

无模车削丁腈橡胶密封件的研制

向宇,肖凤亮,黄乐

(广州机械科学研究院有限公司,广东 广州 510700)

摘要:介绍一种无模硫化、车削加工的丁腈橡胶(NBR)密封件的配方设计和工艺流程。配方设计:选择中高丙烯腈含量的两种不同门尼粘度的 NBR 并用,采用过氧化物硫化体系并用硫黄和促进剂,以炭黑 N330 为补强填充剂。工艺流程:胶料在预成型过程中贴合密实,为硫化后胶筒浇注一层高硬度且不发脆的树脂外壳,然后进行车削。试验结果表明,采用车削加工法的试样物理性能与常规模压硫化试样基本一致,车削加工法可用于密封件的生产。

关键词:无模硫化;车削;丁腈橡胶;密封件

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4⁺² **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)03-0173-04

目前大部分密封件生产企业采用有模硫化法生产,其优点是可成批生产同规格产品,且采用注塑和多模腔技术可进行大批量生产,生产效率高;但有模硫化需设计、加工模具,模具设计、加工周期长,加工费用高,产品交货期长,小批量单件产品平均生产成本较高。由于橡胶与模具材料(通常是各类钢材)的线膨胀系数处于不同数量级,且橡胶配方中组分较多,各组分的线膨胀系数并不遵循加和定律,因此胶料收缩率的控制非常复杂,低于 2‰非常不易,且不同收缩率的胶料生产同一规格产品需要不同模具。

采用车削加工法加工密封件,无需模具设计、加工,可节省人力、财力;产品精度更高,外观更好;同一规格硫化胶筒可以车削尺寸在一定范围内的不同规格产品;在有预制硫化胶筒的情况下,车削产品立等可取;同规格或不同规格硫化胶筒可以集中采用硫化罐硫化,与模压制品相比极大地节省了人工和能耗。

本文以规格为 90 mm×105 mm×9.5 mm 的活塞杆用 Y 型密封圈为例,介绍无模车削丁腈橡胶(NBR)密封件的配方设计和工艺流程。

1 配方设计

一般配方胶料在无模硫化时易发泡,无法保

证产品的致密性。采用车削加工法的硫化胶必须具备良好的车削加工性能,以保证制品精度及车削面光滑,从而提高产品外观和使用性能。

1.1 增塑体系

对于 NBR 胶料,选用低硫和过氧化物硫化体系,相应硫化胶均有较小的压缩永久变形。但采用低硫硫化体系的 NBR 硫化胶硬度只能用填充补强体系调节,对于硬度要求较高(邵尔 A 型硬度不小于 85 度)的配方,靠炭黑提高硬度会使胶料的流动性变差,导致混炼与硫化工艺性能变差。采用过氧化物硫化体系的 NBR 硫化胶除了采用炭黑外,也可通过添加某些交联助剂提高硬度,而且齐聚酯、低相对分子质量乙烯基聚丁二烯共交联剂 Ricon 153D、助交联剂 SR350 和(甲基)丙烯酸酯交联助剂 SR519 等交联助剂为液态或预混粉末,在胶料混炼过程中可起增塑剂的作用,在硫化过程中可提高硫化胶的交联密度和硬度^[1]。

为使胶料在硫化前软、硫化后硬,本研究采用液体 NBR、齐聚酯和共交联剂 Ricon 153D 三种增塑剂单用或并用进行试验,试验配方如表 1 所示。

液体 NBR 常与 NBR 并用以降低胶料的门尼粘度,改善硫化前胶料的工艺性能,硫化时还能参与交联,不影响硫化产品的硬度。齐聚酯常用于过氧化物硫化体系中,可提高硫化胶的交联密度和硬度,因其为液体,硫化前可起增塑剂的作用。

作者简介:向宇(1984—),男,瑶族,湖南永州人,广州机械科学研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶配方工艺设计工作。

表 1 增塑剂变品种试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NBR ¹⁾	70	70	100	100
炭黑 N330	70	80	0	0
炭黑 N550	0	0	80	70
液体 NBR	30	30	0	0
齐聚酯	0	15	15	0
共交联剂 Ricon 153D	15	0	0	15

注:1)牌号为 N3345,德国朗盛公司产品。配方其余组分及用量为氧化锌 5,硬脂酸 1,氧化钙 90 5,防老剂 MB 2.5,胶易素 T-78 2,硫化剂 DCP 2,助交联剂 TAIC 1.25。

用。共交联剂 Ricon 153D 是质量分数为 0.65 的 1,2-聚丁二烯在硅酸钙中的预分散体,与齐聚酯的作用类似,硫化前可起到增塑作用,硫化时可显著增大硫化胶的交联密度,并在提高硬度的同时减小压缩永久变形^[2]。增塑剂对硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 增塑剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	87	92	85	85
100%定伸应力/MPa	6.7	8.2	7.7	11.4
拉伸强度/MPa	12.1	13.1	19.3	20.6
拉断伸长率/%	180	190	260	180
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	60	72	53
压缩永久变形 ¹⁾ /%				
(23±2)℃×22 h	24	51	8	8
(23±2)℃×48 h	26	55	9	7
100℃×22 h	30	87	22	16
100℃×70 h	33	95	28	18

注:1)压缩率 25%。硫化条件为 170℃/12 MPa×10 min。

从表 2 可以看出:液体 NBR/齐聚酯并用的 2[#] 配方胶料的 100%定伸应力与 4[#] 配方胶料相比较小,压缩永久变形尤其大;单用共交联剂 Ricon 153D 的 4[#] 配方胶料的 100%定伸应力和拉伸强度均较大、压缩永久变形小,较为符合密封圈的性能要求,因此试验选择单用共交联剂 Ricon 153D 来改善胶料的工艺性能。

1.2 生胶品种

要达到低压硫化密实的要求,胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]不宜低于 45,门尼粘度大于 65 的胶料更有助于减少气泡,但门尼粘度过高又会导致胶料加工性能差,因此选择合适的粘度是保证胶料工艺性能的关键之一。NBR 混炼胶

的门尼粘度主要受生胶门尼粘度的影响。本工作采用日本瑞翁公司生产的牌号为 N41 的 NBR(丙烯腈质量分数为 0.29,门尼粘度为 78±5)、德国朗盛公司生产的牌号为 N3345 的 NBR(丙烯腈质量分数为 0.33,门尼粘度为 45±5)和韩国现代公司生产的牌号为 N6280 的 NBR(丙烯腈质量分数为 0.34,门尼粘度为 77±5),研究生胶品种对胶料性能的影响,试验配方如表 3 所示,硫化胶物理性能如表 4 所示。

表 3 生胶变品种试验配方 份

组 分	配方编号				
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
NBR N3345	100	0	0	50	50
NBR N41	0	100	0	50	0
NBR N6280	0	0	100	0	50

注:配方其余组分及用量为炭黑 N330 70,氧化锌 5,氧化镁 10,防老剂 RD 0.5,防老剂 MB 2,胶易素 T-78 2,共交联剂 Ricon 153D 15,硫化剂 DCP 2,助交联剂 TAIC 1.25。

表 4 生胶品种对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔 A 型硬度/度	84	80	88	85	85
100%定伸应力/MPa	11.1	9.0	—	14.0	14.0
拉伸强度/MPa	17.9	17.7	17.4	16.8	18.9
拉断伸长率/%	140	160	100	120	130
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	34	34	37	41
压缩永久变形 ¹⁾ /%	12	14	12	15	12

注:1)100℃×22 h,压缩率 25%。硫化条件为 170℃/12 MPa×10 min。

将 5[#]~9[#] 配方混炼胶在开炼机上排气压实出片,并各剪取一块置于烘箱内,在 120℃下预热 1 h,然后硫化,硫化条件为 180℃×2 h,分别测量硫化前后试样密度,密度变化较大的胶料即为容易在低压硫化下鼓泡的胶料。各试样硫化前后密度对比如表 5 所示。

表 5 生胶品种对胶料硫化前后密度的影响

项 目	配方编号				
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)					
硫化前	1.24	1.18	1.25	1.26	1.25
硫化后	1.06	1.03	1.16	1.16	1.17
密度变化率/%	-14.52	-12.71	-7.20	-7.94	-6.40

从表 5 可以看出,采用高门尼粘度生胶的胶料在低压下硫化不易产生气泡,与资料介绍吻合。结合表 4 中硫化胶的物理性能可以看出,门尼粘度较高的胶料在强度方面有更好的表现,但其压缩永久变形略逊,这也符合 NBR 的基本规律。

综上所述,本研究最终选择中高丙烯腈含量的两种不同门尼粘度的 NBR(N3345 和 N6280)并用,采用过氧化物硫化体系(增塑体系)并用硫黄和促进剂,以炭黑 N330 为补强填充剂,优化配方为:NBR N3345 50,NBR N6280 50,炭黑 N330 70,氧化锌 5,轻质氧化镁 10,防老剂 RD 0.5,防老剂 MB 2,胶易素 T-78 2,共交联剂 Ricon 153D 15,硫化剂 DCP 2,助交联剂 TAIC 1.25。所得硫化胶的物理性能如表 6 所示。

表 6 优化配方硫化胶的物理性能

项 目	实测值	国外某公司指标
邵尔 A 型硬度/度	88	85±5
100%定伸应力/MPa	13.8	≥11
拉伸强度/MPa	20.4	≥16
拉断伸长率/%	140	≥130
压缩永久变形 ¹⁾ /%	14	≤15
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	≥20
回弹值/%	37	≥28

注:同表 4。

从表 6 可以看出,优化配方硫化胶性能满足指标要求。

2 工艺流程

车削密封件的工艺流程为:胶料混炼^{检验合格}→预成型→硫化罐硫化→外壳浇注→粗车外壳^{检验合格}→产品车削^{检验合格}→包装入库。

2.1 预成型

要在无模情况下硫化出密实的橡胶件,半成品的预成型至关重要,必须尽可能地排尽橡胶内部以及胶层与胶层之间的空气。本研究模仿轮胎贴胶设备自制了专用工装,以确保胶料在预成型过程中贴合密实。预成型工装结构如图 1 所示。

操作时将胶片一层层紧紧包裹在经隔离处理的外直径为 80 mm 的芯筒上,包裹过程中芯筒带

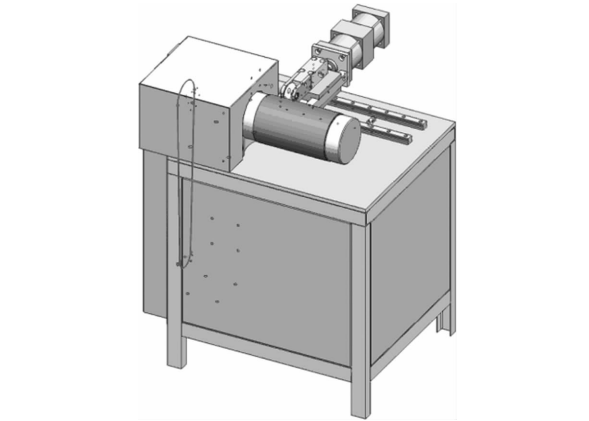


图 1 预成型工装示意

动胶料旋转,打压轮左右往复移动将胶料压实在芯筒上,直至达到规定的胶层厚度(包裹后外直径约为 115 mm)。

将压实的胶筒用耐热织物紧密包裹后用绳索或铁丝扎紧送入硫化罐硫化。

2.2 外壳浇注

因车削装夹时可能导致胶筒变形,本研究为硫化后胶筒附上一层高硬度且不发脆的树脂外壳,夹紧时既不变形也不破碎,且与橡胶基体粘合性良好,车削时外壳与胶层不分离。

本研究对多种树脂组成的各种固化体系进行试验,最终选择了室温固化的 191 不饱和聚酯树脂体系作为外壳浇注材料,其具有成本低、固化效率高等特点。

将树脂、填料、固化剂和促进剂按顺序加入浇注筒中搅拌均匀,然后将硫化好的胶筒慢慢浸入,以树脂淹没胶筒底部 25~40 mm 为宜。10~15 min 后树脂完全固化。浇注后半成品结构示意图和照片分别如图 2 和 3 所示。

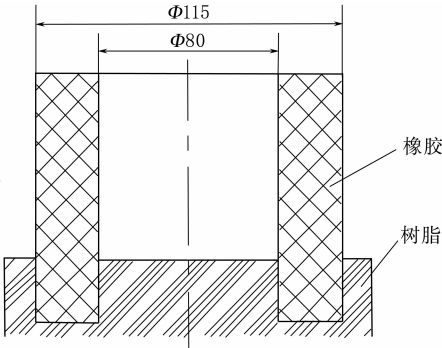


图 2 浇注后半成品结构示意图



图3 浇注后半成品照片

2.3 车削

待浇注树脂完全固化后,如果发现整个半成品的圆度不理想,则需要将外圈粗车1次,以保证整个半成品圆度和外直径一致,方便下一步产品车削。

根据确定的加工路线、刀具号、刀具形状、切削用量、辅助动作以及数值计算的结果,参照数控车床规定使用的功能指令代码及程序段格式,逐段编写加工程序并录入数控机床中。此外,还应附上必要的加工示意图、刀具示意图、机床调整卡和工序卡等其他加工条件。完成过程程序检查、试切对刀、空运行检查等工序后,即可开始加工产品。规格为90 mm×105 mm×9.5 mm的活塞杆用NBR Y型密封圈结构和实物照片分别如图4和5所示。

3 性能验证

为验证车削加工工艺的可行性,从无模硫化胶筒上车削2 mm厚的胶片,按照行业标准裁成哑铃形试样进行物理性能检测,并与模压硫化试样进行对比,结果如表7所示。

从表7可以看出,无模硫化车削试样与常规模压硫化试样胶料的物理性能几乎完全一致,证明无模硫化工艺可行。

4 结论

(1)选择中高丙烯腈含量的两种不同门尼粘度的NBR并用,采用过氧化物硫化体系(增塑体系)并用硫黄和促进剂,以炭黑N330为补强填充

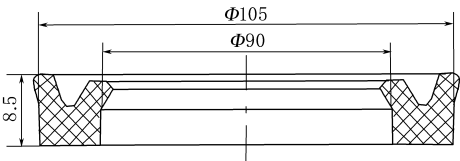


图4 活塞杆用Y型密封圈断面示意



图5 活塞杆用Y型密封圈照片

表7 无模硫化试样与模压硫化试样胶料的物理性能对比

项 目	无模硫化试样	模压硫化试样
邵尔 A 型硬度/度	87	88
100%定伸应力/MPa	13.2	13.8
拉伸强度/MPa	20.1	20.4
拉伸伸长率/%	140	140
压缩永久变形 ¹⁾ /%	13	14

注:同表4。

剂,可制备出定伸应力大、压缩永久变形小的密实胶料。

(2)经过预成型、硫化罐硫化、树脂外壳浇注工艺得到的胶料半成品可以在专用车床上车削出精度高、外观佳的橡胶密封件。

(3)采用车削加工法的试样物理性能与常规模压硫化试样基本一致,车削加工法可用于密封件的生产。

参考文献:

[1] 李锦山,胡海华,王维.低分子1,2-聚丁二烯对HNBR过氧化物硫化的影响[J].特种橡胶制品,2004,25(2):17-18.
[2] 魏明勇,樊晓娜,陈朝晖,等.低分子乙烯基聚丁二烯共交联剂对EPDM胶料性能的影响[J].橡胶工业,2009,56(3):154-157.

收稿日期:2012-09-24