

软丁腈橡胶(N41)新型平衡硫化体系研究

刘大晨 周朋坤

(沈阳化工大学材料与科学学院,沈阳 110142)

摘 要 通过对配合体系的探究,构建以硫载体二硫化二己内酰胺(DTDC)、硫化促进剂、硅烷偶联剂及硫磺为主体的新型平衡硫化体系;软丁腈橡胶(N41)应用这种新型的平衡硫化体系,拉伸强度最好可达 29MPa,断裂伸长率超过 500%,通过改变促进剂、硫磺和 DTDC 用量,分析各项物理机械性能,比较不同硫化体系下的动态性能,探究这种平衡硫化体系在软丁腈橡胶中的应用。

关键词 软丁腈橡胶,高强度,硫载体二硫化二己内酰胺,平衡硫化体系

Research on a new equilibrium vulcanization system of soft NBR (N41)

Liu Dachen Zhou Pengkun

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract Through the exploration of the complex system, a new balanced vulcanization system based on sulfur carrier (DTDC), vulcanization accelerator, silane coupling agent, and sulfur was constructed. Soft NBR (N41) applied this new type of equilibrium vulcanization system, its vulcanizate had a shore hardness of around 72. The best tensile strength was 29MPa and elongation at break was above 500%. By changing the amount of accelerator, sulfur and DTDC, various physical and mechanical properties were analysed, compared dynamic properties in different vulcanization systems, and explored the application of this balanced vulcanization system in soft NBR.

Key words soft NBR, high strength, DTDC, equilibrium vulcanization system

丁腈橡胶因其具有良好的耐油性能、力学性能和耐老化性能而得到广泛应用。丁腈橡胶按照其合成工艺的不同被分为软丁腈橡胶和硬丁腈橡胶。国内民用的丁腈橡胶大多是软丁腈橡胶,这种丁腈橡胶门尼黏度低、易加工。而另一种硬丁腈橡胶因其具有较高的强度,被限制应用于某些军工领域^[1]。但是硬丁腈橡胶的生产过程污染严重,近几年已被限制生产。目前只有中国石油兰州石化公司小批量生产来满足某些特殊需求。所以软丁腈橡胶代替硬丁腈橡胶的需求不断增加。李晓强等^[2]对软丁腈橡胶与硬丁腈橡胶进行了对比,宋哲明等^[3]实现了航空装备用软丁腈橡胶混炼胶成功替代硬丁腈橡胶混炼胶。目前并没有一个好的配合体系能够制备高强度软丁腈橡胶复合材料,真正实现软丁腈橡胶对硬丁腈橡胶的替代。本研究通过配方设计,采用新型配合体系,开发出性能优异的软丁腈橡胶,真正实现了软丁腈橡胶对硬丁腈橡胶的替代。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

丁腈橡胶(N41),中国石油兰州石化公司;高耐磨炭黑 N330(工业品),沈阳天海化工有限公司;硅烷偶联剂(Si-69),南京道宁偶联剂有限公司;硫化剂 DTDC(工业品),蔚林新材料科技股份有限公司;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、促进剂 DM、促进剂 CZ、促进剂 NS、防老剂 4010NA、硫磺,均为工业品,市售。

开放式炼胶机(XK-160 型),青岛环球机械股份有限公司;橡胶硫化测定仪(GT-M2000-A)、橡胶冲片机(GT-7016-AR 型)、橡胶加工分析仪(RPA-8000 型),台湾高铁科技股份有限公司;平板硫化机(XLB-E 型),青岛环球机械股份有限公司;邵尔 A 橡胶硬度计(XHS 型),营口市材料试验机厂;橡胶厚度计(HD-10 型),上海化工机械四厂;场发射扫描电子显微镜(SU8010 型),日本日立公司;门尼黏度测

定仪(UM-2050 型),优肯科技股份有限公司(台湾);热失重分析仪(Q50 型),美国 TA 仪器有限公司。

1.2 实验配方

基本配方:NBR 100 份,ZnO 4 份,硬脂酸 2 份,树脂 4 份;防老剂 4010NA 2 份,白炭黑/高耐磨炭黑 N330 30/30(总用量为 60 份),硅烷偶联剂,以 DTDC、硫磺、促进剂 NS、促进剂 CZ、促进剂 DM 构成的平衡硫化体系 2~3 份。配方变量见表 1。

表 1 平衡硫化体系配方变量

变量/份	样品									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
促进剂 NS	2	—	—	—	1	2	—	—	—	1
促进剂 CZ	—	2	—	1	—	—	2	—	—	—
促进剂 DM	—	—	2	1	1	—	—	2	1	1
硫磺	—	—	—	—	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

1.3 试样的制备

经薄通的 NBR 包辊后加入 ZnO、硬脂酸、树脂、防老剂 4010NA、促进剂、混炼 3min,然后加入炭黑,混炼均匀后,加入白炭黑,同时加入硅烷偶联剂,最后加入 DTDC、硫磺,混炼 3min 下片。利用硫化仪确定硫化条件,在平板硫化机上硫化。

表 2 促进剂种类对平衡硫化体系的影响

性能	样品									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
Tc10/s	78	66	54	54	66	96	72	60	60	78
Tc90/s	1218	930	732	1002	1086	888	552	618	570	738
ML/(dN·m)	2.12	2.15	2.06	1.93	2.10	1.95	2.51	2.10	2.20	2.11
MH/(dN·m)	13.75	12.35	11.95	12.64	13.73	17.69	15.69	16.03	15.89	17.04
ΔM/(dN·m)	11.63	10.20	9.89	10.71	11.63	15.74	13.18	13.93	13.69	14.93

注:Tc10 为焦烧时间;Tc90 为工艺正硫化时间;ML 为最小转矩;MH 为最大转矩;ΔM=MH-ML。

由图 1 可见,在固定硫载体 DTDC 2 份不变的情况下,促进剂种类和硫磺的配合体系对平衡硫化体系产生了相应的影响,在不添加硫磺的配合体系中,单独使用单一促进剂,硫化速度慢,硫化程度低。促进剂 NS 的迟效性明显,但硫化平坦期表现出较大的扭矩值,交联密度大。促进剂 DM 由于其本身具有的酸性,加快了 DTDC 对于硫的释放,所以硫化速度快,但是硫化平坦期表现出较低的扭矩值,交联密度小,硫化程度不够好。促进剂 NS 和促进剂 DM 并用,硫化速度快,硫化程度好,表现出良好的协同作用。结合表 2 可以看出,配方中加入硫磺能

1.4 性能与测试

混炼胶的硫化特性测试条件为 160~170℃×0.5MPa×0.5deg,工艺正硫化时间(Tc90)+3min;物理机械性能测试样片的平板硫化机硫化条件:硫化时间为不同硫化温度下的 Tc90+1~3min,平板硫化机工作液压力≥10MPa;硫化橡胶各项物理机械性能按照相应国家标准进行测定;应变扫描:频率 60cpm,温度 60℃,扫描范围 1%~100%。

2 结果与讨论

2.1 平衡硫化体系配方探究

2.1.1 促进剂种类对平衡硫化体系的影响

促进剂种类对平衡硫化体系的影响见图 1,相关数据见表 2。

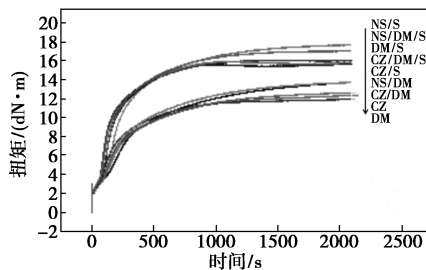


图 1 不同配方的硫化特性曲线图

够大幅度地加快硫化速度,提高交联密度,原因是 DTDC 具有良好的耐热性,这种耐热性虽然有利于防止焦烧,但是在温度比较低时会影响到硫的释放。DTDC 在此温度范围下释放出的硫还不够多,不能满足硫化反应进行的需求,所以需要添加硫磺来提高橡胶的硫化程度,有效地补充活性硫。所以在以 DTDDC 构建的丁腈橡胶平衡硫化体系中需要加入适当的硫磺。

2.1.2 促进剂种类及硫磺配合对丁腈橡胶硫化胶物理机械性能的影响

促进剂种类及硫磺配合对丁腈橡胶硫化胶物理

机械性能的影响见图 2。

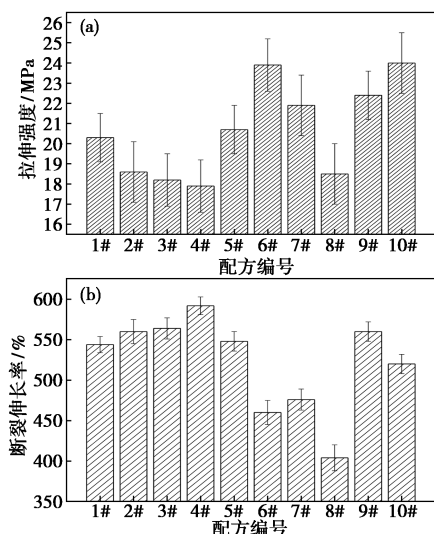


图 2 促进剂种类及硫磺配合对丁腈橡胶硫化胶拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

由图可见,添加硫磺的配合体系可以较大幅度地提高硫化胶的拉伸强度,促进剂种类对硫化胶物理机械性能的影响是比较大的。其中,10#的拉伸强度和断裂伸长率相对比较高,即 NS/DM 和硫磺的配合体系最为优异,下面以 10# 作为标准配方进行探究。

2.2 硫磺用量对 10# 硫化性能的影响

硫磺用量对 10# 硫化性能的影响见表 3。

表 3 硫磺用量对 10# 硫化性能的影响

硫磺 用量/份	性能				
	Tc10/ s	Tc90/ s	ML/ (dN·m)	MH/ (dN·m)	ΔM/ (dN·m)
0.2	70	757	2.09	13.10	11.01
0.4	72	661	2.52	15.10	12.58
0.6	63	723	2.11	17.04	14.93
0.8	72	555	2.42	17.44	15.02
1.0	85	593	1.34	17.33	15.99

贾颖华^[4]称最高转矩与最低转矩的差值可以定性分析橡胶交联密度的变化。由表 3 可见,随着硫磺用量的增加,焦烧时间变化不明显,但硫化速度有所提高,交联密度增大,这表明以 DTDC 为硫载体的平衡硫化体系中,主要是以 DTDC 释放出的活性硫起硫化作用,而硫磺释放出多硫为辅。交联结构主要是单硫键和双硫键。交联密度随着硫磺用量的增加而变大,但是过多硫磺的使用,不利于耐老化性。硫磺用量在 0.8~1 份为最佳。

2.3 硫磺用量对 10# 机械性能的影响

硫磺用量对 10# 机械性能的影响见图 3。

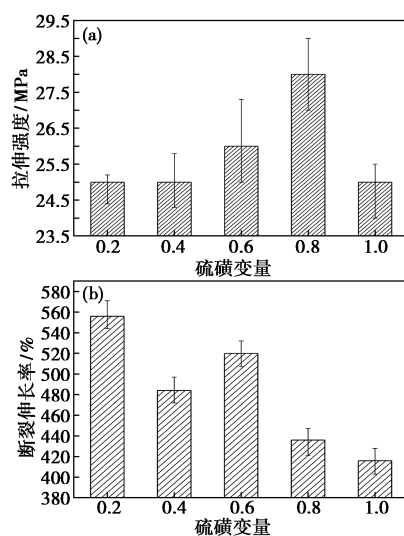


图 3 硫磺用量对 10# 拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

由图可见,硫磺用量在 0.2~0.8 份时,随着硫磺用量的增加,10# 的拉伸强度不断增大,拉伸强度最大可达到 29MPa。其后随着硫磺用量的增加,拉伸强度开始下降。主要是由于在一定范围内,硫磺的加入,使得硫化体系中硫的数量增加,使得硫化胶网络结构中,多硫键含量增多,使得硫化胶具有更好的物理机械性能,但是过多硫磺的加入,形成相当量的内硫化合物,形成连位交联和环化结构等悬挂环结构,影响了拉伸强度。所以硫磺用量以 0.8~1 份为最佳。

2.4 DTDC 用量对 10# 硫化性能的影响

DTDC 用量对 10# 硫化性能的影响见表 4。

表 4 DTDC 用量对 10# 硫化性能的影响

DTDC 用量/份	性能				
	Tc10/ s	Tc90/ s	ML/ (dN·m)	MH/ (dN·m)	ΔM/ (dN·m)
1.6	90	866	1.20	12.38	11.18
1.8	77	570	2.43	15.24	12.94
2.0	90	723	2.11	17.04	14.93
2.2	88	604	1.49	14.21	12.72
2.4	85	593	2.55	16.81	14.26

从表 4 可见,随着 DTDC 用量的增加,焦烧时间在误差范围内保持不变,硫化速度也相差不大。工艺正硫化时间出现了峰值,当 DTDC 用量为 2.0 份和 2.4 份时 ΔM 最大,体系表现出更好的交联结构。DTDC 用量为 2 份或 2.4 份的时候,硫化程度更好。

2.5 DTDC 用量对 10# 机械性能的影响

DTDC 用量对 10# 机械性能的影响见图 4。

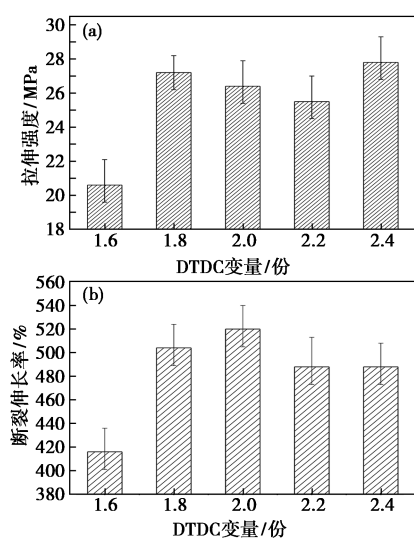


图4 DTDC用量对10#拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

由图可见,随着DTDC用量的增加,10#的物理机械性能变化不大,DTDC用量为2.4份时,拉伸强度最大可达29MPa。同时断裂伸长率也相对较高,超过500%。因此,在以硫载体DTDC构建的丁腈橡胶平衡硫化体系当中,最佳DTDC用量为2.0~2.4份。

2.6 10#与其他硫化体系的动态性能探究

为了进一步考察此配合体系动态性能的特点,探究了10#的动态性能,并与其他硫化体系进行对比,结果见图5。

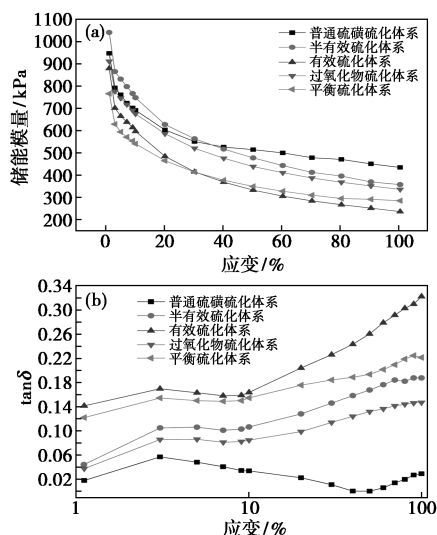


图5 10#与其他硫化体系的动态性能对比图
[(a)储能模量;(b)损耗因子]

通过低应变到高应变过程中储能模量的变化,可以判断出橡胶和填料间的相互作用。大应变下的储能模量可以判断橡胶与填料间的相互作用^[5-7]。

由图可见,随着应变的增加储能模量减小。在大应变条件下,平衡硫化体系和有效硫化体系下的软丁腈橡胶,储能模量的变化量($\Delta G'$)变化较小,丁腈橡胶硫化胶的Payne效应较小。且普通硫磺硫化体系下的丁腈橡胶硫化胶的损耗因子更小,滞后性更小,平衡硫化体系和有效硫化体系损耗因子相对较大,滞后性较大^[8-9]。

3 结论

(1)以硫化剂DTDC为主体,硫磺、硅烷偶联剂、促进剂NS和促进剂DM构成的平衡硫化体系在硫化过程中,硫化剂DTDC释放出的活性硫配合硫磺使体系形成相对比较理想的交联网络,制备的软丁腈橡胶复合材料具有高强度的特点。

(2)由静态性能分析得知,该平衡硫化体系最佳硫磺用量0.8~1份,最佳DTDC用量2.0~2.4份,软丁腈橡胶复合材料的拉伸强度最高可达到29MPa,在一定程度上可以替代硬丁腈橡胶。

(3)由动态性能分析可知,运用此种平衡硫化体系制备的软丁腈橡胶复合材料,在动态环境中应用具有较高的损耗,滞后性较大。

参考文献

- [1] 邓本诚,纪奎江.橡胶工艺原理[M].北京:化学工业出版社,1995,25-26.
- [2] 李晓强,唐斌.软丁腈与硬丁腈的性能对比分析[J].特种橡胶制品,2003,24(1):1-3.
- [3] 宋哲明,李丽贤.软丁腈橡胶替代硬丁腈橡胶的航空用混炼胶的性能研究[J].特种橡胶制品,2018,39(2):39-41.
- [4] 贾颖华.橡胶硫磺硫化交联密度表征方法研究及应用[D].北京:北京化工大学,2010.
- [5] Rattanasom N.白炭黑/炭黑复合填料对天然橡胶性能的影响[J].橡胶科技,2014,12(8):18-21.
- [6] 刘涛,陈亚薇,刘东,等.填充橡胶的Payne效应[J].特种橡胶制品,2015,36(6):78-81.
- [7] 刘大晨,梁雨,汤琦.炭黑/稻壳源白炭黑并用对天然橡胶增强作用的粒径效应[J].合成橡胶工业,2017,40(5):372-376.
- [8] Scagliusi S R, Jothiralingam R, Adam F, et al. Evaluation of 'Payne effect' in radiation-induced modification of chlorobutyl rubber[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 84: 42-46.
- [9] Wu Y, Du Mengchen, Zheng Chongna, et al. Improved dynamic properties of natural rubber filled with irradiation-modified carbon black[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, 111: 91-97.

收稿日期:2018-09-26

修稿日期:2018-11-26