

原材料·配方

制动装置耐低温橡胶密封材料的研制及其与 润滑脂适配性的研究

刘金朋¹, 刘志国¹, 曹江勇¹, 张晓林¹, 丁琦¹, 宋传云²

(1. 青岛博锐智远减振科技有限公司, 山东 青岛 266114; 2. 中车青岛四方车辆研究所有限公司, 山东 青岛 266031)

摘要:分析轨道车辆制动装置橡胶密封件在低温下的失效形式及原理,通过优化配方研制耐低温橡胶密封材料,研究耐低温橡胶密封材料与润滑脂的适配性,通过橡胶密封件的低温密封试验以及疲劳试验对耐低温橡胶密封材料进行验证。结果表明:Molykote 55润滑脂对耐低温橡胶密封材料的体积变化率、物理性能及耐低温性能影响较小,适合作为制动装置的润滑脂;所制橡胶密封件可满足-55℃低温气密性以及疲劳寿命要求。

关键词:耐低温密封材料;橡胶密封件;丁腈橡胶;润滑脂;制动装置

中图分类号:TQ336.4⁺²

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)03-0211-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.03.0211



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶密封件是影响轨道车辆制动装置基本功能的关键元件之一,作为制动装置基础构件,其一旦失效便会导致整个制动系统瘫痪。丁腈橡胶(NBR)因具有良好的耐介质性能、耐磨性能、耐热性能和气密性等,被广泛用于制造制动皮碗、O形圈、K形圈等密封制品^[1-2]。在低温环境下NBR材料收缩、变硬,其密封制品尺寸减小、失去弹性且易脆断,进而导致密封失效。我公司目前所研制的耐低温橡胶密封材料可以满足-50℃的低温要求,并在东北地区成功应用。但针对-55℃的高寒环境,还需进一步提高橡胶密封材料的耐低温性能。

本工作分析了制动装置橡胶密封件在低温下的失效形式及原理,简述了提高NBR材料的耐低温性能的途径,通过优化配方研制了耐低温橡胶密封材料,研究了耐低温橡胶密封材料与润滑脂的适配性,通过橡胶密封件的低温密封试验以及疲劳试验对耐低温橡胶密封材料进行验证。

1 耐低温橡胶密封材料的研制

1.1 制动装置橡胶密封件在低温下的失效形式及原理

制动装置橡胶密封件在低温下的失效形式主要有:(1)低温下发生收缩,体积减小,有时收缩率约为钢材元件的5倍,即低温下橡胶密封件的尺寸减小程度远远大于金属外套,从而影响二者的过盈配合,导致介质泄漏;(2)低温下硬化,失去弹性,尤其是在动密封工况下极易泄漏;(3)低温下脆化,失去韧性和弯屈变形能力,在动密封工况下唇口易撕裂;(4)低温下形变不易恢复,密封接触面压力减小,密封能力下降。

以上4种失效形式归结于橡胶材料的低温收缩、低温结晶和低温玻璃化转变^[3-5]。不同于金属材料,橡胶材料在常温下呈弹性状态,能够反复弯屈变形,当温度下降到玻璃化温度(T_g)时,橡胶材料迅速变硬、变脆、失去弯屈变形能力。玻璃化转变是橡胶分子链段被冻结的过程,当环境温度下

作者简介:刘金朋(1988—),男,山东潍坊人,青岛博锐智远减振科技有限公司工程师,硕士,主要从事高性能减振和密封材料的开发工作。
E-mail:ljp0103840@126.com

引用本文:刘金朋,刘志国,曹江勇,等.制动装置耐低温橡胶密封材料的研制及其与润滑脂适配性的研究[J].橡胶工业,2024,71(3):211-215.

Citation: LIU Jinpeng, LIU Zhiguo, CAO Jiangyong, et al. Development of low-temperature resistant rubber sealing material for braking device and its compatibility with lubricating grease[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(3): 211-215.

降时,橡胶分子链段的活动能力减弱,在 T_g 以下时橡胶分子链段被冻结,橡胶从熵弹性体转为类似玻璃的脆性固体。

1.2 提高NBR材料的耐低温性能的途径

NBR由丁二烯和丙烯腈两种结构单元无规共聚而成,属于非结晶橡胶。提高NBR材料的耐低温性能的主要途径是降低其 T_g 和减小收缩率。

(1) 选择 T_g 低的NBR。NBR的 T_g 随丙烯腈含量的增大而提高^[6-8],当丙烯腈含量为20%时,NBR的 T_g 为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[9-10]。为获得 T_g 低的NBR,应使用低丙烯腈含量的NBR,即NBR的丙烯腈含量在20%以下。

(2) 添加降低NBR材料的 T_g 效果较好的耐寒增塑剂。耐寒增塑剂渗透到NBR分子之间,一是增大NBR分子间的距离,削弱NBR分子间的相互作用;二是隔离NBR的极性基团,破坏相邻极性基团的极性联结^[11-13]。在温度较低的情况下,耐寒增塑剂可以使NBR材料仍保持一定的弹性。选择耐寒增塑剂时需要考虑增塑剂与NBR的相容性、增塑剂的耐挥发和耐抽出性能^[14-15],因为橡胶密封件也会在高温环境下使用,且长期与润滑脂接触。

(3) 减小NBR材料的收缩率。对橡胶材料的收缩率影响最大的配合剂是填充剂^[16],填充剂的线膨胀系数较小,与金属相近,比橡胶约小20倍。设计耐低温NBR材料配方时,在保持NBR材料的硬度不变的前提下,大量使用填充剂和耐寒增塑剂,不但可以降低NBR材料的脆性温度,还能减小收缩率。

1.3 耐低温橡胶密封材料的配方

通过配方变量试验,确定制动装置耐低温橡胶密封材料的配方(用量/份)如下:NBR1846F 80,顺丁橡胶 20,炭黑N330 35,炭黑N550 45,炭黑N774 45,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂TMQ 2,防老剂MB 1,增塑剂W-90B 15,增塑剂DBEEA 20,交联剂BIPB-40 3.5,硫黄 0.5,促进剂 2.5。

耐低温橡胶密封材料的性能如表1所示。

从表1可以看出,耐低温橡胶密封材料除耐油性能外,低温脆性温度和压缩耐寒因数等其余性能均满足要求。Mobil Grease 28润滑脂既会渗入橡胶密封材料中,也会从橡胶密封材料中抽出增

表1 耐低温橡胶密封材料的性能

Tab. 1 Properties of low-temperature resistant rubber sealing material

项 目	测试值	指标
邵尔A型硬度/度	70	70 ± 2
100%定伸应力/MPa	4.5	≥ 3.0
拉伸强度/MPa	13.3	≥ 10
拉断伸长率/%	231	≥ 220
撕裂强度(无割口直角形试样)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	24	≥ 20
压缩永久变形 ¹⁾ /%	11	≤ 25
低温脆性温度(单试样法)/ $^{\circ}\text{C}$	-59	≤ -55
压缩耐寒因数 ²⁾	0.50	≥ 0.45
润滑脂浸泡 ³⁾ 后体积变化率/%	-9.2	$-2.5 \sim 5.0$
90 $^{\circ}\text{C} \times 168\text{ h}$ 热空气老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+4	$0 \sim +5$
拉伸强度变化率/%	+1.1	$-15 \sim 15$
拉断伸长率变化率/%	-8.7	$-25 \sim 25$

注:1) A型试样,压缩率为25%,试验条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$;

2) 温度为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$,压缩率为20%;3) Mobil Grease 28润滑脂,浸泡条件为 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ 。

塑剂等可析出物,当配合剂抽出量超过润滑脂渗入量时,橡胶密封材料表现为收缩。由于添加了大量的耐寒增塑剂,橡胶密封材料与润滑脂长时间接触时耐寒增塑剂被大量抽出,导致橡胶密封材料的体积减小。

由于润滑脂会抽出增塑剂,导致橡胶密封件收缩,致使其密封性下降,同时橡胶密封件的耐低温性能也会下降,在低温下会发生脆断或永久变形而导致密封失效。

综合得出,目前制动装置使用的Mobil Grease 28润滑脂已不适用于耐低温橡胶密封材料,需要重新选择润滑脂。

2 耐低温橡胶密封材料与制动装置润滑脂的适配性研究

耐低温橡胶密封材料与制动装置润滑脂的适配性关系到轨道车辆制动系统能否安全运行。橡胶密封件长期与润滑脂接触,还受到动态负荷、温度等因素的影响,在这些因素作用下发生着各种物理和化学反应^[10]。在选择润滑脂时必须考虑这些反应对橡胶密封材料性能的影响,尤其要考虑橡胶密封材料中增塑剂的扩散,它直接影响橡胶密封材料的耐低温性能^[17]。

耐低温橡胶密封材料出现过度膨胀或收缩都会导致密封失效,但其可以适当膨胀,以弥补增塑

剂等被抽出而引起的收缩,减少橡胶密封件在使用过程中的泄漏失效^[11]。选择4种常用的制动装置润滑脂进行溶胀试验,评价其与耐低温橡胶密封材料的适配性,试验结果见表2。

表2 4种润滑脂浸泡后耐低温橡胶密封材料的
体积变化率

Tab. 2 Volume change rates of low-temperature resistant
rubber sealing materials after soaking in 4 types of
lubricating greases %

润滑脂品种	浸泡时间 (50 ℃)/h			
	24	74	100	168
Mobil Grease 28	-5.66	-8.26	-9.22	-9.72
制动缸89D	+3.98	+6.79	+7.22	+7.89
Molykote 55	+1.73	+3.09	+3.14	+3.52
DOW Corning 4	-7.31	-11.49	-12.56	-13.76

从表2可以看出:制动缸89D润滑脂是溶胀型润滑脂,其使耐低温橡胶密封材料的体积变化率超出上限;Mobil Grease 28润滑脂和DOW Corning 4润滑脂是抽出型润滑脂,容易导致橡胶密封材料中的增塑剂被抽出,致使橡胶密封材料的密封性能和耐低温性能下降。从橡胶密封材料的体积变化率来看,只有Molykote 55润滑脂满足技术要求,可以适当弥补橡胶密封材料在低温下的体积减小。Molykote 55润滑脂的工作温度低至-65 ℃,满足橡胶密封件在-55 ℃低温环境下使用的严苛要求。

在选择润滑脂时,除要考察润滑脂对耐低温橡胶密封材料的体积的影响外,还要考虑对橡胶密封材料的其他性能,如硬度、拉伸强度、拉断伸长率和耐低温性能等的影响。Molykote 55润滑脂浸泡前后耐低温橡胶密封材料的性能对比见表3。

从表3可以看出,耐低温橡胶密封材料在Molykote 55润滑脂浸泡前后的性能基本一致。在试验过程中,既有润滑脂溶胀引起的橡胶密封材料软化,也有老化导致的橡胶密封材料的交联密度增大,因而橡胶密封材料的硬度、拉伸强度和拉

表3 Molykote 55润滑脂浸泡前后耐低温橡胶
密封材料的性能对比

Tab. 3 Property comparison of low-temperature resistant
rubber sealing materials before and after soaking in
Molykote 55 lubricating grease

项 目	浸泡前	浸泡后
邵尔A型硬度/度	70	69
拉伸强度/MPa	13.3	13.5
拉断伸长率/%	231	237
低温脆性温度/℃	-59	-59
压缩耐寒因数 ¹⁾	0.50	0.49

注:浸泡条件为50 ℃×100 h。1)温度为-50 ℃,压缩率为20%。

断伸长率变化不明显;另外,橡胶密封材料的低温脆性温度和压缩耐寒因数变化也不明显,说明橡胶密封材料中的增塑剂抽出量较小,橡胶密封材料依然能够保持较好的耐低温性能。

综上所述,Molykote 55润滑脂对耐低温橡胶密封材料的体积及性能影响较小,耐低温橡胶密封材料与其适配性好。

3 橡胶密封件的验证试验

为评估耐低温橡胶密封材料的低温使用性能,将其试制的橡胶密封件进行低温气密性试验:将安装橡胶密封件的制动装置置于-55 ℃的环境中保温48 h,分别向制动装置充入低压和高压空气,稳压0.5 min后保压3 min,要求制动装置的泄漏量不超过30 kPa,试验结果见表4。可以看出,橡胶密封件满足-55 ℃的气密性要求。

为评估橡胶密封件的疲劳寿命,对其进行充排风循环疲劳验证。橡胶密封件经过疲劳试验后安装于制动装置,制动装置的气密性试验结果见表5。

从表5可以看出,橡胶密封件在-55 ℃低温环境下经过5万次的疲劳试验后仍能够正常工作,制动装置的各项技术指标均合格,表明橡胶密封件具备一定的耐低温疲劳性能,可以适应国内轨道

表4 制动装置的低温气密性试验结果

Tab. 4 Low-temperature air tightness test results of braking devices

序号	低压气密性试验			高压气密性试验		
	初始压力/kPa	结束压力/kPa	泄漏量/kPa	初始压力/kPa	结束压力/kPa	泄漏量/kPa
1	131.7	130.2	1.5	480.7	475.1	5.6
2	143.9	142.0	1.9	497.3	490.2	7.1
3	117.9	116.9	1.0	505.1	493.9	11.2

表5 橡胶密封件疲劳试验前后制动装置的气密性试验结果

Tab. 5 Air tightness test results of braking devices before and after fatigue testing of rubber sealing parts

项 目	40 kPa灵敏度/mm	100 kPa气压泄漏速率/ (kPa·min ⁻¹)	500 kPa气压泄漏速率/ (kPa·min ⁻¹)	调整量/mm	缓解间隙/mm
疲劳试验前	12.3	0.2	0.4	9.5	8.7
常温疲劳100万次	9.1	0.4	1.0	9.7	8.4
常温疲劳200万次	13.8	0.1	1.0	9.7	7.9
常温疲劳305万次	13.4	0.0	1.2	9.9	8.4
-55℃低温疲劳5万次	13.4	0.0	1.4	10.3	8.2
指标	≥5	≤3.0	≤3.0	≥3	5~12

车辆可能遭遇的低温环境;常温305万次疲劳试验后,橡胶密封件仍能满足气密性要求,其疲劳寿命远远超过要求。

4 结 论

(1)耐低温橡胶密封材料具有优良的耐低温性能,其脆性温度可低至-59℃,-55℃下的压缩耐寒因数为0.50,两项指标均满足技术要求。

(2)经Molykote 55润滑脂浸泡后耐低温橡胶密封材料的体积变化率满足指标要求,同时橡胶密封材料的硬度、拉伸性能和耐低温性能变化很小,耐低温橡胶密封材料与Molykote 55润滑脂的适配性好。

(3)低温密封试验和疲劳试验结果表明,橡胶密封件可满足-55℃低温气密性要求,常温疲劳305万次后仍不失效,使用寿命较长。

参考文献:

[1] 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.

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

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

[3] 安义岩,王延伟,秦若锋,等.极寒地区变压器密封圈失效分析[J].绝缘材料,2022,55(9):96-99.

AN Y Y, WANG Y W, QIN R F, et al. Analysis on failure mechanism of transformer sealing ring in extremely cold area[J]. Insulating Materials, 2022, 55(9): 96-99.

[4] 姚小强,高新文,王付胜,等.单元制动缸用耐低温橡胶皮碗的研制[J].铁道车辆,2017,55(7):15-17.

YAO X Q, GAO X W, WANG F S, et al. Development of applying low temperature resistant rubber cup in unit brake cylinder[J].

Rolling Stock, 2017, 55(7): 15-17.

[5] 王付胜,高新文,曹江勇,等.轨道车辆用耐低温橡胶减振元件的研究[J].铁道车辆,2012,50(11):22-24,33.

WANG F S, GAO X W, CAO J Y, et al. Research on low temperature resistant rubber damping elements for rail vehicles[J]. Rolling Stock, 2012, 50(11): 22-24, 33.

[6] 刘建文.耐低温橡胶密封材料的研究[D].广州:华南理工大学,2014.

LIU J W. Study on the rubber sealing materials with low temperature resistance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

[7] 陈平.减振橡胶制品耐低温性能研究[D].北京:北京化工大学,2012.

CHEN P. Study on low temperature resistance of reducing vibration rubber products[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.

[8] 刘莉,马廷春,李少香,等.低温耐油橡胶的研究进展[J].弹性体,2008,18(2):69-74.

LIU L, MA T C, LI S X, et al. Progress in cold and oil resistant rubber[J]. China Elastomerics, 2008, 18(2): 69-74.

[9] 区志霞,季品时,孙宝琴,等.耐寒耐油丁腈胶料的研究[J].特种橡胶制品,1985,6(1):9-17.

OU Z X, JI P S, SUN B Q, et al. Study on the cold and oil resistance of NBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 1985, 6(1): 9-17.

[10] 董超峰,李东升,李晓鹏,等.耐低温、耐油丁腈橡胶复合材料的制备[J].火箭推进,2016,42(4):84-89.

DONG C F, LI D S, LI X P, et al. Preparation of low-temperature resistant and oil resistant nitrile-butadiene rubber composite material[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(4): 84-89.

[11] 樊晓娜,魏明勇,陈朝晖,等.增塑剂TP-95和TP-90B对丁腈橡胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2008,29(4):8-11.

FAN X N, WEI M Y, CHEN Z H, et al. Effects of plasticizers TP-95 and TP-90B on properties of NBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 29(4): 8-11.

[12] 刘金岭,陆明,王珍,等.配合体系对丁腈橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(7):512-517.

LIU J L, LU M, WANG Z, et al. Effect of compounding systems on properties of NBR compounds[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(7): 512-517.

[13] HOCH M,毛杰,蒋鲸喆,等.增塑剂对氢化丁腈橡胶低温性能的

- 影响研究[J]. 特种橡胶制品, 2023, 44(3): 1-5.
- MOCH M, MAO J, JIANG J Z, et al. Study on effect of plasticizer on low temperature properties of HNBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2023, 44(3): 1-5.
- [14] 王慧明, 吕晓仁, 王世杰. 环己烷对潜油螺杆泵定子丁腈橡胶溶胀的影响[J]. 石油化工设备技术, 2014, 35(5): 55-58.
- WANG H M, LYU X R, WANG S J. Effect of cyclohexane on swelling properties of submersible screw pump stator nitrile rubber[J]. Petrochemical Equipment Technology, 2014, 35(5): 55-58.
- [15] 张清红, 钱文皎, 辛丽红, 等. 增塑剂对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2022, 20(9): 442-444.
- ZHANG Q H, QIAN W J, XIN L H, et al. Effect of plasticizer on properties of hydrogenated nitrile rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2022, 20(9): 442-444.
- [16] 刘洪, 魏福智, 强福智, 等. 橡胶硫化收缩率分析[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(19): 60-62.
- LIU H, WEI F Z, QIANG F Z, et al. Analysis of rubber vulcanization shrinkage rate[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015, 41(19): 60-62.
- [17] 丛川波, 杨春翔, 孟晓宇, 等. 增塑剂和异辛烷在丁腈橡胶中迁移过程的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(3): 27-29.
- CONG C B, YANG C X, MENG X Y, et al. The study of the migration process of plasticizer and isooctane in nitrile rubber[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(3): 27-29.

收稿日期: 2023-12-16

Development of Low-temperature Resistant Rubber Sealing Material for Braking Device and Its Compatibility with Lubricating Grease

LIU Jinpeng¹, LIU Zhiguo¹, CAO Jiangyong¹, ZHANG Xiaolin¹, DING Qi¹, SONG Chuanyun²

(1. Qingdao Borui Zhiyuan Anti-vibration Technology Co., Ltd, Qingdao 266114, China; 2. Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266031, China)

Abstract: The failure modes and principles of the rubber sealing part in railway vehicle braking device at low temperature were analyzed, the low-temperature resistant rubber sealing material was developed by optimizing the formula, the compatibility between the low-temperature resistant rubber sealing material and the lubricating grease was studied, and the low-temperature sealing test and fatigue test of the rubber sealing part were conducted to verify the low-temperature resistant rubber sealing material. The results showed that Molykote 55 lubricating grease had little effect on the volume change rate, physical properties, and low-temperature resistance of the low-temperature resistant rubber sealing material, making it suitable as a lubricating grease for the braking device. The rubber sealing part produced could meet the requirements of the low-temperature airtightness and fatigue life at -55°C .

Key words: low-temperature resistant sealing material; rubber sealing part; nitrile rubber; lubricating grease; braking device

专利

由稷昶新材料科技(上海)有限公司申请的专利(公布号 CN 117261014A, 公布日期 2023-12-22)“一种用于粉末氟橡胶生产方法及加工装置”,公开了一种粉末氟橡胶的生产方法及加工装置。该加工装置系统包括搅拌箱和对称安装在搅拌箱顶部的进料管,搅拌箱外侧下部对称安装有排料管,还包括固定安装在搅拌箱顶部中间的驱动电机,驱动电机的输出端固定连接转轴,转

轴下部两侧对称固定有搅拌主杆,锥形块固定连接在搅拌箱的内底面,转轴的底端与锥形块转动连接,插销对称安装在搅拌箱两侧中部,搅动机构安装在搅拌箱的内部下方,辅助机构设置在搅拌箱内部上方。该加工装置解决了现有搅拌装置搅拌效率不高,且在出料时由于氟橡胶乳液与含氟聚合物乳液反应后粉末沉淀可能会堆积在搅拌装置底面,不利于后续的出料操作的问题。

(信息来源于国家知识产权局)