

<http://pmse.scu.edu.cn>

甲基丙烯酸锌补强氢化丁腈橡胶的反应活化能及硫化温度对氢化丁腈橡胶性能的影响

郑方远¹, 王雷雷¹, 卢雪², 赵菲²

(1. 中石化(北京)化工研究院有限公司燕山分公司 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500;

2. 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)

摘要:采用差示扫描量热(DSC)分析了在过氧化物1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIBP)作用下,甲基丙烯酸锌(ZDMA)自聚、氢化丁腈橡胶(HNBR)硫化及ZDMA补强HNBR时各组分的反应活化能及硫化温度对HNBR性能的影响。结果表明,单用体系中,HNBR的硫化反应活化能高于ZDMA的自聚活化能。而在ZDMA/HNBR体系中,由于ZDMA对HNBR硫化的助交联作用,其自聚反应的活化能升高,HNBR硫化反应及ZDMA与HNBR间的离子交联反应的活化能降低。这意味着ZDMA补强HNBR时,硫化温度升高将更有利于ZDMA的自聚补强,但会使HNBR的硫化及ZDMA与HNBR间的交联反应程度降低。不同硫化温度得到的HNBR硫化胶的交联密度和物理力学性能验证了这一结果:硫化温度升高,HNBR的交联密度降低,HNBR的硬度和定伸应力降低,而补强PZDMA形成的数量增多,使HNBR的拉伸和撕裂强度升高。

关键词:氢化丁腈橡胶;甲基丙烯酸锌;补强;活化能

中图分类号:TQ333.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2024)12-0078-07

氢化丁腈橡胶(HNBR)为无规共聚物,本身不具备自补强性,需要补强以提高其强度、耐磨等性能以满足工程应用需要。炭黑和白炭黑是HNBR常用的补强剂,但在某些要求高强度、高模量的场合,过高的炭黑和白炭黑填充量会使硫化胶的弹性和拉伸伸长率降低,且会导致混炼胶的门尼黏度升高,加工流动性变差^[1-4]。不饱和羧酸盐如甲基丙烯酸锌(ZDMA)是一种新型的反应型橡胶补强剂,较少的填充量就可以使硫化胶达到较高的强度,且硫化胶的高温力学强度保持率较高^[5-9]。ZDMA补强HNBR时,过氧化物在硫化橡胶基体HNBR的同时,会使ZDMA发生原位聚合形成交联的聚甲基丙烯酸锌(PZDMA)纳米粒子,起到类似于炭黑的补强作用,且能在PZDMA粒子和橡胶间产生离子交联,强化补强粒子与橡胶间的相互作用,使硫化胶的强度和韧

性同时得到较大程度的提高,这是传统的补强剂难以比拟的。众多研究者对不饱和羧酸盐补强产生了浓厚的兴趣,他们研究了不饱和羧酸盐补强不同橡胶如三元乙丙橡胶(EPDM)、天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)、HNBR、聚烯烃弹性体(POE)时盐的种类和用量、硫化配合、混炼工艺如直接混炼法、原位生成法、硫化温度、硫化时间等因素对不饱和羧酸盐/橡胶复合材料微观结构与性能的影响^[10-14]。这些研究对于探清ZDMA的补强机理,实现复合材料的高性能化有重要的意义。但这些研究都没有从反应动力学角度阐明ZDMA补强的HNBR硫化过程中各组分与过氧化物的反应活性。而了解各组分硫化过程中的反应活化能对调控硫化胶中ZDMA的自聚程度和HNBR的硫化程度,即补强剂PZDMA的数量和HNBR交联网络的致密程度,进而实现复合材料

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0242

收稿日期:2023-12-13

通讯联系人:赵菲,主要从事橡胶配方设计、改性与成型加工的教学与研究,E-mail: zhaofeifei100@163.com

的性能调控具有重要意义。本文采用差示扫描量热法(DSC)研究了ZDMA补强HNBR时各组分的反应活化能,旨在通过硫化温度实现对复合材料微观结构和性能调控,以期对不饱和羧酸盐补强橡胶的研究提供有意义的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

HNBR:牌号 Therban 3446(丙烯腈含量34%、氢化度94%),阿朗新科产品;过氧化物硫化剂1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIBP)、助硫化剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC):荷兰阿克苏诺贝尔公司;其它助剂:市售工业品。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热仪:204F1,德国耐驰仪器有限公司;密炼机:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;双辊筒开炼机:BL-6175-AL,宝轮精密检测仪器有限公司;平板硫化机:XLB-D500×500,浙江湖州东方机械有限公司;无转子硫化仪:MDR2000,美国Alpha公司;万能电子拉力试验机:Z005,德国Zwick公司。

1.3 试样制备

基本配方为HNBR 100 phr, ZDMA 20 phr, BIBP 2 phr, TAIC 1 phr。

ZDMA与BIBP和TAIC采用研钵研磨混合均匀。HNBR与BIBP/TAIC及HNBR, ZDMA与BIBP/TAIC的混合均采用密炼机进行。密炼初始温度为70℃,转速为40 r/min。

1.3.1 HNBR与BIBP/TAIC混炼:先加入HNBR塑炼2 min,然后加入BIBP,TAIC混炼5 min排胶。

1.3.2 HNBR, ZDMA与BIBP/TAIC的混炼:先加入HNBR塑炼2 min,然后加入ZDMA,混炼4 min后加入BIBP和TAIC,再混炼5 min后排胶。排出的胶料均在开炼机上于50℃下片。混炼后室温停放至少8 h后,在平板硫化机上进行硫化(硫化温度分别为155℃,165℃和175℃,硫化时间为 t_{95}),硫化试样室温停放24 h后进行性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 DSC分析:氮气氛围,流速为30~40 mL/min;温度范围为室温至250℃;升温速率(β)分别为5℃/

min,10℃/min,15℃/min和20℃/min。

1.4.2 硫化特性测试:按照国标GB/T16584-1996在无转子硫化仪上进行。

1.4.3 拉伸性能测试:按照国标GB/T528-2009采用II型试样,拉伸速度为500 mm/min。

1.4.4 撕裂强度测试:按照国标GB/T529-2008采用直角形试样,拉伸速度为500 mm/min。

1.4.5 交联密度测试:采用平衡溶胀法表征硫化胶的交联密度。

称取一定质量的硫化胶 m_0 ,使用甲苯溶胀72 h使其达到溶胀平衡,取出后擦干称量,记为 m_1 。60℃真空烘箱干燥至恒量,记为 m_2 。将干燥后的样品放入5%的氯乙酸-甲苯溶液中浸泡72 h,以破坏样品中的离子键,干燥恒量后称量记为 m_3 。将上述恒量后的样品在1:1的甲苯与乙醇溶液中浸泡48 h,再使用纯甲苯将样品浸泡48 h至溶胀平衡,取出后迅速擦干称量,记为 m_4 ,使用60℃的真空烘箱干燥至恒量,记为 m_5 。使用式(1),代入 m_0, m_1 和 m_2 计算出总的交联密度(V_r);使用式(2),代入 m_3, m_4 和 m_5 ,计算共价键交联密度(V_{rc})。

$$V_r = \frac{m_0 \times \varphi \times \rho_r^{-1}}{m_0 \times \varphi \times \rho_r^{-1} + (m_1 - m_2) \times \rho_s^{-1}} \quad (1)$$

$$V_{rc} = \frac{m_3 \times \varphi \times \rho_r^{-1}}{m_3 \times \varphi \times \rho_r^{-1} + (m_4 - m_5) \times \rho_s^{-1}} \quad (2)$$

式中: φ ——试样中橡胶的质量分数; ρ_r ——橡胶的密度, g/cm³; ρ_s ——溶剂的密度, g/cm³。

则离子键交联密度(V_{ri})为

$$V_{ri} = V_r - V_{rc} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 ZDMA和HNBR反应活化能的确定

将ZDMA, HNBR及其混合物分别与过氧化物BIBP和助交联剂TAIC混合均匀,然后在DSC中以不同的升温速率加热,升温速率分别为5℃/min, 10℃/min, 15℃/min和20℃/min。3种配合在不同升温速率下的反应放热曲线如图1所示。

由图1可以看出,不同的升温速率时,ZDMA-过氧化物(a)、HNBR-过氧化物(b)在升温过程中均只出现1个放热峰,分别为ZDMA自聚合(130~145℃)、HNBR硫化(180~200℃)的放热峰。而在

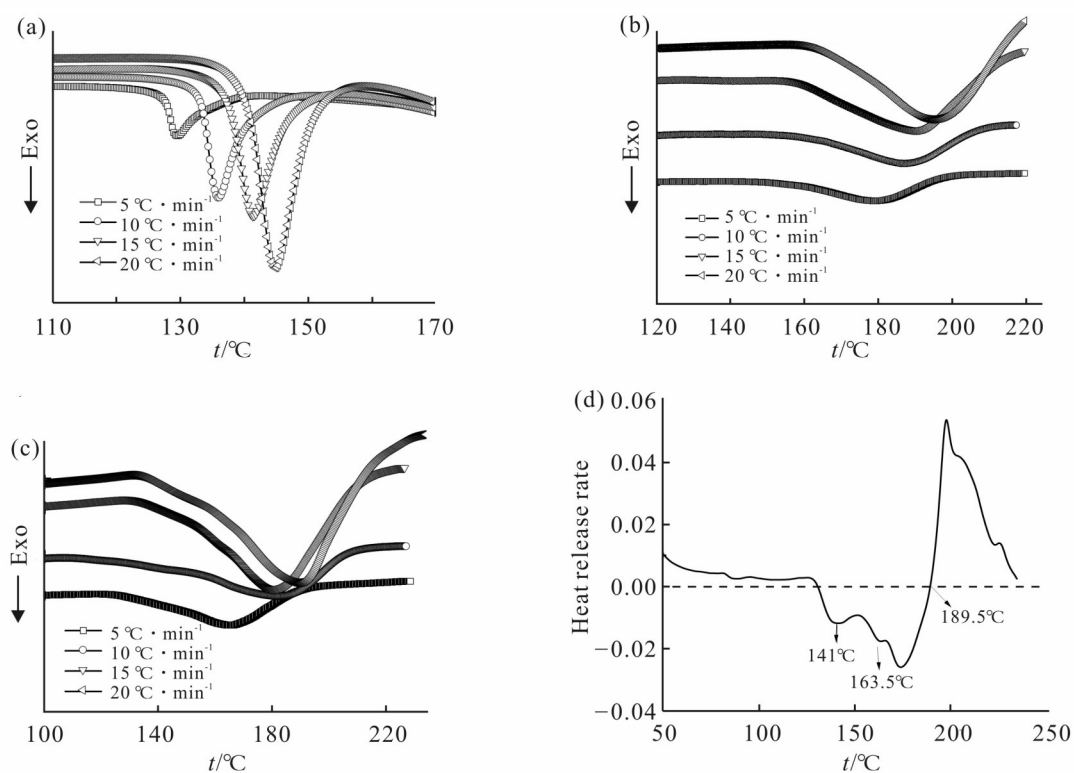


Fig. 1 DSC curves at different heating rate
(a): ZDMA/BIBP; (b): HNBR/BIBP; (c): HNBR/ZDMA/BIBP; (d): first-order differential of 20 °C/min

Tab. 1 Peak temperature (T_p) at different heating rate (β)

$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$		5	10	15	20
$T_p/\text{°C}$	ZDMA/BIBP	129.5	136.1	141.6	145.1
	HNBR/BIBP	179.3	187.2	190.5	194.9
	ZDMA/HNBR/BIBP	129.5/138.3/165.3	135/146.2/175.3	141.5/158.5/185	141/174.2/189.5

ZDMA-HNBR-过氧化物的DSC曲线(c)中,除了在170~190 °C出现HNBR硫化放热峰外,其160 °C之前的曲线并不光滑,在120~160 °C之间也有微弱的放热峰出现。以升温速率 $\beta=20\text{ °C}/\text{min}$ 的曲线为例,将其进行微分得到曲线(d),可以明显观察到另外2个小的放热峰,分别对应于ZDMA的自聚反应放热峰(141 °C)、ZDMA与HNBR间形成离子交联键的反应放热峰(163.5 °C)。

3个体系在不同升温速率下的反应放热峰值温度(T_p)如Tab.1所示。

根据Ozawa法,利用式(4),以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,如图2~Fig.3所示,通过直线斜率即可求得反应的表

观活化能(E_a),结果如Tab.2所示。

$$\ln\beta = B - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

同样,根据Kissinger法,利用式(5),以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,通过直线斜率也可求得反应的活化能(E_a),如图2所示。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (5)$$

由Tab.2可以看出,无论是在单用体系和混合体系,用Ozawa法得到的活化能变化规律与用Kissinger法得到的活化能变化规律是一致的。单用体系中,过氧化物作用下,HNBR的硫化反应活化能

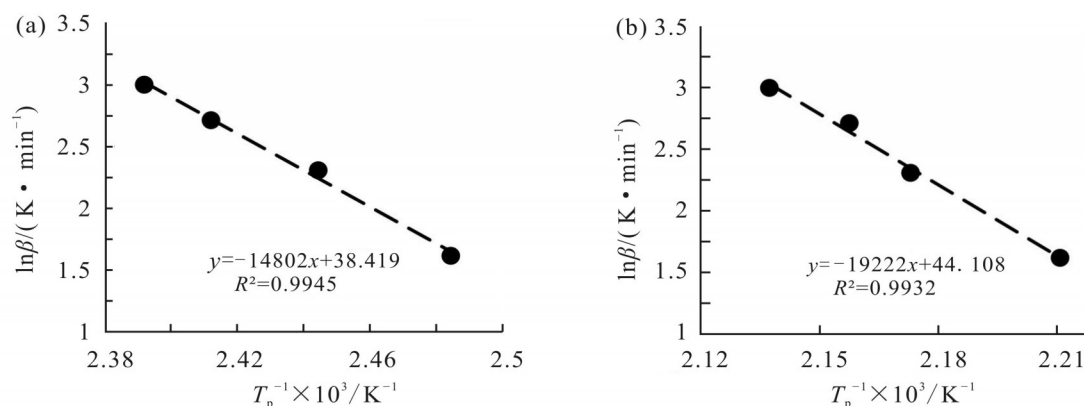


Fig. 2 Kinetic treatment of (a) ZDMA/BIBP and (b) HNBR/BIBP system

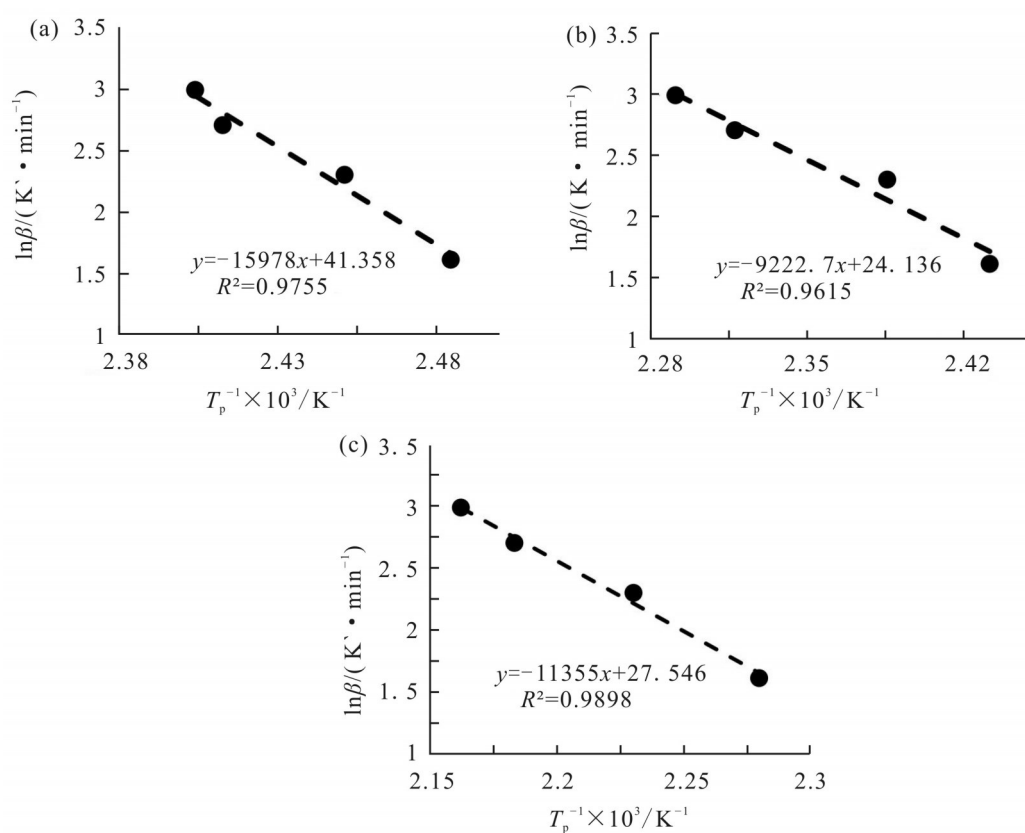


Fig. 3 Kinetic treatment of ZDMA/HNBR/BIBP system

(a): self-polymerization of ZDMA; (b): reaction between ZDMA/HNBR; (c): crosslinking of HNBR

Tab. 2 E_a obtained through Ozawa and Kissinger method

System	Reaction	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
		Ozawa	Kissinger
ZDMA/BIBP	Self-polymerization of ZDMA	123.1	116.2
HNBR/BIBP	Crosslinking of HNBR	159.8	152.1
ZDMA/HNBR/BIBP	Self-polymerization of ZDMA	133.0	126.0
	Reaction between ZDMA/HNBR	76.7	69.6
	Crosslinking of HNBR	94.4	86.9

高于ZDMA的自聚活化能,说明ZDMA的自聚反应比HNBR的交联反应更容易发生。而在共混体系中,由于ZDMA除了自聚,也是HNBR过氧化物硫化的助交联剂,因此在共混物中,ZDMA的自聚反应受到一定程度的抑制,如Ozawa法中,其自聚反应的活化能升高,由单用时的123.1 kJ/mol升高到共混时的133.0 kJ/mol,而HNBR硫化反应的活化能则明显降低,由单用时的159.8 kJ/mol降低到共混时的94.4 kJ/mol,同时出现HNBR与ZDMA间的接枝交联,其活化能更低(76.7 kJ/mol)。活化能的变化意味着在ZDMA补强HNBR时,硫化温度升高更有利于ZDMA的自聚,而硫化温度降低更有利于HNBR硫化及ZDMA与HNBR间的反应。

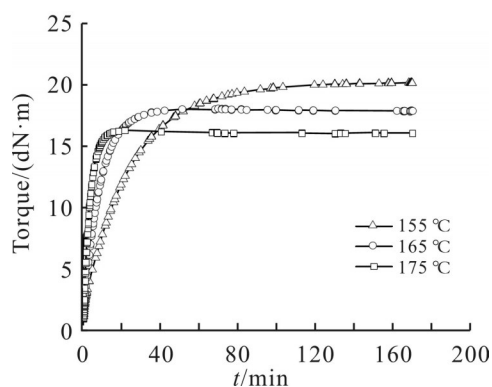


Fig. 4 Cure curves at different temperature

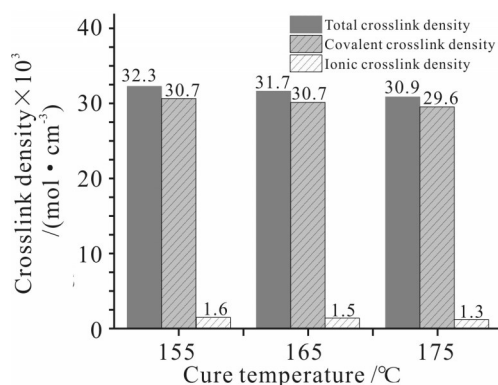


Fig. 5 Influence of cure temperature on crosslink density

2.2 硫化温度对ZDMA补强HNBR性能的影响

为了验证ZDMA补强HNBR中反应活化能的变化,将ZDMA补强的HNBR在不同的温度硫化,得到的硫化曲线如图4所示。从图4硫化曲线的转矩变化可以看出,155 °C,165 °C和175 °C硫化的最高转矩依次降低。同样交联密度下,由于温度升高硫化胶的模量降低,因此转矩的降低并不一定意味着

交联密度的降低。为此,对不同硫化温度得到的硫化胶进行了交联密度的测试,结果如图5所示。即硫化温度升高,硫化胶总的交联密度、HNBR硫化形成的共价交联密度和HNBR与ZDMA间形成的离子交联密度均呈下降的趋势,这与前面测得的各组分反应活化能推断的结果一致。

Tab. 3 Mechanical properties of HNBR cured at different temperatures

Properties	155 °C	165 °C	175 °C
Hardness/Shore A	58.6	57.2	54.6
Tensile strength/MPa	14.5	15.1	15.6
Elongation at break/%	318	326	355
100% modulus/MPa	2.76	2.59	2.44
300% modulus/MPa	13.1	12.9	11.3
Tear strength/(N·mm ⁻¹)	44.7	52.6	53.3

Tab.3 为不同硫化温度得到的HNBR硫化胶的物理力学性能。可以看出,随着硫化温度升高,硫化胶的硬度和定伸应力降低,这与硫化曲线、交联密度的变化是一致的。而拉伸强度和撕裂强度升高,意味着补强PZDMA粒子形成的数量增多,与活化能变化反映的结果是一致的。

3 结论

采用DSC法研究了ZDMA补强HNBR时各组分反应活化能。结果表明,过氧化物作用下,ZDMA的自聚反应活化能比HNBR硫化反应和ZDMA与HNBR间的离子交联反应的活化能高。这意味着可以通过硫化温度调控ZDMA补强橡胶复合材料中基体的交联程度和纳米补强粒子的形成程度,从而调控硫化胶的性能,这为ZDMA原位补强橡胶复合材料的微观结构和性能调控提供了思路。

参考文献:

- [1] Alcock B, Peters T, Tiwari A. The effect of hot air exposure on the mechanical properties and carbon dioxide permeability of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) with varying carbon black content[J]. Polymer Testing, 2020, 82: 106273-106283
- [2] Amin M, Khattak A, Ali M. Influence of silica (SiO₂) loading on the thermal and swelling properties of hydrogenated-nitrile-

- butadiene- rubber/silica (HNBR/silica) composites[J]. *Open Engineering*, 2018, 8: 205-212
- [3] Cao L, Sinha T K, Tao L, *et al.* Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: a latex based facile approach[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 667-676
- [4] Liu J, Li B, Jiang Y, *et al.* Investigation of filler network percolation in carbon black (CB) filled hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR)[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79: 87-96
- [5] 张书槐,熊光超,席彤彤,等. 三元乙丙橡胶/甲基丙烯酸锌复合材料的多重交联网络结构在拉伸压缩高温作用下的变化[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(5): 112-119
- Zhang S H, Xiong G C, Xi T T, *et al.* Multiple crosslinking network changes of zinc methacrylate/EPDM composites under tensile, compression and high temperatures[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(5): 112-119
- [6] Xu C, Chen Y, Huang J, *et al.* Thermal aging on mechanical properties and crosslinked network of natural rubber/zinc dimethacrylate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 2240-2249.
- [7] Razak J A, Ahmad S H, Ratnam C T, *et al.* Effects of EPDM-g MAH compatibilizer and internal mixer processing parameters on the properties of NR/EPDM blends: an analysis using response surface methodology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 42199.
- [8] Wei Z, Lu Y, Yan S, *et al.* Dramatic influence of curing temperature on micro - nano structure transform of HNBR filled with zinc dimethacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 288-295.
- [9] 陈旭明,郭建华,何邦柳,等. 甲基丙烯酸锌用量对天然橡胶高温蠕变性能的影响及数值模拟[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(7): 147-151.
- Chen X M, Guo J H, He B L, *et al.* Effect of zinc dimethacrylate on the creep properties of natural rubber vulcanizates at high temperature and their numerical simulation[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(7): 147-151.
- [10] 武守鹏,纪彦玲,徐文龙,等. 氢氧化甲基丙烯酸锌/炭黑协同增强氢化丁腈橡胶硫化过程中的形态演变及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(11): 54-57.
- Wu S P, Ji Y L, Xu W L, *et al.* Morphology evolution of hydroxyl zinc mono- methacrylate/carbon black reinforced hydrogenated nitrile rubber composites during the curing process and its properties[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(11): 54-57.
- [11] Zheng W, Lu Y L, Yang M, *et al.* Improved understanding of in-situ polymerization of zinc dimethacrylate: the solid bulk polymerization[J]. *Polymer*, 2012, 53:1409-1417.
- [12] Nie Y J, Huang G S, Qu L L, *et al.* Cure kinetic and morphology of natural rubber reinforced by the in situ polymerization of zinc dimethacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115: 99-106.
- [13] Chen J, Liao L, Zhang F, *et al.* The mechanical and thermal properties of natural rubber/zinc methacrylate composites by latex compounding techniques[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023, 63: 1388-1400.
- [14] Li X, Li H, Lai X, *et al.* A new strategy for improving high-temperature mechanical properties of HNBR/ZDMA composites through polymerization of ZDMA promoted by zinc methylmercaptobenzimidazole[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: e54714.

Reaction Activation Energy of Zinc Acrylate Reinforced Hydrogenated Nitrile Rubber and Influence of Cure Temperature on Its Mechanical Property

Fangyuan Zheng¹, Leilei Wang¹, Xue Lu², Fei Zhao²

(1. SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd. Yanshan Branch, National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China; 2. Key Laboratory of Rubber-Plastic and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT: The reaction activation energy of self-polymerization of zinc dimethacrylate (ZDMA), vulcanization of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) and corresponding reaction ingredient in ZDMA reinforced HNBR with 2, 4-di-tert-butylisopropylbenzene peroxide (BIBP) was determined by DSC. The results show that in single system, the reaction activation energy of HNBR's vulcanization is higher than that of ZDMA's self-polymerization. While in the ZDMA reinforced HNBR system, the reaction activation energy of ZDMA's self-polymerization is higher than that of HNBR's vulcanization and crosslinking between HNBR and polymerized ZDMA (PZDMA) due to the co-crosslinking function of ZDMA. The change of activation energy indicates that in the ZDMA reinforced HNBR system, higher cure temperature is beneficial to the self-polymerization of ZDMA, while less crosslinks tend to be formed in HNBR and between HNBR and PZDMA. The results also show that with the increasing of cure temperature, HNBR vulcanizates have lower hardness and modulus due to the decrease of crosslink density, and higher tensile and tear strength resulted from the formation of more reinforcing particles of PZDMA. The result is coincided with the obtained reaction activation energy.

Keywords: hydrogenated nitrile rubber; zinc dimethacrylate; reinforcement; activation energy