

NBR / EPDM 的并用及其共硫化体系

郭建^{1,2} 魏伯荣¹ 刘生辉³

(1 西北工业大学理学院高分子研究所, 西安 710072)

(2 航天科技集团四院四十一所, 西安 710000)

(3 空军驻咸阳地区军代表室, 咸阳 712023)

文 摘 研究了 NBR / EPDM 并用胶的硫化体系中各组份对并用胶性能的影响。结果表明: DCP 对并用胶的性能影响最大, TMPMA 对于并用胶的影响主要是通过 DCP 的协同作用来体现的, TAIC 对于并用胶的影响主要在撕裂强度方面, 增加或减少 TAIC 的用量均对撕裂强度的提高有利。

关键词 丁腈橡胶, 三元乙丙橡胶, 并用, 共硫化

NBR / EPDM Blended Rubber and Cure System

Guo Jian^{1,2} Wei Borong² Liu Shenghui³

(1 Polymer Institute of Science School, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Astronautics fourth research institute, Xi'an 710000)

(3 Air Force Representative in Xianyang District, Xianyang 712023)

Abstract The effects of the components of cure system on properties of the NBR / EPDM mixture rubber were investigated. The content of DCP was the key factor influencing the overall properties of blended rubber. The effects of TMPMA on blended rubber was realized through the cooperation effect of DCP and TMPMA. TAIC affected the blended rubber mainly in tear strength aspect, the increase or reduce of TAIC amount is advantageous to the tear strength enhancement.

Key words NBR, EPDM, Blended, Components of cure

0 引言

我国的变压器密封制品主要使用的橡胶材料为丁腈橡胶 (NBR)、氯丁橡胶 (CR)。但由于 NBR 的耐臭氧能力不佳, 尤其是当橡胶在较大应力的情况下, 其臭氧龟裂较为迅速, 所以在变压器的瓷套管密封等处的使用寿命较短。NBR 与三元乙丙橡胶 (EPDM) 并用, 可以使两者取长补短, 改善丁腈橡胶的耐臭氧、耐热性能, 提高变压器密封材料的使用性能。当 NBR 与 EPDM 以 70/30 ~ 60/40 的比例并用时, 具有与氯丁橡胶相似的耐油、耐臭氧性能, 比氯丁橡胶具有更宽的使用温度范围、更好的工艺性、更低的原材料及生产成本^[1]。但是 EPDM 是高饱和橡胶, 而 NBR 是带有极性基团的不饱和橡胶, 化学结构差异较大, 二者的相容性较差。此外, 还有两者的极性差异和硫化活性的差异, 导致了硫化剂在两相中的分布不均和硫化的不同步, 这些问题造成了 NBR / EPDM 并用胶料的性能比较差,

限制了其代替氯丁橡胶的进程。

近年来的研究表明, 加入增容剂可以改善 NBR / EPDM 相容性差的问题^[2], 使用适当的过氧化物硫化体系则有助于解决两者的硫化问题^[3-4]。笔者研究发现, 由过氧化二异丙苯 (DCP) 与三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPMA) 及三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC) 构成的硫化体系具有较好的综合性能, 可以在特定的场合代替氯丁橡胶。本文研究了 NBR / EPDM 并用胶的硫化体系中各组份对并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

三元乙丙橡胶 K578, 第三单体为乙叉降冰片烯 (ENB), 质量分数为 4.5%, 荷兰 DSM 公司产品; 丁腈橡胶 Perbunan NT 3445, 德国拜尔公司产品; 填充剂高苯乙烯, 粉状 (HPS), 西安精英化工产品; 其他试剂均为市售工业品。

收稿日期: 2007 - 09 - 11; 修回日期: 2007 - 11 - 12

作者简介: 郭建, 1973 年出生, 高级工程师, 主要从事橡胶及制品的加工工艺研究

宇航材料工艺 2008 年 第 2 期

— 43 —

1.2 仪器设备

X1-250型拉伸试验机,桂林秀峰实验仪器有限公司产品;LH-II型硫化仪,上海第一橡胶机械厂产品;X(S)K-160型开放式炼胶机,南京橡胶机械厂产品;QLB-400×400型平板硫化机,西安裕华橡胶机械厂产品。

1.3 样品制备

并用胶的基本配方(质量份)为:Perbunan NT 3445胶,70份;K578胶,30份;增容剂(乙华平)8784,5份;防老剂MB,1份;硬脂酸,0.5份;石蜡,1份;炭黑N330,40份;HPS,15份;DOP,12份;TRA(中和剂,三羟甲基甲胺),0.5份;DCP、TMPIMA、TAIC均为变量。

首先将NT 3445胶与K578及增容剂(乙华平)在炼胶机上混炼均匀,再加入炭黑、防老剂及其它助剂和硫化剂。混炼胶停放后,在170、10 MPa下硫化15 min制得试片。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T528—1998测试;撕裂强度按GB/T529—92测试;邵尔A硬度按GB/T531—92测试;质量变化率按GB1690—1998测试;压缩永久变形按照GB7759—1996测试。

1.5 实验方案

为了明确DCP、TMPIMA、TAIC三者的关系,使用三变量中心复合正交旋转设计法^[4]进行实验设计,安排20个实验,实验方案见表1。

表1 三变量中心复合正交旋转设计实验计划表^[5]

Tab 1 Test plan table for three variable centers compound orthogonal revolves design

方案	X ₁ (DCP)	X ₂ (TMPIMA)	X ₃ (TAIC)
1	4	1.5	3
2	4	1.5	1
3	4	0.5	3
4	4	0.5	1
5	2	1.5	3
6	2	1.5	1
7	2	0.5	3
8	2	0.5	1
9	4.682	1	2
10	1.318	1	2
11	3	1.841	2
12	3	0.159	2
13	3	1	3.682
14	3	1	0.318
15	3	1	2
16	3	1	2
17	3	1	2
18	3	1	2
19	3	1	2
20	3	1	2

2 结果与讨论

— 44 —

2.1 数据分析及计算

按三变量中心复合正交旋转设计法进行实验,其测试结果见表2,实验结果分析见表3。

表2 实验结果

Tab 2 Experimental results

方案	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	邵氏硬度 A	压缩永久变形 /%	耐油质量变化率 /%
1	17.3	339	18.8	70	19.2	0.25
2	13.6	297	19.8	71	21.7	0.25
3	11.8	268	20.8	72	19.4	0.22
4	13.7	262	22.4	73	18.7	0.22
5	13.6	354	21.3	70	24.8	0.30
6	17.4	381	21.4	71	22.7	0.30
7	18.2	492	26.1	66	25.2	0.35
8	19.6	463	25.0	68	25.2	0.34
9	11.9	244	17.7	75	18.0	0.20
10	19.5	464	25.8	67	24.7	0.36
11	17.6	395	21.2	69	20.6	0.29
12	14.5	369	20.2	71	22.5	0.30
13	13.0	269	23.4	75	17.0	0.20
14	16.6	390	21.7	70	22.1	0.31
15	16.8	332	18.6	71	20.7	0.26
16	16.0	325	16.8	72	19.8	0.25
17	17.3	326	19.4	71	20.2	0.25
18	17.2	365	18.6	71	20.0	0.28
19	16.4	375	17.7	71	20.3	0.29
20	17.0	419	19.0	70	21.4	0.30

表3 实验结果分析¹⁾

Tab 3 Experimental results analysis

回归系数	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	压缩永久变形 /%	耐油质量变化率 /%	是否显著
b ₀	16.777	356.937	18.347	20.359	0.272	显著
b ₁	-1.844	-65.458	-1.876	-2.209	-0.045	显著
b ₂	0.279	-5.145	-0.829	-0.241	-0.003428	显著
b ₃	-0.692	-11.24	0.092	-0.606	-0.013	显著
b ₄	-0.339	-0.65	1.219	0.604	0.003321	显著
b ₅	-0.215	9.247	0.848	0.675	0.008623	显著
b ₆	-0.657	-9.31	1.502	-0.032	-0.005515	显著
b ₇	1.525	4.75	0.475	0.712	0.019	显著
b ₈	0.875	5.75	-0.45	-0.488	-0.00125	显著
b ₉	0.40	-2.50	-0.075	-0.137	-0.00125	显著

注:1) b₀~b₉为数学模型中的回归系数符号。

2.2 DCP用量对并用胶性能的影响

对比表2、表3中各数据可以看出,DCP硫化的并用胶性能好,无论是拉伸强度、撕裂强度、压缩永久

宇航材料工艺 2008年 第2期

变形均有较大的优势。其原因是过氧化物硫化体系在 NBR 与 EPDM 中的硫化活性近似,因此,两者的同步硫化性能较硫磺促进剂硫化体系(早期研究结果)要好。此外,在过氧化物硫化过程中往往需要加入助硫化剂,这些助硫化剂中有一些具有特殊的作用——可以实现 NBR 与 EPDM 的共硫化。

从表 3 可以看到,所有的性能对应的 b_i 都是最大的,而且比其他的系数都大得多,这说明 DCP 是决定并用胶性能最关键的组份。从表 3 中 b_i 的符号可以清楚地看到,DCP 用量提高,从总体上将降低并用胶料的拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度、压缩永久变形、耐油质量变化(方案 1~4 与 5~8 平均值相比)。这是因为,DCP 的加入,总体上提高了并用胶的硫化程度所致。

2.3 TMPMA 对并用胶性能的影响

TMPMA 在橡胶中的主要作用是作为助硫化剂,也叫架桥剂。在合成橡胶用过氧化物硫化时,可改善耐腐蚀性、耐老化性,提高硬度、耐热性,而且能吸收过氧化物(如 DCP 等)硫化时产生的气味。在混炼时有增塑作用,硫化后有增硬作用,可用于 NBR、EPDM、CR 等。在 NBR 与 EPDM 并用胶中,起共硫化剂的作用。

从表 3 可以看到,除了撕裂强度外,各种性能对应的 b_i 都比较大,而 b_1 反映的是 TMPMA 与 DCP 的协同作用,也就是说 TMPMA 在并用胶中的作用很大程度依赖于 DCP。从表 3 中看到各个 b_i 对应的符号都为正号,说明当 TMPMA 与 DCP 的用量同时增加或者同时减少时,这些性能对应的数值将增加;当 TMPMA 与 DCP 的用量一个增加一个减少时,这些性能对应的数值将减小。

撕裂强度对应的 b_2 值较大,说明 TMPMA 的用量对于撕裂强度的影响比较显著,从表 3 可以看到,撕裂强度对应的 b_2 为负值,即增加 TMPMA 用量,将降低并用胶的撕裂强度。

撕裂强度与压缩永久变形对应的 b_3 值较大,说明 TMPMA 的平方项对这两个性能的影响也是比较大的。

TMPMA 总体上对并用胶的强度值有提高作用,同时对扯断伸长率、撕裂强度、压缩永久变形、耐油质量变化率有降低的作用,对于撕裂强度、压缩永久变形、耐油质量变化率的影响强烈依赖于 DCP 的用量,也就是说 TMPMA 与 DCP 的协同作用十分明显。

2.4 TAIC 对并用胶性能的影响

TAIC 在特种橡胶的过氧化物硫化体系中起助硫化剂的作用^[5]。与 TMPMA 类似,可以同时硫化 NBR 与 EPDM,有利于两相的共硫化。TAIC 对并用胶性能影响主要体现在撕裂强度方面,从表 3 可以看到对应的 b_6 即平方项较大,在 9 个系数中排第二,增加或者减少 TAIC 的用量均可以提高并用胶的撕裂强度。这是因为:橡胶的撕裂强度是拉伸强度和伸长率综合的结果。增加 TAIC 用量使橡胶交联密度增加,使拉伸强度增大,使伸长率降低,拉伸强度增大的正面影响大于伸长率降低的负面影响,总之使撕裂强度提高;减少 TAIC 用量,使拉伸强度降低,使伸长率增大,伸长率增大的正面影响大于拉伸强度降低的负面影响,总之使撕裂强度提高。同时,TAIC 用量的增加可以降低耐油质量变化率、压缩永久变形。此外,当 TAIC 用量过大或者过小时,都将损害并用胶的强度。

3 结论

(1) DCP 对于并用胶的性能影响很大,是决定并用胶性能的最主要因素。

(2) TMPMA 对于并用胶的作用是通过与 DCP 的协同作用来体现的。

(3) TAIC 对于并用胶的影响主要在撕裂强度方面,增加或减少 TAIC 的用量均对撕裂强度的提高有利。

并用胶除了撕裂强度比较低外,其它性能均比较好,而且压缩永久变形要比 CR 好得多,所以 NBR/EPDM 并用胶完全可以在变压器一些密封制品中替代 CR。

参考文献

- 1 曲方奎,王硕,唐讯等. EPDM/NBR 并用胶增容体系的研究. 弹性体, 1996; 6(2): 17~21
- 2 马琳,赵崇州,王岚等. 乙丙橡胶和丁腈橡胶的并用研究. 特种橡胶制品, 2004; (2): 5~8
- 3 Lohmar J. Elektronenmikroskopische untersuchungen zur phasenmorphologie von kautschukverschnitten mit Poly-trans-octen-nylen. Kautsch Gumm i Kunstst, 1986, 39(11): 1 065~1 070
- 4 赵长令. 三变量中心复合正交旋转配方设计方法. 中国西南电线电缆通讯, 2000; (1): 21~24
- 5 张殿荣. 现代橡胶配方设计. 北京: 化学工业出版社, 2001

(编辑 吴坚)