

储存时间对丁腈橡胶性能的影响

张元寿,胡海华*,赵洪国,周雷,吴宇

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,甘肃 兰州 730060)

摘要:研究储存时间对丁腈橡胶(NBR)性能的影响。结果表明:随着NBR储存时间的延长,其生胶的门尼粘度降低,凝胶含量增大,胶料的硬度、撕裂强度和耐油性能变化不大;NBR储存时间超过2年后,其生胶的凝胶含量迅速增大,胶料的焦烧时间缩短,拉伸强度和拉伸伸长率大幅降低,耐低温性能略有降低。NBR的储存时间不宜超过2年。

关键词:丁腈橡胶;储存时间;凝胶含量;门尼粘度;耐低温性能

中图分类号:TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)05-37-03

丁腈橡胶(NBR)是由丁二烯和丙烯腈经乳液聚合反应制得的无规共聚物,其耐油性能好,物理性能优异,被广泛用于制造耐油橡胶制品如O形圈、软管、垫圈及燃料箱衬胶等。NBR属于不饱和橡胶,在使用和储存过程中会受到氧等活性自由基的攻击,导致NBR制品使用寿命缩短。

近年对NBR耐老化性能的研究较多。王彦等^[1]研究了炭黑和碳纳米管对常温和高温下NBR物理性能和耐热氧老化性能的影响。史政仁等^[2]通过共沉淀法和离子交换法制得硝酸根型水滑石(LDH-NO)和对苯乙烯磺酸钠改性水滑石(LDH-SSS),将其作为填料加入NBR中制备NBR/LDH复合材料,研究NBR/LDH复合材料的老化机理。结果表明,老化时NBR与LDH-SSS发生交联反应,复合材料的老化速率降低。周小惠等^[3]研究NBR耐热氧老化性能的改进,通过添加耐热助剂Irganox1520和采用橡塑共混工艺改善胶料的耐热氧老化性能。结果表明,橡塑共混比为80:20时,胶料的耐热氧老化性能提高,性能稳定性较好。游海军等^[4]采用加速老化试验方法研究NBR胶料热氧老化后的性能变化,并对其进行寿命预测。潘海宁等^[5]研究NBR在燃气介质中的耐老化性能。结果表明:在空气气氛下进行加速老化试验,预测的NBR试样使用寿命与实际使用寿命的

偏差超过80%;NBR试样在燃气气氛下的老化速率是热空气气氛下老化速率的2倍左右,且在燃气气氛下进行加速老化试验,预测的NBR试样使用寿命与实际使用寿命的偏差小于20%。王占彬^[6]和熊英等^[7]分别研究了NBR密封件在油环境下的老化机理和NBR在应力状态下的老化行为。

本工作研究储存时间对NBR性能的影响,为用户选用NBR尤其是高温聚合NBR以及根据生产情况确定NBR储存量提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号3604。1[#]—5[#]NBR的储存时间分别为1个月、1年、2年、2.5年、3年。

1.2 主要仪器

UR-2030型橡胶无转子硫化仪,青岛优肯科技股份有限公司产品;LX-A型橡胶硬度测试仪,上海试验仪器总厂产品;AI-7000S型拉力机,高铁电子仪器有限公司产品;Waters 150C型凝胶渗透色谱仪,美国沃特世公司产品;DMA242型动态机械热分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.3 配方

基本配方:NBR 100,炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 1。

1[#]—5[#]配方分别采用1[#]—5[#]NBR。

1.4 试样制备

胶料混炼在密炼机中进行,自动控制。5个配方胶料混炼工艺相同。混炼胶停放2 h后硫化,硫

作者简介:张元寿(1966—),男,甘肃兰州人,中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院工程师,学士,主要从事橡胶材料性能的研究。

*通信联系人

化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\times 35\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

玻璃化温度用DMA仪测试,测试条件:升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率 10 Hz , 温度范围 $-50\sim+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

其他性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 凝胶含量

不同储存时间NBR的凝胶含量如表1所示。从表1可以看出,随着NBR储存时间延长,其生胶的凝胶含量逐渐增大,尤其是NBR储存时间超过2年后,其生胶的凝胶含量迅速增大。

表1 不同储存时间NBR的凝胶含量

编号	凝胶质量分数 $\times 10^2$	编号	凝胶质量分数 $\times 10^2$
1 [#]	0	4 [#]	29.12
2 [#]	0.22	5 [#]	43.51
3 [#]	8.40		

2.2 灰分质量分数

不同储存时间NBR的灰分质量分数如表2所示。从表2可以看出,随着NBR储存时间延长,其生胶的灰分质量分数基本保持不变。

表2 不同储存时间NBR的灰分质量分数

编号	灰分质量分数	编号	灰分质量分数
1 [#]	0.004 2	4 [#]	0.004 0
2 [#]	0.004 1	5 [#]	0.004 1
3 [#]	0.004 2		

2.3 挥发分质量分数

不同储存时间NBR的挥发分质量分数如表3所示。从表3可以看出,NBR储存时间超过2年后,其生胶的挥发分质量分数减小。

表3 不同储存时间NBR的挥发分质量分数

编号	挥发分质量分数	编号	挥发分质量分数
1 [#]	0.003 0	4 [#]	0.002 2
2 [#]	0.003 0	5 [#]	0.002 0
3 [#]	0.003 0		

注:试验条件为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 。

2.4 门尼粘度和硫化特性

NBR生胶的门尼粘度和胶料的硫化特性如表4所示。从表4可以看出:随着NBR储存时间延

长,其生胶的门尼粘度下降;NBR储存时间在2年内时,其胶料的硫化特性变化不大;NBR储存时间超过2年后,其胶料的焦烧时间缩短,硫化速度加快。

表4 NBR生胶的门尼粘度和胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
生胶门尼粘度					
[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	96	96	95	90	88
胶料硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$)					
$F_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	4.00	4.23	4.21	4.56	5.58
$F_{\max}/(\text{N}\cdot\text{m})$	20.69	20.13	21.08	20.43	19.29
t_{10}/min	2.47	2.43	2.50	2.17	2.15
t_{90}/min	18.42	17.43	17.75	15.57	14.45

2.5 物理性能

NBR胶料的物理性能如表5所示。从表5可以看出:随着NBR储存时间延长,其胶料的硬度和撕裂强度变化不大;NBR储存时间超过2年后,其胶料的拉伸强度和拉断伸长率大幅降低。

表5 NBR胶料的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	73	72	72	72	73
300%定伸应力/MPa	18.7	18.2	18.8	21.3	—
拉伸强度/MPa	28.9	28.8	28.1	23.6	19.9
拉断伸长率/%	412	422	432	325	291
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	48	47	47	46	46

2.6 耐油性能

NBR胶料的耐油性能如表6所示。从表6可以看出,随着NBR储存时间延长,其胶料的耐油性能变化不大,这可能是在储存过程中NBR的结合丙烯腈含量没有变化。

表6 NBR胶料在标准油B中浸泡 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 后的性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	59	58	58	58	58
拉伸强度/MPa	13.91	13.56	13.62	12.45	12.34
拉断伸长率/%	240	244	241	224	209

2.7 低温性能

NBR胶料的低温性能如表7所示。从表7可以看出,随着NBR储存时间延长,其胶料的玻璃化温度略升高,这主要是因为随着储存时间延长,橡胶会发生老化、交联,导致分子结构发生变化。

表7 NBR胶料的玻璃化温度 °C

编号	玻璃化温度	编号	玻璃化温度
1 [#]	-6.2	4 [#]	-5.0
2 [#]	-6.2	5 [#]	-4.2
3 [#]	-6.3		

3 结论

(1) 随着NBR储存时间延长,其生胶的挥发分含量逐渐减小,凝胶含量逐渐增大,尤其是储存时间超过2年后,NBR的凝胶含量迅速增大。

(2) 随着NBR储存时间延长,其生胶的门尼粘度下降,胶料的硬度、撕裂强度和耐油性能变化不大;NBR储存时间超过2年后,其胶料的焦烧时间缩短,拉伸强度和拉伸伸长率大幅降低,耐低温性能略有降低。

综上所述,用户在使用NBR时,应尽量缩短储存时间,NBR的存储时间应不超过2年,以减小对

橡胶制品性能的影响。

参考文献:

[1] 王彦,段友顺,于洋,等. 炭黑和碳纳米管对丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(9):545-547.

[2] 史政仁,何显儒,李嘉骥. 丁腈橡胶与水滑石复合材料老化机理的研究[J]. 塑料工业,44(7):118-121.

[3] 周小惠,王显妮. 优化丁腈橡胶耐热氧化性能的研究[J]. 广东化工,2016,43(14):40-58.

[4] 游海军,张保岗,刘晓. 丁腈橡胶热氧老化性能研究及寿命预测[J]. 弹性体,2015,25(50):60-64.

[5] 潘海宁,严荣松,赵自军. 丁腈橡胶在燃气介质中的老化性能测试研究[J]. 计量学报,2015,36(4):444-448.

[6] 王占彬,肖淑华,范金娟. 丁腈橡胶密封圈液压油中的老化机理[J]. 宇航材料工艺,2014(4):64-67.

[7] 熊英,付宝强,郭少云. 丁腈橡胶应力加速老化行为的研究[J]. 装备环境工程,2012,9(3):52-55.

收稿日期:2017-09-21

Effect of Storage Time on Properties of Nitrile-Butadiene Rubber

ZHANG Yuanshou, HU Haihua, ZHAO Hongguo, ZHOU Lei, WU Yu
(CNPC Lanzhou Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The effect of storage time on the properties of nitrile-butadiene rubber (NBR) was studied. The results showed that, with the extension of storage time, the Mooney viscosity of raw rubber decreased, gel content increased, and the hardness, tear strength and oil resistance of the compounds changed little. When the storage period was more than two years, the gel content of raw rubber increased rapidly, the scorch time of the compounds was shortened, the tensile strength and elongation at break were reduced greatly, and low temperature resistance decreased slightly. The storage time of NBR should not exceed two years.

Key words: nitrile-butadiene rubber; storage time; gel content; Mooney viscosity; low temperature resistance

全球三元乙丙橡胶市值将以7.36%的
增长率增长

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

根据研究和市场(Research and Markets)公司的报告,2017—2021年全球三元乙丙橡胶(EPDM)市值预计以7.36%的复合年均增长率增长。天然橡胶价格波动以及合成橡胶需求增长是EPDM市值增长的主要动力。

生物基EPDM的商业化生产是EPDM市场的

发展趋势之一。生物基产品源于自然和生物可降解的资源,生物基EPDM具有生物可降解和可回收利用的特点,其环保和可持续性赋予其较高的发展潜力。EPDM的主要原材料乙烯可利用甘蔗制取,降低了对石化原料的依赖,减小了温室气体和碳排放量。朗盛集团开发了从甘蔗制取的环境友好型EPDM产品系列Keltan Eco。

该报告还指出,生物基EPDM与其他化合物的相容性研究有待加强,以促进其应用和推广。

(钱伯章)