

丁腈橡胶低温性能的影响因素研究

郑兆杰

(南京利德东方橡塑科技有限公司, 江苏 南京 210028)

摘要:研究丁腈橡胶(NBR)低温性能的影响因素。分别考察了NBR结合丙烯腈含量、增塑剂品种、炭黑品种、硫化体系对NBR胶料3种低温性能技术指标[脆性温度、玻璃化转变温度(T_g)、低温回缩10%对应的温度(TR10)]的影响。结果表明:NBR的结合丙烯腈含量是影响NBR胶料低温性能的主要因素,其次是增塑剂品种和硫化体系;并用低结合丙烯腈含量NBR可以改善胶管类产品的低温性能,但不能改善密封橡胶制品的低温密封性能;炭黑品种对NBR胶料 T_g 和TR10的影响很小,但对脆性温度影响较明显。

关键词:丁腈橡胶;结合丙烯腈含量;低温性能;玻璃化转变温度;脆性温度;低温回缩试验

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4⁺2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)12-0675-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.12.0675



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

聚合物玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变,其对应的转变温度为玻璃化转变温度(T_g)^[1]。橡胶材料的冲击吸收功随温度降低而减小,当试验温度低于韧脆临界转变温度时,冲击吸收功明显下降,橡胶材料由韧性状态变为脆性状态,这种现象称为低温脆性,对应的温度为该橡胶材料的脆性温度。按照GB/T 7758—2002《硫化橡胶 低温性能的测定 温度回缩法(TR试验)》,在室温下将硫化胶拉伸至规定长度,迅速冷冻,使硫化胶失去弹性,然后以均匀的速率升高温度,使其弹性恢复,10%回缩率对应的温度称为TR10。

T_g 、脆性温度和TR10都可以表征橡胶材料的低温性能。 T_g 和TR10侧重的是橡胶材料在低温下的弹性。对于密封气体、油脂、液体油等的橡胶制品, T_g 和TR10可以作为评价其产品质量的指标。汽车刹车胶管、输水胶管、输油胶管、真空胶管等在实际使用过程中会受到不同方向的力的作用,如果胶管低温性能差,胶管在低温下受力后会发​​生断裂,造成产品失效,脆性温度可以用来表征这类产品用材料的低温性能^[2-3]。

本工作以丁腈橡胶(NBR)为例,研究橡胶低温性能及其影响因素,希望可以为配方设计工作

提供借鉴。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号1846F(结合丙烯腈质量分数为0.18),德国朗盛公司产品;牌号DN2850(结合丙烯腈质量分数为0.28),日本瑞翁公司产品;牌号3345C(结合丙烯腈质量分数为0.33),朗盛(常州)有限公司产品;牌号N220S(结合丙烯腈质量分数为0.42),日本JSR公司产品。其他助剂均为市售工业级产品。

1.2 配方

NBR(变牌号) 100,炭黑(变品种) 60,陶土 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂(变品种) 20,防老剂MBI-80(有效成分质量分数为0.8) 1,硫化体系 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,山东博控股股份有限公司产品;XLQ-350×350×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;M-3000FA型硫化仪、JDL-2500N型电子式拉力试验机,低温回缩仪、低温脆性试验机,高铁(东莞)检测仪器有限公司产品;差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至1 mm,生胶塑炼5 min,加

作者简介:郑兆杰(1990—),男,江苏南京人,南京利德东方橡塑科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶密封制品的性能研究。

E-mail:1142704716@qq.com

炭黑、陶土、氧化锌、硬脂酸、增塑剂、防老剂、硫化剂,吃料完毕后,打卷6次,调小辊距,薄通6次,混炼均匀后下片,停放24 h。

用平板硫化机硫化试样,硫化条件为160℃×30 min,停放24 h,裁样。

1.5 性能测试

拉伸性能按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;邵尔A型硬度按GB/T 531—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(邵氏硬度)》进行测试;脆性温度按GB/T 1682—2014《硫化橡胶 低温脆性的测定 单试样法》进行测试; T_g 按GB/T 19466.2—2004《塑料 差示扫描量热法(DSC)第2部分:玻璃化转变温度的测定》进行测试;TR10按GB/T 7758—2002进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NBR的结合丙烯腈含量对胶料低温性能的影响

NBR的结合丙烯腈含量对胶料低温性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:随着NBR结合丙烯腈含量的增大,胶料硬度增大,脆性温度、 T_g 和TR10均呈升高趋势,这是由于引入丙烯腈使橡胶分子链柔顺

表1 NBR结合丙烯腈含量对胶料低温性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
组分用量/份					
NBR 1846F	100	0	0	0	70
NBR DN2850	0	100	0	0	30
NBR 3345C	0	0	100	0	0
NBR N220S	0	0	0	100	0
炭黑N550	60	60	60	60	60
增塑剂DOS	20	20	20	20	20
硫黄S-80	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD	1	1	1	1	1
促进剂CZ	2	2	2	2	2
硫化胶性能					
邵尔A型硬度/度	64	66	66	71	65
拉伸强度/MPa	12.3	13.3	11.3	12.2	12.5
拉伸伸长率/%	403	507	465	470	453
脆性温度/℃	-55	-40	-27	-17	-47
T_g /℃	-60	-49	-41	-22	
TR10/℃	-54	-40	-33	-18	-40

性变差^[4]; T_g 与NBR的结合丙烯腈含量近似呈线性关系;当高结合丙烯腈含量的NBR DN2850与低结合丙烯腈含量的NBR 1846F并用时,胶料脆性温度较NBR DN2850胶料显著降低,TR10保持稳定。

对于胶管类产品,可以通过并用低结合丙烯腈含量NBR来提高其低温性能,但是对于密封胶制品,不能通过并用低结合丙烯腈含量NBR的方法来提高产品低温密封性能。

2.2 增塑剂品种对胶料低温性能的影响

增塑剂品种对NBR胶料低温性能的影响如表2所示。

表2 增塑剂品种对NBR胶料低温性能的影响

项 目	配方编号			
	3 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
组分用量/份				
NBR 3345C	100	100	100	100
增塑剂TP-90B	0	0	20	0
增塑剂TOTM	0	20	0	0
增塑剂TP-759	0	0	0	20
增塑剂DOS	20	0	0	0
炭黑N550	60	60	60	60
硫黄S-80	0.6	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD	1	1	1	1
促进剂CZ	2	2	2	2
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	66	68	66	66
拉伸强度/MPa	11.3	11.9	11.8	10.6
拉伸伸长率/%	465	473	460	438
脆性温度/℃	-27	-24	-32	-29
T_g /℃	-41	-34	-46	-40
TR10/℃	-33	-29	-39	-35

增塑剂TP-90B,DOS,TOTM,TP-759的相对分子质量分别为336,426,546,1 000~2 000。从表2可以看出:添加增塑剂TP-90B的胶料脆性温度、 T_g 和TR10最低,这是因为增塑剂TP-90B的相对分子质量小且其与NBR的相容性极佳,增塑效果好^[5];添加增塑剂TOTM的胶料脆性温度、 T_g 和TR10最高,低温性能最差;增塑剂TP-759是聚酯和聚醚的聚合物,虽然其相对分子质量较增塑剂TOTM大,但是添加增塑剂TP-759的胶料低温性能较添加增塑剂TOTM的胶料优异;添加增塑剂DOS的胶料与添加增塑剂TOTM的胶料脆性温度相差不大,但是 T_g 相差较大,因此应根据产品的实际使用工况选择合适的低温性能指标。

增塑剂的加入提高了橡胶分子链的柔顺性和活动性,从而改善了胶料的耐寒性能^[6]。加入大量增塑剂可以明显提高胶料的耐寒性能,配方工作者可以根据不同产品的性能要求,选择合适的增塑剂用量。

2.3 炭黑品种

炭黑品种对NBR胶料低温性能的影响如表3所示。

表3 炭黑品种对NBR胶料低温性能的影响

项 目	配方编号			
	3 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
组分用量/份				
NBR 3345C	100	100	100	100
炭黑N550	60	0	0	0
喷雾炭黑	0	60	0	0
炭黑N330	0	0	60	0
炭黑N774	0	0	0	60
增塑剂DOS	20	20	20	20
硫黄S-80	0.6	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD	1	1	1	1
促进剂CZ	2	2	2	2
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	66	60	65	61
拉伸强度/MPa	11.3	10.8	14.7	12.3
拉断伸长率/%	465	515	454	552
脆性温度/℃	-27	-34	-27	-34
$T_g/℃$	-41	-41	-39	-41
TR10/℃	-33	-34	-32	-34

从表3可以看出:炭黑品种对胶料的 T_g 和TR10影响不大;从 T_g 和TR10来看,添加喷雾炭黑和炭黑N774的胶料低温性能略好,但差距不大;从脆性温度来看,添加喷雾炭黑和炭黑N774的低温性能最好,其次是添加炭黑N550和N330的胶料。这可能是因为炭黑粒径越小、结构越高,炭黑与生胶的结合量越多,结合力越大,限制了橡胶大分子链的自由移动,从而降低了胶料的低温性能。

2.4 硫化体系

硫化体系对NBR胶料低温性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:14[#]配方胶料低温性能最好,硬度和拉伸强度较高,但是拉断伸长率较低;3[#]配方胶料低温性能和常规物理性能均优异;12[#]和13[#]配方胶料的低温性能较差。由此可知,过氧化物硫化体系胶料的低温性能优于有效硫化体系和传

表4 硫化体系对NBR胶料低温性能的影响

项 目	配方编号			
	3 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
组分用量/份				
NBR 3345C	100	100	100	100
炭黑N550	60	60	60	60
增塑剂DOS	20	20	20	20
硫黄S-80	0.6	1.2	2	0
促进剂TMTD	1	0.2	0.8	0
促进剂CZ	2	1	1	0
硫化剂DCP	0	0	0	3
助交联剂TAIC	0	0	0	2
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	66	63	70	76
拉伸强度/MPa	11.3	9.6	12.1	13.3
拉断伸长率/%	465	563	310	140
脆性温度/℃	-27	-27	-26	-31
$T_g/℃$	-41	-35	-35	-42
TR10/℃	-33	-31	-30	-34

统硫黄硫化体系胶料,这是因为过氧化物硫化体系胶料的体积膨胀系数($6.04 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)大于硫黄硫化体系硫化胶的体积膨胀系数($4.56 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),胶料的体积膨胀系数大,橡胶分子链链段活动的自由空间增大,有利于 T_g 的降低^[7-9]。

3 结论

(1) NBR胶料低温性能的主要影响因素是NBR的结合丙烯腈含量,其次是增塑剂品种和硫化体系。

(2) 并用低结合丙烯腈含量NBR可以明显改善胶管类产品的低温性能,但是不适用于改善密封橡胶制品的低温密封性能。

(3) 炭黑品种对NBR胶料 T_g 和TR10的影响很小,但对脆性温度影响较明显。

(4) 在橡胶低温性能的3种表征指标中, T_g 和TR10更侧重于橡胶材料在低温下的弹性,而脆性温度侧重于橡胶材料在低温下的韧性,应根据橡胶产品的实际工况和使用要求选择合适的技术指标。

参考文献:

- [1] 翁国文. 实用橡胶配方技术[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2014: 280-289.
- [2] 朱江, 辛国荣, 庞必幸. 丁腈橡胶低耐寒耐油性性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(2): 26-29.
- [3] 陈晓骏. 高弹性低压永久变形丁腈橡胶密封材料的研究[J]. 橡

- 胶科技, 2018, 16(8): 33-35.
- [4] 牛晓云, 杨国彩. 耐寒NBR配方的研究[J]. 橡胶工业, 2004, 51(12): 733-735.
- [5] 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.
- [6] 王亮燕, 陶平, 邹惠芳, 等. 环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 245-249.
- [7] 陆延, 王阿娜. 配合剂对丁腈橡胶低温性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(6): 39-41.
- [8] 聂恒凯, 侯亚合. 橡胶材料与配方[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [9] 王勇, 周琦, 辛振祥, 等. 硫化体系对NBR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 28-30.
- 收稿日期: 2019-06-21

Study on Influencing Factors of Low-temperature Characteristics of NBR

ZHENG Zhaojie

(Nanjing Orientleader Technology Co., Ltd., Nanjing 210028, China)

Abstract: The influencing factors of low-temperature characteristics of nitrile butadiene rubber (NBR) were studied. The effects of the bound acrylonitrile content of NBR, the varieties of plasticizer and carbon black, and the curing system on the low-temperature characteristics of NBR compound, i. e. brittleness temperature, glass transition temperature (T_g), and the temperature corresponding to the low temperature retraction rate of 10% (TR10), were investigated. The results showed that the bound acrylonitrile content of NBR was the main factor affecting the low-temperature characteristics of NBR compound, followed by plasticizer varieties and curing system. By blending with the NBR with low bound acrylonitrile content, the low-temperature characteristics of rubber hoses were improved, but the sealing properties of sealing rubber products under low temperature didn't show significant improvement. The varieties of carbon black had little effect on T_g and TR10 of NBR compound, but had an obvious effect on brittleness temperature.

Key words: nitrile butadiene rubber; bound acrylonitrile content; low-temperature characteristics; glass transition temperature; brittle temperature; low-temperature retraction test

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就, 纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年, 在迎来建国70周年华诞之际, 中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部, 邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员, 编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》), 并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语, 概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌, 涵盖轮胎、力车胎、胶

管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章, 并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势, 对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望, 内容充实、图文并茂, 具有重大历史和现实意义, 颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸, 正文320页, 每本定价1 000元(含邮费, 可开发票), 数量有限, 欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。