

碳纳米管对氢化丁腈橡胶性能影响的研究

李 伟, 刘 楠, 梁永鹏, 张贺广*

(河北华密新材料科技股份有限公司, 河北 邢台 055150)

摘要: 选用高饱和度低丙烯腈含量的氢化丁腈橡胶(HNBR), 通过机械混炼的方法加入不同量的碳纳米管(CNTs), 研究CNTs用量对HNBR的物理性能、高温拉伸性能、耐磨性能和低温性能的影响。结果表明, 加入CNTs使胶料拉伸强度和定伸应力有不同幅度的提高, 对拉伸伸长率有降低作用, 可提高胶料的高温拉伸强度、耐磨性能和低温性能, 使HNBR产品适应更严苛的工况。结合使用工况利用CNTs的取向性有助于提高产品性能。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 碳纳米管; 物理性能; 耐磨性能; 低温性能; 取向性

中图分类号: TQ330.38

文章编号: 2095-5448(2021)12-0599-03

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.12.0599



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氢化丁腈橡胶(HNBR)由腈基、亚甲基链和少量C=C双键组成。饱和的亚甲基链赋予橡胶优异的弹性及耐热、耐老化和耐低温屈挠性能, 而腈基赋予其耐油性。基于HNBR的优良性能, 其在密封制品中的用量越来越大, 在某些特定环境中尤其在高速列车、武器装备和航空航天飞行器等高科技领域具有不可替代的作用^[1-2]。

碳纳米管(CNTs)是一种准一维碳纳米材料, 由于其独特的结构和优异的性能成为纳米材料领域的研究热点^[3]。CNTs具有很大的长径比, 单壁CNTs的拉伸强度可达钢的100倍, 而密度仅为钢的1/7, 并具有超高韧性, 在空气中700℃以下基本不氧化^[4]。

本工作探讨了CNTs用量对HNBR的物理性能、高温拉伸性能和低温性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号LT2007, 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品; 氧化锌, 牌号NC105,

作者简介: 李伟(1991—), 男, 河北任县人, 河北华密新材料科技股份有限公司工程师, 学士, 主要从事特种橡胶配方和工艺的研究工作。

*通信联系人(zhg2086@163.com)

首利国际贸易(上海)有限公司产品; CNTs, 牌号GTR-400, 山东大展纳米材料有限公司产品; 炭黑N774, 上海卡博特化工有限公司产品; 硫化剂DCP, 济南和浦橡胶有限公司产品。

1.2 配方

为减少含胶率对胶料低温性能的影响, 按照1份CNTs代替1份炭黑N774的原则设计配方, 配方中CNTs用量如表1所示。

表1 CNTs用量

组 分	配方编号				
	1	2	3	4	5
炭黑N774	100	95	90	85	80
CNTs	0	5	10	15	20

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; HS-50T-NTMO型平板硫化机, 华城模具机械厂产品; UR-2010SD型无转子硫化仪和UT-2080型电子拉力机, 优肯科技股份有限公司产品; LX-A型硬度计, 上海自九量具有限公司产品; GT-7017-EM1型老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

1 L密炼机设定温度为100℃, 转子转速为30

$r \cdot \min^{-1}$,混炼工艺为:生胶塑炼2 min→加氧化锌和硬脂酸,混炼1 min→加2/3炭黑、CNTs和增塑剂混合物,混炼2 min→加剩余填料和硫化剂DCP,混炼2 min→提压砣、压压砣1 min→排胶。

排胶后在开炼机上包辊,左右割刀各3次,薄通打三角包5次,下片停放。隔日返炼,薄通打三角包2次,同方向薄通3次,调整辊距为2.5 mm,胶料包辊,混炼3 min,下片备用。

1.4.2 硫化胶

将混炼胶在室温下停放4 h以上,采用无转子硫化仪于170 °C下测试胶料的 t_{90} 。试样采用平板硫化机进行硫化。

物理性能和低温性能测试试样尺寸为150 mm×150 mm×2 mm,DIN磨耗试样尺寸为 $\phi 16$ mm×10 mm,硫化条件为170 °C/10 MPa×(t_{90} +0.5 min),二次硫化条件为150 °C×4 h。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试;DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008进行测试;低温脆性按照GB/T 1682—2014进行测试;低温回缩试验按照GB/T 7758—2002进行。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

胶料的物理性能测试结果如表2所示。

从表2可以看出:CNTs对胶料的拉伸强度有一定提升作用,随着CNTs用量的增大,胶料的拉伸强度逐渐增大,当拉伸方向与压延方向平行时增强作用较为明显;CNTs对胶料的拉断伸长率有负面作用,当拉伸方向与压延方向平行时负面作用较为明显。

CNTs作为准一维碳纳米材料,使用常规方法混炼,可以使其在橡胶中达到一定的取向,并且通过性能测试可以直观表征。这意味着使用含CNTs的胶料时需考虑产品的受力方式,使其取向性对产品性能带来积极作用。

2.2 高温性能和耐磨性能

胶料的高温性能和耐磨性能测试结果如表3所示。

表2 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	81	84	86	89	90
压延方向					
100%定伸应力/MPa	13.5	17.7	19.2	22.6	24.3
拉伸强度/MPa	23.0	25.5	25.9	26.5	27.9
拉断伸长率/%	175	163	150	121	128
拉断永久变形/%	2	4	4	6	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	25	27	26	27
垂直于压延方向					
100%定伸应力/MPa	11.8	13.4	12.3	14.2	15.8
拉伸强度/MPa	21.6	22.7	24.3	23.6	24.8
拉断伸长率/%	188	185	197	173	163
拉断永久变形/%	4	2	4	4	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	28	30	29	29
150 °C×70 h热空气老化后(压延方向)					
邵尔A型硬度变化/度	+6	+5	+5	+5	+4
拉伸强度变化率/%	-5.6	-9.5	-7.8	-3.5	-11.6
拉断伸长率变化率/%	-1.8	-6.8	-20.6	-2.0	-19.3

表3 胶料的高温性能和耐磨性能

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
高温 ¹⁾ 拉伸强度/MPa	5.8	8.5	8.3	8.2	8.8
DIN磨耗量/mm ³	194.4	195.0	190.3	188.8	182.1

注:1)温度为150 °C。

从表3可以看出,配方2胶料在150 °C下的拉伸强度提高至8.5 MPa,比配方1胶料提高了47%,之后随CNTs用量的增大其拉伸强度基本保持不变,说明CNTs在一定用量范围内对胶料的高温拉伸性能有较大提升作用。这是因为CNTs具有良好的导热性,可将积聚的热量迅速散失,降低了橡胶的热疲劳损失^[5]。

从表3还可以看出,添加5份以上CNTs胶料的DIN磨耗量明显减小,说明CNTs能提高胶料的耐磨性能。CNTs的棒状结构、大长径比和极高的弹性模量使其在橡胶中起到增强骨架的作用,另外磨耗试样表面的碎屑掉落也印证了CNTs对胶料耐磨性能的增强机理^[6]。

2.3 低温性能

胶料的低温性能测试结果如表4所示。

从表4可以看出:随着CNTs用量的增大,胶料的 T_{R10} 有所降低,但变化幅度较小;当CNTs用量为5份时,胶料的脆性温度降至-62 °C,当CNTs用量为10份时,胶料的脆性温度进一步降至-67 °C,之后随着CNTs用量的继续增大,胶料的脆性温度不

表4 胶料的低温性能						℃
项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	
$T_{R10}^{1)}$	-28.4	-28.9	-29.0	-28.8	-28.0	
低温脆性温度	-56	-62	-67	-67	-67	

注:1) 低温回缩试验中回缩率为10%所对应的温度。

再降低。由此可以看出CNTs对HNBR脆性温度的改善作用比对 T_{R10} 显著。

此现象说明CNTs在HNBR中形成了完整的网状增强结构,对橡胶低温下的瞬时冲击起到了良好的保护作用。而 T_{R10} 表征橡胶的玻璃化温度,主要取决于橡胶本身的化学结构,因此CNTs对 T_{R10} 降低幅度影响较小。

对于橡胶产品的使用,例如动密封制品,脆性温度的降低使产品开始运动时不易破裂,随着运动的持续进行,温度迅速升高,产品也随之恢复弹性。因此可以认为CNTs的添加对HNBR胶料的低温性能有一定改善作用。

3 结论

(1) CNTs在HNBR中可以形成网状增强结构,使其定伸应力和拉伸强度大幅度提高,拉断伸长

率有一定程度下降;产品生产中需注意CNTs的取向性,结合工况有针对性地提高产品性能。

(2) CNTs可提高HNBR胶料的高温拉伸强度和耐磨性能,有助于产品适应更严苛的使用工况。

(3) CNTs可提高HNBR胶料的低温性能,尤其对动密封制品的使用有一定的帮助。

(4) HNBR中CNTs添加量为5~10份时,胶料综合性能良好。

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] 向宇,吴俊,张晓辉,等. 碳纳米管在氢化丁腈橡胶密封制品中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(8):462-466.

[3] 李丽霞. 石墨烯/PMMA和多壁碳纳米管/PMMA复合材料的热降解动力学研究[J]. 塑料科技,2020,48(6):33-38.

[4] 隋刚,梁吉,朱跃峰,等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的实验研究[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(3):156-159.

[5] 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.

[6] 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.

收稿日期:2021-07-27

Effect of Carbon Nanotubes on Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber

LI Wei, LIU Nan, LIANG Yongpeng, ZHANG Heguang
(Hebei Huami New Material Technology Co., Ltd, Xingtai 055150, China)

Abstract: The effect of the amount of carbon nanotubes (CNTs) on the physical properties, high temperature tensile properties, wear resistance and low temperature properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) was studied using the HNBR with high saturation and low acrylonitrile content. The results showed that the addition of CNTs could improve the tensile strength and modulus of the compound in different ranges, reduce the elongation at break, and improve the high temperature tensile strength, wear resistance and low temperature properties of the compound, so that HNBR products could be adapted to more severe working conditions. The orientation of CNTs could be used in combination with the working conditions to improve product performance.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; carbon nanotubes; physical property; wear resistance; low temperature property; orientation

欢迎关注微信公众号“橡胶工业传媒”
免费在线阅读最新6期电子刊