硫化体系及特性

翟月勤 (中国石油兰州石化公司石油化工研究院 兰州 730060)

摘要: 通过DCP、S/TM TD/M 和 TM TD/D TDM 三种硫化体系对兰州石化公司 HNBR LH9902 进行了研究。胶料的混炼、硫化特性及物理机械性能表明,采用DCP(3份)可获得焦烧期较长、压缩永久变形优异,尤其是高温下压缩永久性能突出以及耐热空气老化性能优良的 HNBR 混炼胶。

关键词: 氢化丁腈橡胶, 硫化, 压缩永久变形, 热空气老化

中图分类号: TQ 330.38⁺5

文献标识码: B

文章编号: 1000-4408(2002)03-0018-03

氢化丁腈橡胶(HNBR)是一种耐油、耐热和耐磨性优异、物理机械性能良好的特种弹性体。HNBR自80年代加拿大 Polysar、日本 Zeon 和德国 Bayer 公司产品投放市场以来受到了越来越多的重视,目前正逐步在汽车工业、石油工业和航空航天领域中扩大应用。HNBR虽然饱和度比较高,但仍含有少量的双键,可用硫黄和过氧化物交联。本研究采用三种硫化体系分别对 HNBR 硫化行为以及力学性能、压缩永久变形和热空气老化性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

氢化丁腈橡胶(牌号 LH9902, 丙烯腈含量 40%, ML₁₊₄ 100 ℃ 110, 氢化度 95%), 采用兰州石化公司研究院生产的产品。耐高温聚酯增塑剂 QS-2(上海橡胶制品研究所生产)。其它均匀橡胶工业常用助剂。

1.2 实验配方

表 1 实验配方

项目	1	2	3
HNBR	100	100	100
ZnO	3	5	5
SA	0.5	1.0	1.0
QS-2	3	3	3
HA F	45	45	45
TM TD		1.5	3.5
M		0.5	
DTDM			2.5
DCP	变量		
S		0.5	
合计		156.5	160.0

1.3 性能测试

橡胶的配合、混炼、硫化均按 GB 6038-85 标准进行。

混炼胶的流变按 GB/T 16584—1996 标准进行测试;

硫化橡胶的拉伸性能按 GB 528—92 标准进行测试;

硫化橡胶热老化试验按 GB 3512—89 标准进行测试;

硫化橡胶压缩永久变形按 GB 7759—87 进行测试;

硫化橡胶回弹性按 GB 1681—91 标准进行测试;

2 结果与讨论

2.1 混炼胶特性

胶料特性如表 2 所示

表 2 HNBR 胶料特性

	过氧化物	有效硫化	无硫硫化
ML ₁₊₄ 100 ℃	79	84	
门尼焦烧 130 ℃, min			
MS-t3	12	3	15
MS-t5	14	4	17
硫化仪参数(160 ℃, 40min)			
T10(m s)	1.01	1.24	2.14
T90(m s)	3.06	2.48	5.00
MH(N.M)	1.03	0.95	0.76
ML(N.M)	0.61	0.5	0.45

由表 2 可以看出,有效硫化体系的焦烧安全性最差,这对注压制品非常不利,相对而言,过氧化物和无硫体系的高温焦烧安全性较好。就反应速度而言,由 S/TM TD/M 组成的有效

体系较快,由 TM TD/∅TDM 组成的硫载体硫化体系较为缓慢,即前者的硫化速度较高而流动时间较短,比较适合模压制品。无硫硫化体系是一种比较安全的硫化体系。

2 2 DCP 用量对力学性能的影响

为获得较高的耐热性和较低的压缩永久变形,一般可选择过氧化物硫化体系,这在实验中已得到了证实。为此,我们进行了 DCP 用量对力学性能影响的研究,以期在最佳的 DCP 用量下获取理想的力学性能,结果见图 1。

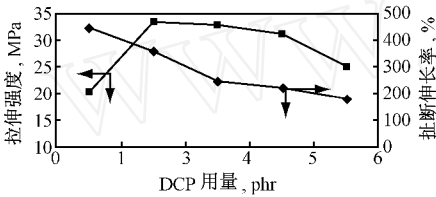


图 1 DCP 用量对力学性能的影响

由图可见,DCP 用量在 3 份时,拉伸强度和伸长率均呈现最大值,随着其用量的增大,二者均出现明显的下降趋势。由于 HNBR 的烯丙基氢含量低于 NBR,所以采用 DCP 硫化时应增加其用量。一般而言,结合 DCP 半衰期,应适当选择硫化速度和时间。在高温尤其是 170 ℃ 以上时,DCP 会发生自由基分子链的断裂和重排,所以有时需补加少量的助交联剂如三烯丙基异氰脲酸酯或双马来酰亚胺^[1]提高大分子自由基的稳定性,在二次硫化时可降低压缩永久变形,该助剂不但有助于交联密度的提高,而且有助于改善胶料的流动性。但本研究发现,在 160 ℃ 下经过较长时间的硫化,即使不使用助

交联剂,不经过二次硫化也可获得力学性能良好的硫化胶。

2 3 硫化胶的力学性能

不同硫化体系下 HNBR 硫化胶的力学性能见表 3

表 3 NBR 硫化胶的力学性能

	过氧化物	有效硫化	无硫硫化
硬度,邵尔 A	76	75	77
300% 定伸应力,MPa	22.3	17.8	16.9
拉伸强度	31.3	28.4	26.8
扯断伸长率,%	391	390	445
室温下回弹率,%	32	41	38

用过氧化物硫化的 HNBR,无论是模量值还是拉伸强度相比其它而言,均有大幅度的提高,另一方面,有效硫化体系可获较高的回弹性能和相当高的拉伸强度。

2 4 压缩永久变形特性

不同硫化体系下 HNBR 硫化胶的压缩永久变形性能见表 4。

表 4 HNBR 硫化胶的压缩永久变形

	23 ℃	50 ℃	70 ℃	100 ℃	120 ℃	150 ℃
过氧化物	12.7	7.8	9.1	18.3	22.4	24.6
有效体系	22.5	37.4	51.7	77.5	92.2	135.3
无硫体系	24.1	37.5	50.3	74.3	88.1	124.3

压缩永久变形实验是在 25% 下,从室温直到 150 ℃,在不同温度点,于 72h 内进行的,表 4 示出了所测得的数据。

从图 2 中也可明显看出,过氧化物硫化的压缩永久变形特性要优于其它两种体系,尤其是高温下的压缩永久变形特别突出。

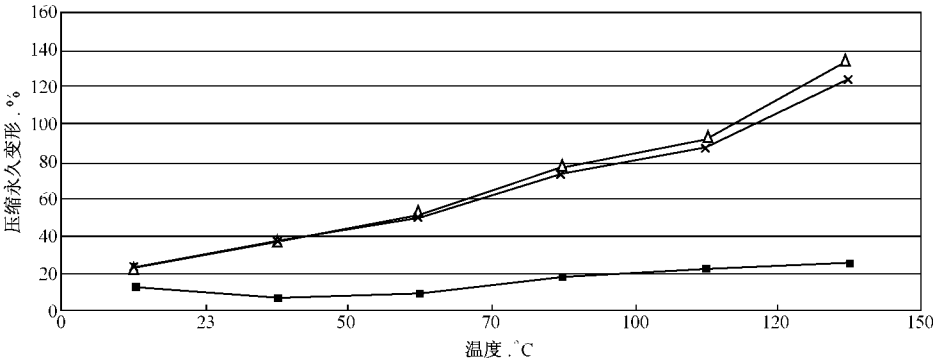


图 2 HNBR 硫化胶压缩永久变形与温度的关系

—过氧化物硫化; ×—有效硫化体系; —无效硫化体系

(下转第 17 页)

表 4 输送带试验结果

指 标	标准 (20-85)	TK-200 2T-1	TK200 T2M						TK-200
			1	2	3	4	5	6	
强力层强度,N/mm	200	260	216	223	270	265	249	240	272
额定荷重 10% 时的相对伸长率, %	3 5	3 5	3 3	3 0	2 0	3 1	2 3	3 1	3 0
粘接强度,N/mm									
覆盖胶与帘布层间	4 0	5 6	9 4	10 2	7 3	6 7	4 0	6 1	5 6
帘布层间	4 5	8 8- 8 2	7 1- 5 9	10 9- 9 9	9 8- 7 4	7 6- 7 3	7 2- 5 5	6 5- 6 7	7 2- 6 9
热老化后结构件间									
粘接强度的变化 (空气, 125 ×72h), %	40	52- 62	-	-	-	-	-	-	-

根据试验结果, 建议在异戊橡胶、丁苯橡胶、甲基丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶等混炼胶中, 采用铬铁合金炉渣替代白垩和陶土(按 1 : 1 的比例), 当每 100 份生胶中分选铬铁合金炉渣达 90 份时, 无需调整配方, 也不必改变混炼胶和橡胶工业制品的生产工艺程

序。

[参考文献]

[1] . . 等, [J] , 2001, 1, C: 11-15
[2] . RU 2149165C1

(上接第 19 页)

2.5 热空气老化性能

在 150 ℃下对三种体系 HNBR 硫化胶进行了 72h 的热空气老化性能, 结果见图 3。

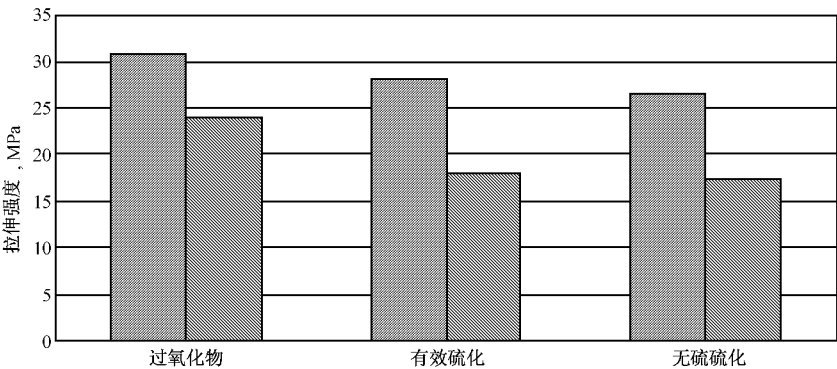


图 3 150 ℃×72h 热空气老化前后拉伸强度变化情况

由图 3 可以看出, 橡胶硫化网络的不同交联类型对热老化性能有很大影响, 普通硫化体系产生的多硫键键能较低, 一般在耐热胶料中不予考虑。而有效硫化和无硫硫化, 虽可增加耐热等级, 但相应会增加 HNBR 硫化胶对热空气和腐蚀介质的敏感程度, 而且它对改变压缩永久变形, 尤其是高温下的压缩变形能力是有限的。

料和硫化胶性能有很大的影响。

2 过氧化物硫化体系可获得耐热及压缩永久变形优异的胶料。

3 DCP 用量对获得高性能胶料有明显的影 响, 其最佳用量为 3 份。

[参考文献]

[1] Iwata, Setsuo Hydrogenated nitrile sealant composition[P]. JP 95330957, 1995

3 结 论

1. 不同硫化体系对 HNBR 加工行为及胶

