

应用理论

含腈基橡胶耐低温性能和耐油性能的研究

杨敬亭, 杜华太, 张春梅, 杜明欣, 韩馨毅, 刘学通, 宫志欣, 焦斌

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

摘要:对比丙烯腈含量接近的丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和丁腈酯橡胶(BNBR)的各项性能,尤其是硫化胶的耐低温性能和耐油性能。结果表明:HNBR由于分子链规整性较高,其硫化胶具有较高的强度和较低的弹性;与NBR硫化胶相比,BNBR硫化胶的各项物理性能略好;3种含腈基橡胶硫化胶中,BNBR和NBR硫化胶的耐低温性能更好,HNBR硫化胶的耐油性能更好。

关键词:丁腈橡胶;氢化丁腈橡胶;丁腈酯橡胶;物理性能;耐低温性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)05-0339-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0339



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

由于极性基团腈基的存在,丁腈橡胶(NBR)具有优异的耐介质性能,而且价格低、产量大、规格齐全,现已成为耐油橡胶的主体品种^[1-2]。氢化丁腈橡胶(HNBR)由丁腈橡胶催化加氢制得,双键含量降低,在保持了NBR耐介质性能的基础上,提高了耐热、耐老化及耐臭氧性能^[3-6]。丁腈酯橡胶(BNBR)是丁二烯、丙烯腈与丙烯酸丁酯共聚而成的一种新型橡胶,相当于在NBR的基础上加入了丙烯酸丁酯,从而赋予橡胶更优异的性能^[7-8],国内外对BNBR的报道较少。

本工作对比了丙烯腈含量接近的NBR,HNBR和BNBR硫化胶的各项性能,尤其是耐低温性能和耐油性能。

1 实验

1.1 原材料

NBR1806(丙烯腈质量分数为0.18)和BNBR,中国石油兰州石化公司产品;HNBR4310,日本瑞翁公司产品;炭黑N220,N330和N550,青州化工股份有限公司产品;癸二酸二辛酯(增塑剂

DOS),上海溶剂厂产品;防老剂RD,南京化学工业有限公司产品;2,5-二甲基-2,5双(叔丁基过氧基)己烷(硫化剂双25),上海乔迪实业有限公司产品;三烯丙基异氰脲酸酯(助交联剂TAIC),华星(宿迁)化学有限公司产品。

1.2 试验配方

生胶 100,炭黑N220 30,炭黑N330 30,炭黑N550 20,增塑剂DOS 25,防老剂RD 2,硫化剂双25 4,助交联剂TAIC 2。

1.3 主要设备和仪器

пд30 315/315л型开炼机,俄罗斯进口产品;X(S)M-1型翻转式密炼机,青岛新华青橡胶机械有限公司产品;TY-100型橡胶真空硫化机,中国台湾东毓油压机械股份有限公司产品;V-8000A型无转子硫化仪和GT-7061-NDA型低温脆性试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Spectrum 400型傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)仪,美国Perkin Elmer公司产品;LX-A型邵尔橡胶硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;RGT-10A型电子万能试验机,深圳市瑞格尔仪器有限公司产

作者简介:杨敬亭(1996—),男,山东济南人,山东非金属材料研究所助理工程师,硕士,主要从事高分子类热控管理材料研究。

E-mail:jingting0528@163.com

引用本文:杨敬亭,杜华太,张春梅,等.含腈基橡胶耐低温性能和耐油性能的研究[J].橡胶工业,2021,68(5):339-343.

Citation: YANG Jingting, DU Huatai, ZHANG Chunmei, et al. Low temperature resistance and oil resistance of rubber containing nitrile group[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 339-343.

品;204型差示扫描量热(DSC)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

调整开炼机辊距至0.5 mm以下,将生胶薄通10次,开启密炼机,首先加入塑炼胶,塑炼3 min后分2次加入混合好的小料,混炼5 min,混炼均匀后排胶。调整开炼机辊距为3 mm,将密炼机排出的胶料迅速移至开炼机上,胶料包辊后调整辊距为1 mm,薄通8次,然后调整辊距至3 mm左右下片。胶片放置4 h后在开炼机上返炼并加入硫化剂,薄通10次后下片。混炼胶室温下静置24 h后用平板硫化机进行硫化,根据硫化曲线确定NBR和BNBR胶料的一段硫化条件为170 °C×15 min,在高温箱中进行二段硫化,硫化条件为100 °C×2 h;HNBR胶料的一段硫化条件为170 °C×18 min,在高温箱中进行二段硫化,硫化条件为150 °C×4 h。

1.5 性能测试

硫化胶的压缩耐寒因数按照HG/T 3866—2008《硫化橡胶压缩耐寒系数的测定》进行测试,测试条件为-45和-50 °C,压缩量为20%;其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

NBR, HNBR和BNBR的FTIR谱如图1所示。

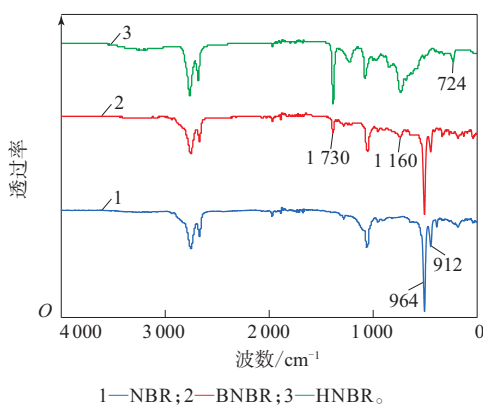


图1 NBR, HNBR和BNBR的FTIR谱

Fig. 1 FTIR spectra of NBR, HNBR and BNBR

从图1可以看出: HNBR在724 cm⁻¹处因为—(CH₂)_n引起的摇摆吸收峰十分明显, NBR和BNBR中存在的双键数量较多, 不存在亚甲基长

链, 因此在724 cm⁻¹处没有明显的吸收峰; 964和912 cm⁻¹处的吸收峰分别属于—CH=CH₂和反式—CH=CH—的伸缩振动吸收峰^[9], HNBR饱和程度高, 因此在对应位置上没有相应的吸收峰^[10]; 与NBR相比, BNBR在1 160和1 730 cm⁻¹处出现了酯基官能团的特征吸收峰。

2.2 硫化特性

NBR, HNBR和BNBR胶料的硫化曲线(170 °C)如图2所示。

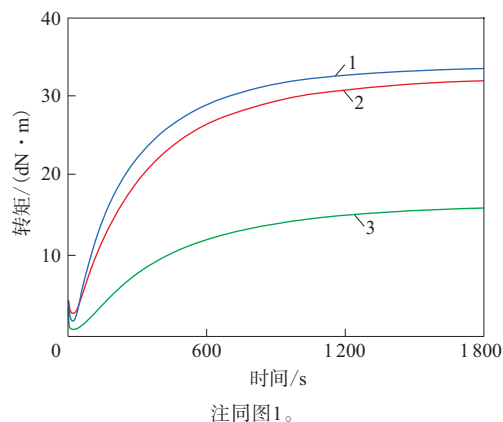


图2 NBR, HNBR和BNBR胶料的硫化曲线

Fig. 2 Curing curves of NBR, HNBR and BNBR compounds

从图2可以看出: NBR和BNBR胶料的硫化特性十分接近, NBR胶料的 $F_{\max}$ 稍大于BNBR胶料, 为32.56 dN·m, t_{90} 为12 min, 短于BNBR胶料的14 min, 这是由于BNBR的双键相比NBR更少; BNBR胶料的焦烧时间相比NBR胶料更长。HNBR胶料的 $F_{\max}$ 与NBR和BNBR胶料差距较大, 仅约为后两者 $F_{\max}$ 的1/2, 且硫化时间较长。

2.3 物理性能

NBR, HNBR和BNBR硫化胶的物理性能如表1所示。

表1 NBR, HNBR和BNBR硫化胶的物理性能
Tab. 1 Physical properties of NBR, HNBR and BNBR vulcanizates

项 目	NBR	HNBR	BNBR
邵尔A型硬度/度	75	65	75
100%定伸应力/MPa	7.6	5.9	8.1
拉伸强度/MPa	13.2	15.5	13.6
拉伸伸长率/%	141	212	143
回弹值/%	42	34	44
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	17	27	19

从表1可以看出:BNBR硫化胶的各项物理性能都稍优于NBR硫化胶,但总体来讲差距不大;HNBR硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度高于NBR和BNBR硫化胶,回弹值及邵尔A型硬度则较小。分析认为,由于极性的含酯第三单体分子的加入,使得BNBR分子间作用力增大,硫化胶的拉伸强度随之升高;HNBR相同链节有规程度提高,使其在拉伸时定向性提高^[11-12],硫化胶的内聚能提高,导致硫化胶的拉伸强度提高^[13],但HNBR分子结晶以及分子间作用增大增加分子链运动阻力,使其硫化胶的弹性下降。

2.4 耐低温性能

2.4.1 玻璃化温度 (T_g)

NBR, HNBR 和 BNBR 的 DSC 曲线如图 3 所示。

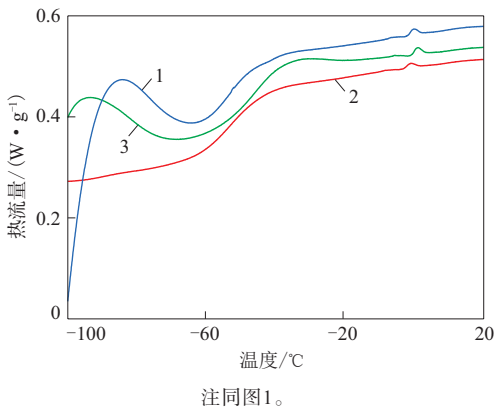


图3 NBR,HNBR和BNBR的DSC曲线
Fig.3 DSC curves of NBR,HNBR and BNBR

从图3可以看出:BNBR的 T_g 最低,为 $-59.62\text{ }^{\circ}\text{C}$,且玻璃化转变过程较长,玻璃化转变终止温度为 $-42.24\text{ }^{\circ}\text{C}$;HNBR的 T_g 最高,为 $-54.92\text{ }^{\circ}\text{C}$;NBR的 T_g 位于两者之间,为 $-55.96\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 T_g 是分子链段由运动到冻结的转变温度,与分子链柔性有关^[14-16],与NBR相比,BNBR中第三单体的加入破坏了分子链的规整性,使分子链柔顺性改善, T_g 降低;HNBR的 T_g 高,是由于主链饱和和高分子的柔顺性较主链不饱和和高分子差。

2.4.2 压缩耐寒因数

NBR, HNBR 和 BNBR 硫化胶的压缩耐寒因数如表2所示。

表2 NBR,HNBR和BNBR硫化胶的压缩耐寒因数
Tab.2 Compression cold resistance coefficient of NBR,HNBR and BNBR vulcanizates

温度/ $^{\circ}\text{C}$	NBR	HNBR	BNBR
-45	0.58	0.18	0.57
-50	0.31	0.09	0.30

从表2可以看出,NBR与BNBR硫化胶的压缩耐寒因数十分接近,且都大于HNBR硫化胶,说明HNBR硫化胶的耐低温性能较差。分析认为,第三单体的加入增大了分子极性,使得分子间作用力增大,同时含酯第三单体分子较大破坏了分子链规整性,以上两个作用相互影响,使得NBR和BNBR的压缩耐寒因数无明显差别;由于HNBR相比其他两种橡胶分子链规整性更好,分子链柔顺性较差^[17],因此其硫化胶的压缩耐寒因数较小。

2.4.3 耐低温脆性

在 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下采用具有一定冲击力和速度的冲头撞击冷冻3 min的条形试样,NBR, HNBR和BNBR硫化胶试样均未出现裂纹,因此NBR,HNBR和BNBR硫化胶均具有较好的耐低温脆性。

2.4.4 低温回缩温度

将裁好的试样拉伸至一定的长度,固定好后迅速冷却,温度恒定后将试样松开,以一定的速度升温,NBR, HNBR和BNBR硫化胶试样回缩10%的温度分别为 -56.0 、 -47.6 和 $-55.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,可以得出,NBR和BNBR硫化胶的耐低温性能优于HNBR硫化胶。

2.5 耐油性能

2.5.1 浸油后质量变化率和体积变化率

将NBR, HNBR和BNBR硫化胶浸泡在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热油中24 h,测试浸油后硫化胶的质量变化率和体积变化率,结果如表3所示。

从表3可以得出:HNBR硫化胶在10[#]航空液压油和4609战车减震液中浸泡后质量变化率和体积变化率均较小;NBR硫化胶在15[#]航空液压油中浸泡后质量变化率和体积变化率最小;NBR, HNBR和BNBR硫化胶在T221润滑脂中浸泡后质量变化率和体积变化率比较接近且均为负数,这是因为T221润滑脂相对分子质量较大,扩散到橡胶中的

表3 NBR,HNBR和BNBR硫化胶在不同介质中的质量变化率和体积变化率

Tab.3 Mass and volume change rates of NBR,HNBR and BNBR vulcanizates in different media %

项 目	NBR	HNBR	BNBR
10 [#] 航空液压油			
质量变化率	8.88	5.89	7.74
体积变化率	13.04	8.77	11.61
15 [#] 航空液压油			
质量变化率	11.57	13.28	13.23
体积变化率	17.74	19.36	19.38
4609战车减震液			
质量变化率	4.01	3.43	3.75
体积变化率	5.39	4.38	5.19
T221润滑脂			
质量变化率	-2.41	-2.68	-2.78
体积变化率	-2.86	-3.43	-3.38

速度低于橡胶中小分子析出的速度。

此外,与在10[#]航空液压油中浸泡后相比,3种硫化胶在15[#]航空液压油中浸泡后质量变化率和体积变化率均增大,这是由于与10[#]航空液压油相比,15[#]航空液压油添加了粘度指数剂、抗氧剂、抗磨剂、防锈剂等,这些添加剂对有酯基存在的橡胶影响更大,使得3种硫化胶对15[#]航空液压油的耐受性变差。

2.5.2 浸油后物理性能

以10[#]航空液压油为介质,将NBR,HNBR和BNBR硫化胶在100℃下浸泡72 h,浸油后硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 NBR,HNBR和BNBR硫化胶浸油后物理性能

Tab.4 Physical properties of NBR,HNBR and BNBR vulcanizates after oil immersion

项 目	NBR	HNBR	BNBR
邵尔A型硬度/度	67	62	70
100%定伸应力/MPa	7.8	6.0	9.3
拉伸强度/MPa	10.7	14.5	9.9
拉断伸长率/%	121	197	106
回弹值/%	44	37	48
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	12	22	14

结合表1和4可以看出:HNBR硫化胶的各项物理性能变化均较小,说明其耐油性能最好;NBR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率变化小于BNBR硫化胶,硬度和撕裂强度变化则大于BNBR硫化胶,总体而言,NBR硫化胶与BNBR硫化胶的耐油性能比较接近,BNBR的第三单体虽然为

极性分子,但是并没有明显改善其硫化胶的耐油性能。

3 结论

(1) 比较NBR,HNBR和BNBR三种橡胶,HNBR由于分子链规整性较高,拉伸时容易发生结晶,因此相应硫化胶具有更高的强度;NBR和BNBR硫化胶则具有更高的弹性,BNBR硫化胶与NBR硫化胶相比各项物理性能均有所提高,但差距不大。

(2) BNBR具有较低的 T_g ,相应硫化胶的压缩耐寒因数和低温回缩温度与NBR硫化胶接近,远大于或高于HNBR硫化胶。

(3) 在10[#]航空液压油中浸泡后,HNBR硫化胶的物理性能变化较小,NBR硫化胶与BNBR硫化胶的物理性能变化比较接近,即HNBR硫化胶具有优于NBR和BNBR硫化胶的耐油性能。

参考文献:

- [1] 王兴刚,齐永新,彭仁苹,等.我国丁腈橡胶产业发展现状及未来发展趋势[J].高分子通报,2016(4):1-16.
WANG X G, QI Y X, PENG R P, et al. The development status and future trends of China's nitrile rubber industry[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2016(4):1-16.
- [2] 郑方远,解希铭.增塑剂对丁腈橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(8):607-610.
ZHENG F Y, XIE X M. Effect of plasticizer on properties of NBR compound[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(8):607-610.
- [3] 周阳,邹华,冯予星,等.氢化丁腈橡胶的研究进展[J].橡胶工业,2017,64(3):186-191.
ZHOU Y, ZOU H, FENG Y X, et al. Research progress of hydrogenated nitrile rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(3):186-191.
- [4] 张培亭,张伟,张贺广,等.氢化丁腈橡胶配方优化的回归试验设计[J].橡胶科技,2019,17(1):25-29.
ZHANG P T, ZHANG W, ZHANG H G, et al. Regression test design for formulation optimization of hydrogenated nitrile rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(1):25-29.
- [5] 刘明,辛丽红,詹正云.氢化丁腈橡胶压缩永久变形的研究[J].橡胶科技,2020,18(6):322-324.
LIU M, XIN L H, ZHAN Z Y. Study on compression set of HNBR[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18(6):322-324.
- [6] 葛冰青,阴义轩,王亚溪,等.溶剂对丁腈橡胶溶解、尺寸、结构和催化加氢的影响研究[J].化工学报,2021,72(1):543-554.

- GE B Q, YIN Y X, WANG Y X, et al. Study of solvent effect on the dissolution, size, structure and catalytic hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 543–554.
- [7] 魏新鹏, 张立群, 岳冬梅. 新型丁腈酯橡胶的加氢及耐热性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(4): 197–200.
- WEI X P, ZHANG L Q, YUE D M. Hydrogenation of new butadiene-acrylonitrile-butylacrylate rubber and its heat resistance[J]. China Rubber Industry, 2012, 59(4): 197–200.
- [8] 汤怀国, 丁方政. 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶对比研究[J]. 高分子通报, 2020(5): 24–30.
- TANG H G, DING F Z. Comparative study on properties of NBR and BNBR[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2020(5): 24–30.
- [9] 周淑华, 王进, 谭亮红. 红外光谱法鉴定氢化丁腈橡胶和丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(6): 48–49.
- ZHOU S H, WANG J, TAN L H. Identification of HNBR and NBR by FT-IR spectrometric analysis[J]. Special Purpose Rubber Products, 2003, 24(6): 48–49.
- [10] 郝凤岭. 丁腈橡胶氢化反应过程中微观结构变化的红外光谱分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 1996.
- HAO F L. FTIR analysis of microstructure changes of NBR during hydrogenation[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 1996.
- [11] 张成龙, 李再峰, 白延光, 等. 氢化度与丙烯腈含量对HNBR硫化胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(1): 93–96.
- ZHANG C L, LI Z F, BAI Y G, et al. Effect of acrylonitrile content and hydrogenation on properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) vulcanizates[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(1): 93–96.
- [12] 吴静. 氢化丁腈橡胶及其复合材料的单轴拉伸取向及应变诱导结晶行为的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- WU J. Uniaxial tensile orientation and strain induced crystallization behavior of hydrogenated NBR and its composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [13] 韩纪慧, 叶素文, 徐镇田, 等. 乙烯基MQ硅树脂补强液体硅橡胶的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 169–175.
- HAN J H, YE S W, XU Z T, et al. Mechanical properties of vinyl MQ silicone reinforced liquid silicone rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7): 169–175.
- [14] 李因文, 徐守芳, 马登学. 以玻璃化转变温度(T_g)串联的高分子物理教学探究[J]. 高分子通报, 2020(9): 74–78.
- LI Y W, XU S F, MA D X. Study of the glass transition temperature (T_g) as the series connection in polymer physics teaching[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2020(9): 74–78.
- [15] 曾启彪. 基于分子缠结和松弛域模型的非晶态聚合物力学行为及其机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- ZENG Q B. Mechanical behavior and mechanism of amorphous polymer based on molecular entanglement and relaxation domain model[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [16] 付一政, 刘亚青, 张丽燕, 等. 不同构型聚丙烯的玻璃化转变温度的分子模拟[J]. 分子科学学报, 2009, 25(1): 1–4.
- FU Y Z, LIU Y Q, ZHANG L Y, et al. Molecular simulation of the glass transition of different configuration of polypropylene[J]. Journal of Molecular Science, 2009, 25(1): 1–4.
- [17] 朱江, 辛国荣, 庞必幸. 丁腈橡胶耐寒耐油性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(2): 26–29.
- ZHU J, XIN G R, PANG B X. Study on the cold and oil resistance of NBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 29(2): 26–29.

收稿日期: 2020-12-30

Low Temperature Resistance and Oil Resistance of Rubber Containing Nitrile Group

YANG Jingting, DU Huatai, ZHANG Chunmei, DU Mingxin, HAN Xinyi, LIU Xuetong, GONG Zhixin, JIAO Bin

(Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: The properties of nitrile-butadiene rubber (NBR), hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR) and nitrile-butadiene-butylacrylate rubber (BNBR) with similar acrylonitrile content were compared, especially the low temperature resistance and oil resistance. The results showed that HNBR vulcanizate had higher strength and lower elasticity due to its higher molecular chain regularity. Compared with NBR vulcanizate, the physical properties of BNBR vulcanizate were slightly better. Among the three vulcanizates of rubber with nitrile group, the low temperature resistance of BNBR and NBR vulcanizates was better, and the oil resistance of HNBR vulcanizate was better.

Key words: NBR; HNBR; BNBR; physical properties; low temperature resistance; oil resistance