

氧化锌和氧化镁对过氧化物硫化 氢化丁腈橡胶性能的影响

潘建茂^{1,2}, 吴贻珍², 肖建斌¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 无锡市贝尔特胶带有限公司, 江苏 无锡 214176)

摘要: 研究氧化锌和氧化镁单用及并用对过氧化物硫化氢化丁腈橡胶(HNBR)性能的影响。结果表明: 氧化锌和氧化镁均能对过氧化物硫化体系产生活化作用, 提高胶料的交联密度及耐热性, 且氧化锌活性高于氧化镁, 耐热性随其用量的增大而提高; 热重分析表明HNBR胶料热降解呈现两个阶段, 且5份氧化锌能显著提高胶料的热稳定性; 氧化锌/氧化镁并用比为7/3时胶料的耐热性最佳, 但氧化镁对胶料的耐压缩永久变形性能有不利影响。

关键词: 氧化锌; 氧化镁; 氢化丁腈橡胶; 过氧化物硫化; 耐热性

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ333.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)11-0676-04

氧化锌作为最早应用于橡胶工业的材料之一, 其担任的角色也随橡胶技术的发展而不断变化, 由最初的着色剂、补强剂发展到硫黄硫化体系中可缩短硫化时间的活性剂、氯丁橡胶及羧基类橡胶中的硫化剂、动态条件下使用的橡胶制品的导热填充剂等^[1-2], 其中作为硫黄硫化体系中的活性剂, 氧化锌仍是目前最有效的一种材料。氧化镁也可作为活性剂用于橡胶的硫黄硫化, 但因活性较低而造成胶料的物理性能较差, 因此氧化镁主要用作含卤素橡胶中的硫化剂和热稳定剂^[3]。

过氧化物硫化是过氧化物和橡胶在硫化过程中发生自由基加成反应形成键能较高的C—C键, 相比硫黄硫化具有耐热性好、压缩永久变形性能优异、不易喷霜、配合简单等优点, 近些年被广泛应用于高温条件下使用的橡胶制品中^[4]。从交联机理来讲, 过氧化物硫化体系可以不用金属氧化物活化, 但实际生产过程中人们还是经常在配方中加入5份左右的金属氧化物, 而其具体的使用效果众说纷纭。M. Pingot等^[5]研究表明, 纳米氧化锌、氧化镁、氧化钙和不饱和酸在过氧化物硫化氢化丁腈橡胶(HNBR)中可以作为一种新的助交联

剂使用, 能缩短硫化时间, 提高交联密度和物理性能, 但未提及对胶料耐热性的影响。

本工作主要以过氧化物硫化的HNBR为基体, 研究氧化锌和氧化镁单用及并用对胶料性能的影响, 为更好地了解金属氧化物在过氧化物硫化体系中的应用效果提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号35256, 丙烯腈质量分数为0.34, 吸碘值为 $280 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为60, 上海赞南科技有限公司产品; 间接法氧化锌(210)质量分数为0.997, 美锌(常熟)公司产品, 昆山海丽化学有限公司提供; 活性氧化镁(MgO-150), 吸碘值为 $150 \sim 180 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 山西运城运盛化工有限公司产品; 半补强炭黑N774, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100, 炭黑N774 55, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1, 防老剂MB 1, 增塑剂TP-95 10, 交联剂BIPB 3.5, 助交联剂TAIC 2, 氧化锌/氧化镁 变量。

1.3 试验设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机和400×400平板硫化机, 无锡第一橡胶机械有限公司产品;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175273)

作者简介: 潘建茂(1987—), 男, 山东临沂人, 无锡市贝尔特胶带有限公司工程师, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事汽车传动带产品开发工作。

MZ1000型无转子硫化仪、MZ5000D型电子材料试验机、401B-A型老化试验箱、辊筒式磨耗机和MZ-4065型橡胶回弹仪,江苏明珠试验机械有限公司产品;TG209F1型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

混炼胶:HNBR薄通塑炼10遍,包辊后加入氧化锌/氧化镁、硬脂酸及防老剂,混入均匀后加入炭黑和油,最后加入交联剂BIPB和助交联剂TAIC,翻炼均匀,打三角包薄通5次,下片停放过夜。

硫化胶:制备前混炼胶返炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为170 °C/20 MPa×20 min。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试条件为170 °C×20 min;拉伸性能按GB/T 528—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试,Ⅱ型试样;撕裂强度按GB/T 529—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤

形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样;压缩永久变形按GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定第1部分:在常温及高温条件下》进行测试,B型试样,测试条件为150 °C×24 h,压缩率为25%;热空气老化性能按GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试,测试条件为150 °C×72 h;回弹值按GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试;DIN磨耗量按GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》进行测试;TG分析测试温度范围为100~800 °C,升温速率为10 °C·min⁻¹,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌或氧化镁对胶料性能的影响

氧化锌或氧化镁对胶料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,与空白试样相比,加入氧化锌或氧化镁的胶料的 M_L 都有所增大,且氧化锌胶

表1 氧化锌或氧化镁对胶料硫化特性的影响

项 目	空白	氧化锌用量/份				氧化镁用量/份			
		3	5	7	10	3	5	7	10
$M_L/(N \cdot m)$	2.10	2.46	2.40	2.42	2.34	2.18	2.17	2.19	2.18
$M_H/(N \cdot m)$	3.62	4.44	4.43	4.47	4.36	4.02	4.03	4.11	4.13
$M_H - M_L/(N \cdot m)$	1.52	1.98	2.03	2.05	2.02	1.84	1.86	1.92	1.95
t_{10}/min	1.53	1.22	1.13	1.08	1.07	1.50	1.48	1.32	1.30
t_{90}/min	9.32	9.07	9.47	8.35	9.40	9.07	10.01	9.47	9.56

料的 M_L 较高,这是由于氧化锌的比表面积较大且有较强的界面效应,在橡胶基体中不易分散,易凝聚、结团,从而引起胶料的 M_L 增大,流动性变差。金属氧化物的加入还使胶料的 $M_H - M_L$ 增大,这说明金属氧化物能促进交联,提高硫化程度,同时还能缩短 t_{10} ,但对 t_{90} 影响不大。另外,在相同用量下氧化锌胶料的 $M_H - M_L$ 较氧化镁胶料高,这说明在过氧化物硫化体系中氧化锌对硫化的活化作用比氧化镁更大。

氧化锌或氧化镁对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着氧化锌和氧化镁用量的增大,硫化胶的拉伸强度先增大后减小,100%定伸应力总体呈上升趋势,而拉断伸长率和撕裂强度

呈下降趋势,且在相同用量下氧化锌胶料的定伸应力比氧化镁胶料高,这与硫化特性中的 $M_H - M_L$ 变化趋势一致,但当氧化锌用量为10份时硫化胶的100%定伸应力呈下降趋势,这可能是由于氧化锌分散不良导致。综上所述,金属氧化物的加入能提高过氧化物硫化体系下HNBR胶料的交联密度,在相同用量下含氧化锌胶料的交联程度比氧化镁胶料高,但当氧化锌用量为10份时可能出现分散不良,从而引起定伸应力下降。从表2还可以看出,金属氧化物的加入能提高硬度,但随其用量变化不大,对回弹值的影响不显著,其中氧化锌用量对DIN磨耗量的影响不明显,氧化镁硫化胶的磨耗量随其用量增大而呈增大趋势,但总体磨耗量仍处于较低水平,这也充分显示了HNBR胶料具有

表2 氧化锌或氧化镁对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	氧化锌用量/份				氧化镁用量/份			
		3	5	7	10	3	5	7	10
邵尔A型硬度/度	66	69	69	69	70	69	69	70	71
100%定伸应力/MPa	2.2	3.3	3.9	4.1	3.8	2.8	3.1	3.2	3.7
拉伸强度/MPa	21.4	23.6	24.7	24.2	23.1	21.6	22.3	21.6	20.6
拉断伸长率/%	511	352	335	317	320	450	415	399	332
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	46	43	42	42	51	49	45	44
回弹值/%	39	38	39	38	39	40	41	40	41
DIN磨耗量/mm ³	48	50	50	47	53	56	59	62	69

优异的耐磨性能。

氧化锌和氧化镁对硫化胶耐热空气老化性能和压缩永久变形的影响如表3所示。

从表3可以看出,HNBR老化属于链交联类型,表现在老化后拉断伸长率下降,硬度和拉伸强度增大。这说明在老化过程中交联反应继续进行,使交联密度增大,且所有胶料的拉伸强度在老化后都有所增大,说明HNBR具有优异的耐高温拉伸性能。另外,氧化锌和氧化镁的加入能显著改善耐热后拉断伸长率变化率,且随其用量增大,胶料

的拉断伸长率变化率减小,表现出优异的耐高温性能,这可能是由于金属氧化物本身就属于热稳定性非常好的物质且能提高胶料的交联密度,进一步阻碍氧气对分子链的攻击,使胶料的耐高温性能得到改善。同时,加入氧化锌能显著降低胶料的压缩永久变形,但随其用量变化不大;氧化镁对压缩永久变形的影响不是很显著。因此在过氧化物硫化体系中加入适量的金属氧化物有助于提高胶料的耐热性。

当氧化锌用量为5份时,HNBR胶料的TG-

表3 氧化锌和氧化镁对硫化胶耐热空气老化性能和压缩永久变形的影响

项 目	空白	氧化锌用量/份				氧化镁用量/份			
		3	5	7	10	3	5	7	10
邵尔A型硬度变化/度	+13	+11	+12	+12	+11	+10	+11	+10	+10
拉伸强度变化率/%	+3	+12	+9	+12	+17	+18	+16	+9	+18
拉断伸长率变化率/%	-51	-25	-25	-14	-8	-16	-18	-17	-11
压缩永久变形/%	27.6	13.4	12.7	11.8	12.6	23.6	26.4	24.3	23.3

DTG曲线如图1所示。

从图1可以看出,胶料的热分解出现了很明显的两个阶段,这主要是由于HNBR分子链的两个不同基团分解温度不同造成的。第1阶段主要为丁

二烯中双键热裂解造成,第2阶段为丙烯腈链段在加热过程中环化生成螯合物,而该化合物要在很高的温度下才能裂解^[6],因此会出现两个明显的热裂解阶段,胶料的最大分解温度出现在468.49℃,表现出较高的热稳定性,与其他文献数据^[7]较接近。

氧化锌和氧化镁对胶料热性能的影响如表4所示。可以看出,胶料的初始热分解温度(质量损失率为5%)和最大分解速率温度的变化趋势基本一致,金属氧化物的加入能降低胶料的最大质

表4 氧化锌或氧化镁对胶料热性能的影响

项 目	空白	氧化锌用量/份		氧化镁用量/份	
		5	10	5	10
初始热分解温度/℃	278.25	293.50	287.02	276.39	280.53
最大分解速率温度/℃	463.89	468.49	463.13	461.60	466.19
最大质量损失率/%	66.16	62.47	61.47	64.16	62.54

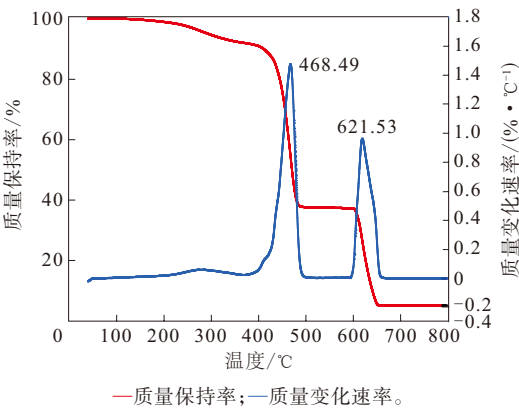


图1 HNBR胶料的TG-DTG曲线

量损失率,其中5份氧化锌胶料的初始热分解温度较空白胶料提高了近15℃,说明5份氧化锌能明显提高胶料的热稳定性,但当氧化锌用量为10份时,初始热分解温度出现下降。这可能是因为:(1)氧化锌的不良分散;(2)过多的氧化锌在过氧化物硫化体系中产生了不利于热稳定性的交联键。其具体原因还有待进一步研究。5份氧化镁胶料的初始热分解温度较空白胶料有所降低,只有当氧化镁用量为10份时才能提高胶料的热分解温度。李秀贞^[8]曾利用TG分析来表征硅橡胶的耐热性,结果表明硅橡胶的耐热空气老化性能与在氧气氛围下的热分解温度的变化趋势较一致,而在本试验中两者并未形成一定的对应关系,反而是最大质量损失率与热空气老化性能的变化趋势较为一致,这可能是由于不同胶种的热分解机理差异和TG分析条件不同(如气体氛围)导致,因此如果采用TG分析来评估胶料的耐热空气老化性能,则应将实际配方和测试条件进行综合考虑。

2.2 氧化锌/氧化镁并用对胶料耐热空气老化性能和压缩永久变形的影响

氧化锌/氧化镁并用对胶料耐热空气老化性能和压缩永久变形的影响如表5所示。

表5 氧化锌/氧化镁并用对胶料耐热空气老化性能和压缩永久变形的影响

项 目	氧化锌/氧化镁并用比				
	10/0	7/3	5/5	3/7	0/10
邵尔A型硬度变化/度	+11	+10	+10	+10	+10
拉伸强度变化率/%	+17	+16	+12	+13	+18
拉伸伸长率变化率/%	-8	-6	-8	-10	-11
压缩永久变形/%	12.6	24.2	23.7	23.1	23.3

从表5可以看出,当氧化锌/氧化镁并用比为7/3时对胶料的热空气老化性能产生了协同效应,胶料的耐热性最好,同时氧化镁的加入对胶料的耐压缩永久变形性能有不利影响。

3 结论

(1)在HNBR过氧化物硫化体系中加入氧化锌

或氧化镁能对胶料产生活化作用,提高胶料的交联程度,且氧化锌活性高于氧化镁,并随其用量的增大,胶料的交联程度呈上升趋势,但当氧化锌用量为10份时,可能由于分散不良而导致定伸应力下降,但胶料的流动性变差,对回弹值和耐磨性影响不大。

(2)单用氧化锌或氧化镁能显著提高过氧化物硫化HNBR胶料的耐热空气老化性能,并随其用量的增大,耐热性提高,同时氧化锌的加入能提高胶料的耐压缩永久变形性能,而氧化镁对其影响不大。

(3)HNBR胶料的热分解呈两个阶段,金属氧化物的加入能降低最大质量损失率,5份氧化锌能显著提高胶料的热稳定性。

(4)当氧化锌/氧化镁并用比为7/3时,胶料的耐热性最好,但氧化镁对胶料的耐压缩永久变形性能有不利影响。

参考文献:

- [1] Depew H A. Zinc Oxide in Rubber[J]. Ind. Eng. Chem., 1933, 25 (4): 370-374.
- [2] Wang Z, Lu Y, Liu J, et al. Preparation of Nano-Zinc Oxide/EPDM Composites with Both Good Thermal Conductivity and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119 (2): 1144-1155.
- [3] 许建雄. 氧化镁质量对橡胶型氯化聚乙烯性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25 (5): 25-26.
- [4] 杨雪梅, 陈福林, 刘晓喧, 等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶中的应用的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (3): 79-84.
- [5] Pingot M, Pingot T, Zaborski M. Nanostructured Metal Oxide and Unsaturated Acid as a New Co-Agent in Peroxide Cross-Linking of Hydrogenated Butadiene-Acrylonitrile Rubber[J]. Progress in Colloid & Polymer Science, 2011 (2): 147-149.
- [6] 汤国魁. 热重-微商热重法鉴定橡胶胶种[J]. 合成橡胶工业, 1982, 5 (5): 289-291.
- [7] 董慧民, 李敏婷, 刘晓丹, 等. 活性氧化锌填充氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34 (3): 198-201.
- [8] 李秀贞. 热重分析表征硅橡胶的耐热性[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16 (2): 49-51.

收稿日期: 2016-05-16

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告