

文章编号:1674-2869(2018)03-0292-04

HNBR 同步带拉伸强度和黏合性能的研究

严光旺,汪艳*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:氢化丁腈橡胶(HNBR)同步带由 HNBR、玻璃纤维绳和尼龙布组成,同步带作为一个整体对橡胶和玻璃纤维绳之间的黏合性能有较高的要求。实验研究了硫化剂、白炭黑以及黏合树脂 1756HS,黏合树脂 RC 和二甲基丙烯酸锌(ZDMA)不同对比对 HNBR 物理机械性能和黏合性能的影响。实验结果表明采用硫磺与过氧化二异丙苯(DCP)并用硫化体系比单用 DCP 的胶料具有更高的拉伸强度和黏合力;随白炭黑用量增加,胶料的黏合力增加,拉伸强度下降。正交实验结果表明,ZDMA 对 HNBR 胶料的黏合性能影响最大,黏合树脂 RC 次之,黏合树脂 1756HS 对黏合性能影响较小;对 HNBR 胶料的拉伸强度的影响由大到小依次为 ZDMA、1756HS、RC;最佳组合为 11 phr ZDMA,5 phr RC,3 phr 1756HS。

关键词:同步带;氢化丁腈橡胶;拉伸强度;黏合性能;黏合树脂

中图分类号:TQ333.99 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.012

Tensile Strength and Adhesive Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber Synchronous Belt

YAN Guangwang, WANG Yan*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The hydrogenated nitrile rubber (HNBR) synchronous belt is made up of rubber, fiber rope and nylon wrapping fabric, having a high requirement for the adhesion between the rubber and fiber rope. In the present paper, effects of the ratio of curing agent, carbon-white, adhesive resin 1756HS, adhesive resin RC and zinc dimethyl acrylic (ZDMA) on the adhesive performance and mechanical properties of HNBR were studied. The results showed that the tensile strength and adhesive strength of compound vulcanized by sulfur and dicumyl peroxide (DCP) together were higher than those of compound vulcanized by DCP only. The adhesive strength of the compound increased with increasing the amount of carbon-white, while the tensile strength decreased. The orthogonal experiments further showed that ZDMA had the greatest impact on the adhesive properties of HNBR among the three binder resins, resin RC followed, and the effect of adhesive resin 1756HS is small. The influences of the three binder resins on tensile strength of HNBR is ZDMA>1756HS>RC. The optimum ratio is 11 phr (parts per hundred of rubber) ZDMA, 5 phr RC, and 3 phr 1756HS.

Keywords: synchronous belt; hydrogenated nitrile rubber tensile strength; bonding properties; adhesive resin

氢化丁腈橡胶(hydrogenated nitrile rubber, HNBR)是由丁腈橡胶(nitrile rubber, NBR)上不饱和双键氢化成饱和键而制成的主链高度饱和的合成橡胶^[1-3]。HNBR 具有优良的耐高温(175℃)和

耐低温(-40℃)性能,具有优异的物理机械性能和高弹性、耐臭氧、耐曲挠龟裂、耐油、耐磨性能,并具有类似 NBR 的良好加工工艺性能,易混炼、存放稳定性好、操作安全,主要用于汽车、石油、航空

收稿日期:2017-08-04

作者简介:严光旺,硕士研究生。E-mail:1216866179@qq.com

*通讯作者:汪艳,博士,教授。E-mail:wangyan.wict@163.com

引文格式:严光旺,汪艳. HNBR 同步带拉伸强度和黏合性能的研究[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(3):292-295.

航天等领域,如用做汽车油封、燃油系统部件、汽车传动带、钻井保持箱和泥浆用活塞、印刷和纺织用胶辊、航天航空用密封件、减震材料等^[4-6]。目前,世界上几乎所有的汽车生产厂家都在通过采用HNBR同步带替换氯丁橡胶同步带来提高汽车的性能。同步带由强力层、背带、背齿和包布层组成,这就对其之间的黏和性能有较高的要求,以达到形成一个具有优异物理性能的整体^[7-8]。本文采用正交试验^[9-10]研究橡胶黏合剂1756HS(主要成分为马来酸酐化聚丁二烯),橡胶黏合剂RC(RC属间、甲、白黏合剂系列)和二甲基丙烯酸锌(zinc dimethacrylate,ZDMA)不同配比HNBR同步带胶料的物理机械性能及HNBR与经过浸置处理的玻璃纤维线绳的黏合性,在保证HNBR同步带具有一定的物理性能下确定各组分最佳用量^[11-15]。

1 实验部分

1.1 原料及配方

HNBR(德国朗盛集团),牌号3446;过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide,DCP)(国药集团化学试剂有限公司);三烯丙基异氰尿酸酯(triallyl isocyanurate,TAIC)(湖南民合化工有限公司);黏合剂1756HS(广州市晴盛橡胶科技有限公司);黏合剂RC(广州市永保化工有限公司);ZDMA(金锦乐化学有限公司);玻璃纤维线绳(日本Porcher公司);其他原材料和助剂均为橡胶工业常用品。

基本配方(单位:质量份):HNBR,100;氧化锌(ZnO),5.0;炭黑N33040;防老剂4010NA,1.5;硬脂酸(stearic acid,SA),1;DCP,5;硫磺(S),1;邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate,DOP),3;促进剂DM,1.5;TAIC,1;白炭黑,10;黏合剂1756HS、黏合剂RC和ZDMA为变量。

1.2 设备与仪器

SK160B双滚筒炼胶机(上海拓林橡胶机械厂);C2000E无转子橡胶硫化仪(北京市友深电子仪器厂);XLB-D压力成型机(浙江湖州东方机械有限公司);TY-4025冲片机(江都市天惠试验机械有限公司);LX-A橡胶硬度计(上海伦捷机电仪表有限公司);TCS-2000电脑系统拉力试验机。

1.3 试样制备

先将HNBR塑炼至橡胶能够包辊(辊间距为1 mm~2 mm),接着加入ZnO、SA、防老剂、白炭黑、ZDMA、促进剂DM进行混炼,待混炼均匀后加入炭黑、DOP、TAIC进行二次混炼,二次混炼均匀后加入黏合树脂混炼。混炼均匀后进行翻炼,左右各5到10次。最后加入DCP和硫磺,薄通让胶料混合均匀,将辊距调为3 mm下片得到混炼胶。混炼胶放置1 d后进行硫化曲线测试,将混炼胶模压硫化制样。硫化胶试样放置1 d后进行性能测试。

1.4 性能测试

按照IOS4647—1982的国际标准(H抽出法)测试橡胶与玻璃纤维线绳之间的黏合力。将单根玻璃纤维线绳拉直状态下与混炼胶一起放入模具中于160 ℃加压硫化30 min,使其黏合在一起形成硫化胶块。然后用拉力试验机测试,测定把每厘米的单根玻璃纤维线绳从硫化胶块中完全抽出时最大力的大小来表征橡胶和玻璃纤维线绳之间的黏合性能。

测定混炼胶在160 ℃下的硫化曲线,将混炼胶于模具中160 ℃加压硫化得到硫化胶,在冲片机下制成标准的哑铃状样条。按照GB/T528—2009和GB/T3686—1998测试硫化胶样条的拉伸强度、拉断伸长率、永久形变率等物理机械性能。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂体系对HNBR胶料性能的影响

DCP单用和DCP与S并用对HNBR胶料性能的影响如表1所示。

从表1中可以看出DCP和S并用时最大转矩和最小转矩的差值(M_H-M_L)比单独使用DCP时的大,说明DCP和S并用的硫化体系可以提高HNBR的交联密度。这是因为HNBR中有部分双键存在,S能使双键形成交联。从表1看出,S的加入相较于单独使用DCP可以有效地提高HNBR的拉伸性能和黏合力,而且邵氏硬度的值几乎不变,但拉伸永久形变率有增大的趋势。

综上所述,DCP和S并用的硫化体系能够提升HNBR物理性能,黏合性能也有增强,故后续实验配方设计采用DCP和S并用。

表1 硫化体系对HNBR胶料性能的影响

Tab. 1 Effects of vulcanization system on performance of HNBR compounds

硫化剂	$M_H-M_L/(N\cdot m)$	正硫化时间 t_{90}/s	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	邵氏硬度/HA	永久形变率/%	抽拔力/N
DCP	1.855	1 038	16.2	310.4	71	1.80	90.6
DCP和S	1.955	985	26.3	432.1	71	3.72	132.4

2.2 白炭黑用量对 HNBR 胶料性能的影响

图 1 是白炭黑用量对 HNBR 胶料拉伸强度及 HNBR 胶料和玻璃纤维线绳之间黏合力的影响。从图 1 中可以看出随着白炭黑用量的增加 HNBR 胶料的拉伸强度下降,且下降趋势逐渐变缓,10 phr 白炭黑用量和 12 phr 时的变化已不大。随着白炭黑用量的增加 HNBR 胶料和玻璃纤维线绳黏合力增大,增大幅度先快后慢,10 phr 和 12 phr 白炭黑的用量对黏合力影响不大。

图 1 表明增加白炭黑会提升黏合性能但会降低拉伸强度,由于后续试验会加入黏合剂及能提高黏合能力的 ZDMA,这些试剂会在提高橡胶的黏合性能的同时降低其拉伸性能。综合考虑该试验选定白炭黑份数为 10 phr。

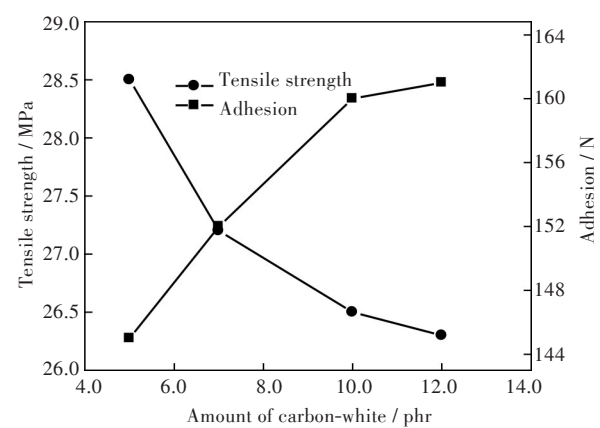


图 1 白炭黑用量对 HNBR 拉伸强度及 HNBR 胶料与玻璃纤维线绳之间黏合力的影响

Fig. 1 Effects of carbon-white amount on tensile strength HNBR and adhesion of HNBR and fiber rope

2.3 黏合剂 RC、黏合剂 1756HS 及 ZDMA 的用量对 HNBR 胶料性能的影响

试验中的变量为 ZDMA 用量、RC 用量和 1756HS 用量,采用正交试验,试验的因子和水平如表 2 所示。采用 $L_9(3^4)$ 正交设计,试验安排和结果如表 3 所示,数据计算如表 4 所示。表 3 的第 4 列和表 4 的第 13~16 行为空白列(行),用于正交试验的辅助计算和结果分析。

表 2 试验的因素和水平
Tab. 2 Factors and levels of tests

水平	因素		
	ZDMA 用量 / phr	RC 用量 / phr	1756HS 用量 / phr
1	7	3	3
2	10	5	5
3	12	7	7

表 3 试验设计和试验结果
Tab. 3 Test design and results of tests

因素				拉伸强度 / MPa	拉伸永久形变率 / %	黏合力 / N
ZDMA 用量水平	RC 用量水平	1756HS 用量水平	空白			
1	1	1	1	26.6	7.44	270
1	2	2	2	25.7	7.84	279
1	3	3	3	23.9	7.92	283
2	1	2	3	24.7	9.76	271
2	2	3	1	23.3	10.04	289
2	3	1	2	23.6	10.60	293
3	1	3	2	22.7	10.16	313
3	2	1	3	24.3	10.28	318
3	3	2	1	23.1	10.88	349

表 4 正交实验数据计算
Tab. 4 Data calculation of orthogonal experiment results

K	拉伸强度 / MPa	拉伸永久形变率 / %	黏合力 / N
K1(ZDMA)	25.4	7.73	277
K2(ZDMA)	23.9	10.27	284
K3(ZDMA)	23.4	10.44	327
$K_{\max}-K_{\min}$	2	2.71	50
K1(RC)	24.7	9.12	285
K2(RC)	24.4	9.39	295
K3(RC)	23.5	9.80	308
$K_{\max}-K_{\min}$	1.2	0.68	23
K1(1756HS)	24.8	9.44	294
K2(1756HS)	24.5	9.49	300
K3(1756HS)	24.3	9.51	295
$K_{\max}-K_{\min}$	1.5	0.07	6
K1(空白)	24.3	9.57	303
K2(空白)	24	9.53	295
K3(空白)	24.3	9.32	291
$K_{\max}-K_{\min}$	0.3	0.25	12

从表 4 中可以看出 ZDMA、1756HS、黏合剂 RC 对 HNBR 拉伸强度均有较大影响:ZDMA 影响最大,1756HS 次之,黏合剂 RC 影响最小。而且三变量均在 1 水平时拉伸强度最大,说明增加 ZDMA、1756HS 和黏合剂 RC 的份数反而会降低 HNBR 胶料的拉伸强度。

HNBR 的拉伸永久形变率是 ZDMA、黏合剂 RC 和 1756HS 均在 1 水平时最小:ZDMA 对其影响最大,黏合剂 RC 其次,1756HS 对拉伸永久形变率

几乎没有影响。加入 ZDMA、黏合剂 RC 和 1756HS,虽然可以改善胶料的黏合性能但同时也会破坏橡胶的结构导致橡胶的回弹性变差。

计算 3 个变量对 HNBR 黏合性能的极差 $G=K/K_{\text{空}}$ 有 $G(\text{ZDMA})=4.2$, $G(\text{RC})=1.9$, $G(1756\text{HS})=0.5$, 计算结果表明 ZDMA 和黏合剂 RC 能有效地提高 HNBR 胶料与玻璃纤维线绳之间的黏合力,ZDMA 的影响因素最大,而黏合剂 1756HS 的用量对其影响不大。对表 4 中 K 值比较可以看出对于黏合力,ZDMA 3 水平因素、黏合剂 RC 3 水平因素、1756HS 2 水平因素时性能最好。

经数据计算和试验验证确定 11 phr ZDMA, 5 phr RC, 3 phr 1756HS 时能够满足 HNBR 同步带对胶料的物理机械性能和黏合性的要求。

3 结 语

1)DCP 和 S 并用的硫化体系可以有效地提高 HNBR 胶料的拉伸性能和黏合性能。

2)白炭黑的用量在一定范围内能够明显地提高 HNBR 与玻璃纤维线绳之间的黏合力,但随着用量的增加黏合力增加幅度变小,且降低 HNBR 胶料的拉伸性能。

3)1756HS 的用量对 HNBR 胶料与玻璃纤维线绳之间的黏合力影响不大。ZDMA 和黏合剂 RC 能够有效地提高 HNBR 胶料与玻璃纤维线绳之间的黏合力。

4)ZDMA、1756HS 和黏合剂 RC 对 HNBR 胶料拉伸强度有较大影响。

参考文献:

[1] THORMER J, MIRZA J, SZENTIVANYI O, et al. Crosslinking system effect on processing behavior and performance profile of HNBR [J]. Rubber World, 1989,201(2):25.

[2] 禹权,黄承业,叶素娟. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J].

特种橡胶制品,2006,27(2):56-62.

[3] SAMUI A B, DALVI V G, CHANDRASEKHAR L, et al. Interpenetrating polymer networks based on nitrile rubber and metalmethacrylates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5):2542-2548.

[4] 姜晓青. 朗盛氢化丁腈橡胶在密封垫片中的应用[J]. 橡胶科技市场,2011,9(5):46.

[5] 谢忠麟. 氢化丁腈橡胶的特殊品种及应用[J]. 橡胶科技,2008,6(15):11-14.

[6] BHATTACHARJEE S, BHOWMICK A K, AVASTHI B N. High pressure hydrogenation of nitrile rubber: thermodynamics and kinetics [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991, 30(6):1086-1092.

[7] 张敦. 橡胶同步带的研制[J]. 橡胶工业,2002,49(1):37-39.

[8] 吴贻珍. HNBR 及其在汽车传动带中的应用[J]. 橡胶工业,2002,49(4):215-221.

[9] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理,2010,7(9):52-55.

[10] 王贝贝,肖建斌. 用正交试验法研究丁腈橡胶的吸水膨胀性能[J]. 橡塑技术与装备,2011,33(8):6-9.

[11] LU Y L, LIU L, YANG C, et al. The morphology of zinc dimethacrylate reinforced elastomers investigated by SEM and TEM [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(3):577-588.

[12] 王聿衡,彭宗林,张勇,等. 原位生成 ZDMA 补强 HNBR 性能的研究[J]. 橡胶工业,2006,53(1):10-15.

[13] 王增林,李再峰,孙宝全,等. 甲基丙烯酸锌/炭黑增强氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2011,34(3):218-222.

[14] 刘大伟. 橡胶增强用玻璃纤维浸润剂偶联剂讨论[J]. 玻璃纤维,2017,45(2):14-16.

[15] 董文武,朱黎澜,谢上盛. 橡胶粘合增强剂硼酰化钴硼含量的测定机器对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技,2016,13(9):14-16.

本文编辑:苗 变