

# 碳纳米管在氢化丁腈橡胶密封制品中的应用

向宇<sup>1,2</sup>, 吴俊<sup>1,2</sup>, 张晓辉<sup>1,2</sup>, 鲍志强<sup>1,2</sup>

(1. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510535; 2. 国家橡塑密封工程技术中心, 广东 广州 510535)

**摘要:** 研究碳纳米管在氢化橡胶橡胶(HNBR)密封制品中的应用。结果表明:碳纳米管用量对HNBR胶料的硫化特性影响不大;随着碳纳米管用量增大,硫化胶的100%定伸应力逐渐增大,拉断伸长率呈降低趋势,硬度、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形均先减小后增大,耐老化性能提高,耐油性性能差异不大,混炼胶的损耗因子( $\tan\delta$ )变化不明显;在应变扫描下,硫化胶 $\tan\delta$ 与硬度相关性较大;台架试验中添加8份碳纳米管的旋转油封的使用寿命明显延长,且工作中温升较小。

**关键词:** 碳纳米管;氢化丁腈橡胶;密封制品;旋转油封;使用寿命

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ333.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-5448(2019)08-0462-05

**DOI:** 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.08.0462

碳纳米管是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级,管子两端基本都封口)的一维量子材料,主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。碳纳米管质量轻,六边形结构连接完美,具有优异的力学性能、电学性能和化学性能<sup>[1-3]</sup>。

氢化丁腈橡胶(HNBR)是由丁腈橡胶(NBR)进行特殊加氢处理而得到的一种高度饱和弹性体,具有良好的耐油性能和耐热性能,优异的耐臭氧性能和耐化学腐蚀性能,较高的抗压缩永久变形性能、抗撕裂性能和耐磨性能,综合性能较为出色<sup>[2-5]</sup>。

张晓辉等<sup>[6]</sup>研究了碳纳米管对NBR性能的影响,并对其在旋转轴唇形密封圈中的应用进行研究,发现碳纳米管对NBR油封密封寿命有明显的改善,特别是在高速工况下。

HNBR在密封制品中的用量越来越大,在某些特定的环境中具有不可替代的作用。本工作探讨碳纳米管对HNBR胶料性能的影响,并进一步研究碳纳米管在HNBR密封制品中的应用。

**作者简介:** 向宇(1984—),男,湖南永州人,广州机械科学研究院高级工程师,硕士,主要从事橡胶密封制品配方技术及工艺研究工作。

**E-mail:** xxyy\_8453@163.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

HNBR,牌号C3446,德国朗盛公司产品;碳纳米管,牌号GTR,山东大展纳米材料有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品。

### 1.2 配方

按照1份碳纳米管替代2份炭黑N550的原则进行配方设计,试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
HNBR	6.52	7.24	8.23	8.66	13.93	16.90
炭黑N550	50	48	44	40	34	30
碳纳米管	0	1	3	5	8	10

注:配方其他组分及用量为氧化锌 5,氧化镁 5,硬脂酸 0.5,防老剂 1.5,增塑剂 5,硫化体系 10,其他 15。

### 1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,佰弘(上海)机械有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;50 t平板硫化机和旋转油封试验台架,中国台湾磐石石油工业公司产品;Zwick型电子万能试验机,德国Zwick公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 金属骨架处理

金属骨架处理流程为:车削(冲压)→抛丸→

超声波清洗→干燥→胶粘剂涂覆→胶粘剂固化。

#### 1.4.2 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:辊距调为1~2 mm,生胶塑炼,调大辊距,依次加炭黑、碳纳米管以及除硫化剂外的其他助剂,加料过程中可左右割刀、捣胶以加速吃粉,补强剂和软化剂吃粉完毕后分批加硫化体系助剂,左右割刀、翻炼、捣胶3~4次,辊距调为1 mm,打三角包3~5次,调大辊距,下片。

胶料通过挤出机挤出半成品,再与处理好的金属骨架复合一次硫化成型。硫化条件为165 °C/15 MPa×10 min。

#### 1.5 性能测试

(1) 硫化特性按照ASTM D2084—2011《用振动圆盘硫化计测定橡胶硫化性能的标准试验方法》进行测试。

(2) 硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试。抗撕裂性能按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形测定 第1部分:在常温和高温条件下》进行测试。

(3) 耐油性能按照GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试。

(4) 用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描。混炼胶应变扫描条件:温度 100 °C,频率 1.7 Hz,应变 2%~300%。硫化胶应变扫描条件:温度 100 °C,频率 1和10 Hz,应变 1%~50%。

(5) 旋转油封台架试验按照GB/T 13871.4—2007《密封件为弹性体材料的旋转轴唇形密封圈 第4部分:性能试验程序》进行。试验介质为32#机械油,润滑状态为1/2浸油,轴直径为100 mm,表面粗糙度为Ra 0.2,以恒定转速6 000 r·min<sup>-1</sup>正转20 h后停机4 h为1个周期,运行至出现明显泄漏为止。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

碳纳米管用量对胶料硫化特性的影响见表2。

表2 碳纳米管用量对胶料硫化特性(170 °C)的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	3	5	8	10
$F_L/(dN \cdot m)$	9.68	12.78	12.78	12.01	12.98	17.01
$F_{max}/(dN \cdot m)$	71.91	78.05	76.14	74.56	75.50	84.29
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	62.23	65.27	63.36	62.55	62.52	67.28
$t_{c2}/s$	29	23	26	26	28	25
$t_{90}/s$	227	219	208	208	270	270

从表2可以看出:添加碳纳米管后,胶料的 $F_L$ 和 $F_{max}$ 增大;当碳纳米管用量为1~5份时,随着碳纳米管用量的增大,胶料硫化特性变化不大;当碳纳米管用量达到8份以后,胶料的正硫化时间明显延长,交联密度增大。

### 2.2 物理性能

碳纳米管用量对硫化胶物理性能、耐老化性能和耐油性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:与未添加碳纳米管的硫化胶相比,添加碳纳米管的硫化胶硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉断永久变形、撕裂强度增大;随着碳纳米管用量的增大,硫化胶的定伸应力逐渐增大,拉断伸长率呈降低趋势,硬度、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形均先减小后增大。由于在配方设计时已经考虑了碳纳米管对硬度的影响,1份碳纳米管替代2份炭黑,在碳纳米管用量为1~3份时硫化胶硬度变化较小,在碳纳米管用量为5~8份时硬度下降,碳纳米管用量达到10份时硬度增大。这说明碳纳米管在低用量(1份)时对硫化胶硬度的贡献超过了炭黑N550的2倍,随着碳纳米管用量的增大,对硬度的影响降低,但在高用量(10份)时碳纳米管的作用又有突破性增长。拉伸强度变化也有相似的规律。

从表3还可以看出,随着碳纳米管用量的增大,硫化胶热老化后硬度、拉伸强度和拉断伸长率保持率增大,耐热老化性能提高,对耐油性能没有太大影响,各项性能基本在同一水平。

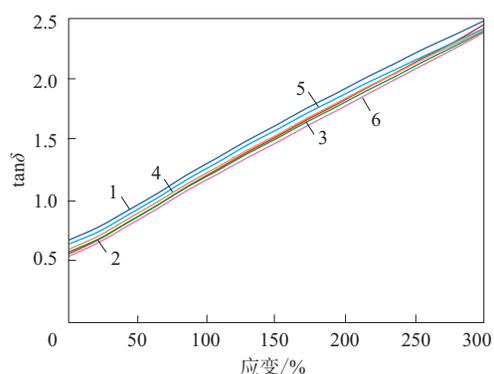
### 2.3 应变扫描

#### 2.3.1 混炼胶

混炼胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-应变曲线见图1。

表3 碳纳米管用量对硫化胶物理性能、耐老化性能和耐油性能的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	3	5	8	10
邵尔A型硬度/度	82	85	85	83	82	86
100%定伸应力/MPa	7.2	7.8	8.3	9.1	9.2	10.2
拉伸强度/MPa	22.0	25.4	24.3	22.6	22.2	24.5
拉断伸长率/%	302	313	302	291	281	284
拉断永久变形/%	10	20	15	15	15	20
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	40	49	48	47	51	62
压缩永久变形/%						
23℃×24 h	14	18	16	14	14	18
150℃×70 h	35	44	41	40	37	40
150℃×70 h热老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+3	+3	+3	+4	+4	+2
拉伸强度变化率/%	-9	-9	-8	-6	-5	-3
拉断伸长率变化率/%	-15	-13	-15	-10	-5	-9
150℃×70 h 901#油浸泡后						
邵尔A型硬度变化/度	0	0	+1	+2	+2	0
拉伸强度变化率/%	-1	-3	+5	+5	+3	+4
拉断伸长率变化率/%	-18	-20	-16	-15	-11	-10
体积变化率/%	+1	+2	+2	+2	+1	+2
质量变化率/%	+1	+1	+1	+1	+1	+1
150℃×70 h 903#油浸泡后						
邵尔A型硬度变化/度	-14	-14	-13	-11	-12	-12
拉伸强度变化率/%	-9	-10	-8	-10	-13	-11
拉断伸长率变化率/%	-4	-11	-10	-10	-9	-11
体积变化率/%	+25	+27	+27	+26	+25	+28
质量变化率/%	+19	+21	+21	+20	+19	+22



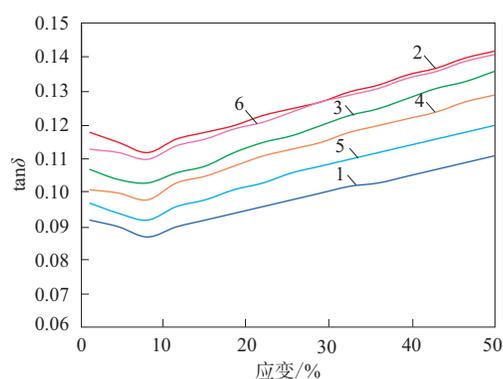
碳纳米管用量/份:1—0;2—1;3—3;4—5;5—8;6—10。

图1 混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

从图1可以看出,随着碳纳米管用量增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 变化不明显。由此可以推断,虽然碳纳米管用量增大会导致HNBR胶料流动性下降,但对混炼能耗并没有明显影响。这个结果与碳纳米管对NBR胶料的影响规律不同,与对氟橡胶(FKM)胶料的影响规律类似<sup>[7]</sup>。

### 2.3.2 硫化胶

硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线如图2和3所示。

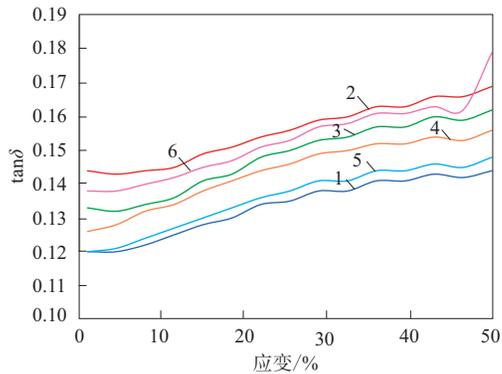


注同图1。

图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线(频率为1 Hz)

从图2和3可以看出:无论是在低频还是高频应变下, $\tan\delta$ 并未随着碳纳米管用量增大而有规律地变化,而是与硬度变化趋势一致,硬度越大的硫化胶在运动过程中生热越大。

张晓辉等<sup>[6-7]</sup>对碳纳米管在NBR和FKM中的应用研究表明,随着碳纳米管用量增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 增大。本试验中硫化胶 $\tan\delta$ 呈不规律变化可能是由于硬度的影响大于碳纳米管用量的影响。



注同图1。

图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线(频率为10 Hz)

由于添加碳纳米管会影响硫化胶硬度,胶料配方设计时应适当调整碳纳米管用量以均衡各项性能。

## 2.4 旋转油封性能

### 2.4.1 物理性能

综上所述,添加8份碳纳米管的胶料与未添加碳纳米管的胶料硬度相当,因此在旋转油封配方设计时添加8份碳纳米管,并制作 $100\text{ mm}\times 125\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ 旋转油封,测试其物理性能。

旋转油封胶料配方如表4所示。旋转油封成品性能如表5所示。

从表5可以看出:采用8份碳纳米管替代16份炭黑N550,两种配方旋转油封的硬度、拉伸强度和高温下压缩永久变形均相当,可以满足旋转油封常规性能指标要求;添加碳纳米管的旋转油封撕裂强度大幅提高,拉断伸长率略下降,拉断永久变形略大。

### 2.4.2 台架试验

双轴旋转油封试验台架如图4所示。

表4 旋转油封胶料配方 份

组 分	试验配方	对比配方
HNBR	100	100
炭黑N550	34	50
碳纳米管	8	0
氧化镁	5	5
氧化锌	5	5
硬脂酸	0.5	0.5
防老剂	1.5	1.5
增塑剂	5	5
减摩材料	17	17
硫化体系	10	10
合计	186	194

表5 旋转油封成品性能

项 目	试验配方	对比配方	指标
邵尔A型硬度/度	82	82	$80\pm 5$
100%定伸应力/MPa	7.8	7.2	
拉伸强度/MPa	22.2	22.0	$\geq 18$
拉断伸长率/%	281	302	$\geq 250$
拉断永久变形/%	15	10	
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	62	40	$\geq 35$
压缩永久变形/%			
23℃ $\times$ 24 h	14	14	
150℃ $\times$ 70 h	37	35	$\leq 60$



图4 双轴旋转油封试验台架

旋转油封台架试验表明:对比配方旋转油封从第121 h开始出现渗漏,第123 h出现大量泄漏,判定密封失效;添加碳纳米管的试验配方旋转油封从第400 h开始出现渗漏;对比配方旋转油封试验过程中的温度最高达到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而添加了碳纳米管的试验配方旋转油封温度最高仅为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,说明添加碳纳米管的旋转油封散热性能明显提高,有利于延长旋转油封的使用寿命。

## 3 结论

(1) 碳纳米管用量对HNBR胶料的硫化特性影响不大。

(2) 与未添加碳纳米管的硫化胶相比,添加碳纳米管的硫化胶硬度、100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、拉断永久变形增大;随着碳纳米管用量的增大,硫化胶的定伸应力逐渐增大,拉断伸长率呈降低趋势,硬度、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形均先减小后增大,耐老化性能提高,耐油性差异不大。

(3) 随着碳纳米管用量增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 变化不明显。在应变扫描下,硫化胶的 $\tan\delta$ 与硬度相关性较大。

(4) 旋转油封台架试验证明, 添加8份碳纳米管的旋转油封的使用寿命明显优于未添加碳纳米管的旋转油封, 且工作中温升较小。

#### 参考文献:

- [1] 李岩磊, 陆铭, 王永伟, 等. 碳纳米材料在橡胶材料中的应用研究进展[J]. 橡胶科技, 2018, 16(9): 5-10.  
 [2] 刘剑洪, 吴双泉, 何传新, 等. 碳纳米管和碳微米管的结构、性质及其应用[J]. 深圳大学学报(理工版), 2013, 30(1): 1-11.  
 [3] 张培亭, 高洪强, 肖建斌. 碳纳米管增强氢化丁腈橡胶的性能[J].

合成橡胶工业, 2017, 40(3): 202-206.

- [4] 袁兆奎, 赵鑫, 马文斌, 等. 碳纳米管补强丁腈橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 263-267.  
 [5] 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): 263-267.  
 [6] 张晓辉, 黄兴, 向宇, 等. 碳纳米管在丁腈橡胶中的应用研究[J]. 润滑与密封, 2018, 43(8): 143-147.  
 [7] 马明智, 向宇, 张晓辉, 等. 碳纳米管在氟橡胶旋转油封胶料中的应用[J]. 橡胶科技, 2018, 16(9): 28-31.

收稿日期: 2019-04-24

## Application of Carbon Nanotubes in Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Sealing Products

XIANG Yu<sup>1,2</sup>, WU Jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaohui<sup>1,2</sup>, BAO Zhiqiang<sup>1,2</sup>

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510535, China; 2. National Engineering Research Center of Rubber and Plastic Sealing, Guangzhou 510535, China)

**Abstract:** The application of carbon nanotubes in hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) sealing products was studied. The results showed that, the amount of carbon nanotubes had little effect on the vulcanization properties of HNBR compound. As the amount of carbon nanotubes increased, the modulus at 100% elongation increased gradually and the elongation at break decreased, the hardness, tensile strength, tear strength and compression set decreased first and then increased, the aging resistance was improved, and the oil resistance and the  $\tan\delta$  of compound changed little. Under strain scanning, the  $\tan\delta$  of vulcanizates were highly correlated with its hardness. The service life of rotary oil seal with 8 phr carbon nanotubes using bench test was obviously prolonged, and the heat generation in work was small.

**Key words:** carbon nanotube; hydrogenated nitrile butadiene rubber; sealing product; rotary oil seal; service life

### 百路驰推出两款长途商用卡车轮胎

百路驰(BFGoodrich)推出两款新型长途商用卡车轮胎, Highway Control S转向轮胎和Highway Control T拖车轮胎。

Highway Control S转向轮胎提供质量保证服务, 如果用户第1年的轮胎里程性能不满意, 或者在胎面使用寿命的50%之前, 将偿还轮胎价格的50%。

Highway Control T拖车轮胎也提供类似的保证, 如果用户两年内对轮胎耐磨性能不满意, 或者

在胎面使用寿命的50%之前, 将偿还轮胎价格的50%。

BFGoodrich Highway Control S轮胎可替代BFGoodrich ST 244, 规格包括: 11R22.5和11R24.5(负载等级分为G和H)、275/80R22.5(负载等级为G)和285/80R24.5(负载等级为G)。

BFGoodrich Highway Control T拖车轮胎可替代BFGoodrich TR 144, 规格包括: 11R22.5, 275/80R22.5, 11R24.5和285/75R24.5(负载等级为G)。

(钱伯章)