

氢化丁腈橡胶/丁腈橡胶耐热密封复合材料的性能研究

张兆红,李培培,王再学,郑招展

(徐州工业职业技术学院,江苏 徐州 221140)

摘要:研究炭黑、白炭黑、碳酸钙和陶土对氢化丁腈橡胶(HNBR)/丁腈橡胶(NBR)耐热密封复合材料的硫化特性、物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能的影响。结果表明:白炭黑补强并用胶的耐热空气老化性能和耐油性能较好,但压缩永久变形大;陶土和碳酸钙补强并用胶的各项性能均较差;炭黑N220补强并用胶的物理性能较好,压缩永久变形小,更适合作为制备HNBR/NBR耐热密封材料的补强填料;炭黑N220和N330在并用胶中分散均匀,而炭黑N770分散不均匀,粒子聚集体较多。

关键词:氢化丁腈橡胶;丁腈橡胶;补强填料;复合材料;耐热性能;炭黑;分散性

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38

文章编号:2095-5448(2023)05-0222-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.05.0222



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

耐热密封材料需要同时具备良好的物理性能和耐热性能。丁腈橡胶(NBR)常用于耐油密封材料,但其分子结构中的碳碳双键使其在耐热性能方面表现较差。随着老化温度的升高,NBR的硬度增大,拉伸伸长率下降,这会导致其在高温密封应用中的使用寿命缩短^[1-2]。

氢化丁腈橡胶(HNBR)是由NBR氢化制得的橡胶材料。由于分子链上的双键减少,HNBR的饱和度增大,因此其同时具有NBR的耐油性能和良好的耐热性能^[3-4]。韩忠民等^[5]采用HNBR研制了橡胶膜片,该膜片比NBR膜片具有更好的耐高温性能、耐臭氧性能、耐燃油介质性能、耐老化性能和气密性。此外,HNBR膜片性能稳定,使用寿命延长。I. A. HUSSEIN等^[6]研究了HNBR/NBR并用胶的性能,结果表明,HNBR与NBR热力学不相容,

而机械相容性较好。

HNBR和NBR需经过补强才能表现出良好的物理性能^[7]。目前常用的补强剂有炭黑、白炭黑、碳酸钙等。本工作研究炭黑、白炭黑、碳酸钙和陶土对HNBR/NBR耐热密封复合材料性能的影响,及炭黑在胶料中的分散性。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号N41,丙烯腈质量分数为28%~30%,中国石油兰州石化公司产品;HNBR,牌号3446,丙烯腈质量分数为34%,朗盛化学中国有限公司产品;炭黑N220,山西三强炭黑有限公司产品;炭黑N330和N770,江苏海安县东洋化工厂产品。

1.2 试验配方

HNBR/NBR 25/75,补强填料(变品种) 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂MB 1,增塑剂DBP 10,丙三醇 2,硫磺 1,硫化剂DCP 3,促进剂TMTD 0.3,促进剂DM 1。

基金项目:江苏徐州市级课题(KC21042);江苏省高职院校教师专业带头人高端研修项目(2021GRGDYX050,2020GRGDYX098)

作者简介:张兆红(1969—),女,山东泰安人,徐州工业职业技术学院副教授,硕士,主要从事高分子材料性能研究。

E-mail:zzhandxu@sina.com

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和QLB-50D/Q型平板硫化机,无锡第一橡塑机械有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和炭黑分散度仪,高铁科技股份有限公司产品;JDL-2500型拉力试验机,江都市新真威试验机械有限责任公司产品;401B型老化试验箱,上海实验仪器总厂产品。

1.4 试样制备

将HNBR,NBR分别塑炼1 min,在开炼机上混合均匀,调整辊距和挡胶板以控制适宜的堆胶胶,依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂、补强填料、丙三醇、增塑剂DBP进行混炼,最后加入硫化剂混炼均匀,薄通下片。

混炼胶停放16 h后在无转子硫化仪上测定胶料的硫化特性。

混炼胶在平板硫化机上硫化,压缩永久变形试样硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times(t_{90}+3\text{ min})$,其他试样硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

(1)硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,试验温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子振动角度为 $\pm 1^{\circ}$,测试压力为 12.5 MPa 。

(2)硬度、拉伸性能和撕裂性能分别按照GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。

(3)耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 。

(4)压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试,试样类型为A型,压缩率为15%,压缩时间为144 h,温度为室温。

(5)耐油性能按照GB/T 1690—2010进行测试,液体介质为机油,测试时间为144 h,温度为室温。

(6)炭黑分散度测定采用炭黑分散度仪观察炭黑在硫化胶中的分散程度,试样取自厚度4 mm以上的硫化胶块,用专用裁刀裁切胶块,取新鲜切面置于炭黑分散仪的取像口,摄取切面处炭黑分散图像,统计分析炭黑粒子尺寸和炭黑分散等级。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同补强填料HNBR/NBR并用胶的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出:陶土补强并用胶的 t_{10} 最长,

表1 不同补强填料HNBR/NBR并用胶的硫化特性

项 目	炭黑N220	炭黑N330	炭黑N770	碳酸钙	陶土	白炭黑
t_{10}/min	0.93	1.08	0.95	0.72	1.10	0.85
t_{90}/min	5.15	5.03	5.80	5.47	5.62	5.72
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.28	9.29	8.36	5.86	5.85	14.65
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	60.67	59.39	56.30	44.17	40.87	74.61

碳酸钙补强并用胶的 t_{10} 最短;炭黑N220和N330补强并用胶的 t_{90} 相对较短,炭黑N770补强并用胶的 t_{90} 最长,白炭黑补强并用胶的 t_{90} 次之;陶土补强并用胶的 F_{max} 和 F_L 均最小,白炭黑补强并用胶的 F_{max} 和 F_L 均最大。炭黑在胶料中的分散性及其对硫化剂的吸附作用对胶料硫化有一定影响,炭黑N220和N330呈碱性,对硫化起促进作用,相对于炭黑N770来说,胶料的 t_{90} 稍短;碳酸钙作为补强填料加入到HNBR/NBR并用胶中,能提升并用胶的硬度和物理性能,但其中的二氧化硅在胶料中吸附促进剂,延缓硫化;白炭黑表面有较强的化学吸附活性,它可以与水以氢键形式结合形成多分子吸附层,此外白炭黑粒子表面有大量的微孔,对促进剂

等有机小分子有较强的吸附作用,可以明显地延长硫化时间^[8]。

2.2 物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能

不同补强填料HNBR/NBR并用胶的物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能如表2所示。

从表2可以看出:白炭黑补强并用胶的硬度最大,炭黑N220和N330补强并用胶次之;炭黑N220补强并用胶的300%定伸应力达到 9.35 MPa ,而碳酸钙补强并用胶仅为 0.84 MPa ;炭黑N220和白炭黑补强并用胶的拉伸强度较大,炭黑N330补强并用胶次之,碳酸钙和陶土补强并用胶较小;白炭黑补强并用胶的拉断伸长率远大于其他5种并用胶,碳酸钙和陶土补强并用胶的拉断伸长率较小。综

表2 不同补强填料HNBR/NBR并用胶的物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能

项 目	炭黑N220	炭黑N330	炭黑N770	碳酸钙	陶土	白炭黑
邵尔A型硬度/度	64	58	54	53	53	66
300%定伸应力/MPa	9.35	4.90	2.43	0.84	1.50	1.10
拉伸强度/MPa	15.64	10.49	8.74	4.76	4.79	14.61
拉伸伸长率/%	408	470	350	299	340	595
压缩永久变形/%	11	12	13	15	16	32
150℃×72h热空气老化后						
邵尔A型硬度/度	82	77	77	68	77	85
拉伸强度/MPa	7.47	6.82	5.60	3.15	3.50	7.05
拉伸伸长率/%	312	181	98	187	213	264
25℃×72h机油浸泡后						
体积变化率/%	+23	+11	+18	+15	+12	+10
质量变化率/%	+19	+8	+15	+12	+9	+9
拉伸强度变化率/%	+12.9	+6.0	+4.2	-8.0	-5.3	+2.3

上所述,炭黑N220补强并用胶的物理性能较好。分析认为,炭黑N220表面含有较多的含氧基团,产生较强的化学吸附作用,表现出极大的活性;此外,炭黑N220的粒径与炭黑N330和N770相比较小,比表面积较大,与橡胶间的结合作用更强,结合胶数量较多,橡胶分子链的运动受到限制,使拉伸伸长率减小,大量结合胶的存在使橡胶分子链在拉伸时能均匀承受应力,拉伸强度增大;结构性低的炭黑N770粒径较大,分散性差,易形成尺寸较大的炭黑聚集体,并用胶物理性能较差。白炭黑补强并用胶物理性能相对优异,这是因为白炭黑粒子的比表面积大、存在小尺寸效应,表面吸附性强,起到较好的补强作用,能有效地提高胶料的拉伸强度^[9]。

从表2还可以看出:炭黑N220和N330补强并用胶的压缩永久变形较小,白炭黑补强并用胶最大,这是因为橡胶与白炭黑之间的相容性差,白炭黑粒子小,易形成结合胶,在压缩过程中结合胶受到不可恢复的破坏,表现出压缩变形大;热空气

老化后,炭黑N220和N330及白炭黑补强并用胶的邵尔A型硬度变化基本相同;在机油中浸泡后,白炭黑补强并用胶的体积变化率最小,炭黑N330和陶土补强并用胶次之,炭黑N220补强并用胶较大。

综上所述,白炭黑补强并用胶的耐热空气老化性能和耐油性能较好,但压缩永久变形大;炭黑N220补强并用胶的物理性能较好,压缩永久变形小;陶土和碳酸钙补强并用胶的各项性能均较差。由于密封制品对胶料的压缩永久变形和物理性能的要求较高,因此炭黑N220更适合作为补强填料制备HNBR/NBR耐热密封复合材料。

2.3 炭黑分散性

炭黑的分散程度越高,并用胶的性能越好。炭黑分散仪可以自动计量统计炭黑粒子的平均直径、粒子分布率等,定量地分析炭黑分散程度。图1示出了炭黑N220,N330和N770在HNBR/NBR并用胶中的分散情况。图1中的白色部分为炭黑粒子,白色区域越少,尺寸越小,表示炭黑分散越

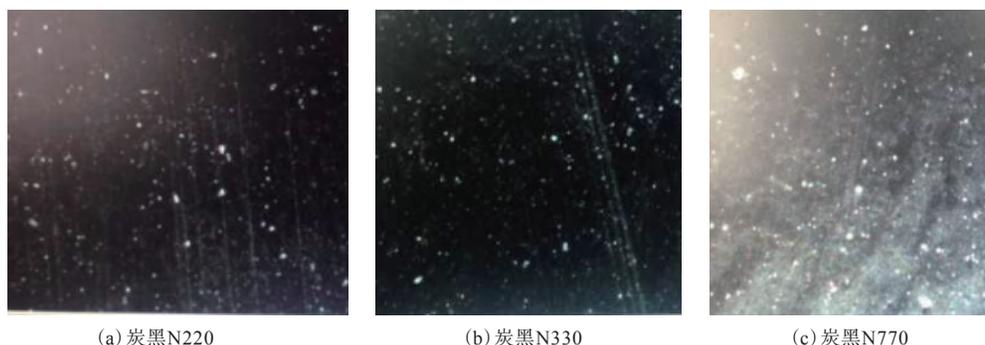


图1 炭黑N220,N330和N770在HNBR/NBR并用胶中的分散情况

均匀。

表3示出了炭黑N220, N330和N770在HNBR/NBR并用胶中的分散特性。采用10个等级表示炭黑的分散程度,等级越高,炭黑分散越均匀。

表3 炭黑N220, N330和N770在HNBR/NBR并用胶中的分散特性

项 目	炭黑N220	炭黑N330	炭黑N770
粒子分布率/%	87.21	87.38	87.01
粒子总数	1 520	1 518	1 515
粒子平均直径/ μm	13.143	13.401	13.176
粒子最大直径/ μm	46.242	52.408	70.905
炭黑分散度X值	4.30	5.23	4.21
炭黑分散度Y值	8.10	9.03	8.01

从图1和表3可以看出,炭黑N220和N330在并用胶中分散较均匀,而炭黑N770分散不均匀,炭黑粒子聚集较多,这进一步说明了炭黑N220作为补强填料制备耐热密封复合材料性能较好的原因。

3 结论

(1)白炭黑补强并用胶的耐热空气老化性能和耐油性能较好,但压缩永久变形大;炭黑N220补强并用胶的物理性能较好,压缩永久变形小,更适合作为制备HNBR/NBR耐热密封材料的补强填

料;陶土和碳酸钙补强并用胶的各项性能均较差。

(2)炭黑N220和N330在并用胶中分散均匀,而炭黑N770分散不均匀,炭黑粒子聚集较多。

参考文献:

- [1] 张劲,孙汝楠,孟思炜,等. 炭黑/高分散白炭黑对丁腈橡胶耐热及耐油性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3160-3165.
- [2] 阙刚,彭旭东,沈明学,等. 丁腈橡胶热空气老化化学性能分析及贮存寿命预测[J]. 润滑与密封, 2018, 43(2): 18-24.
- [3] 王作龄. 丁腈橡胶和氯化丁腈橡胶(一)[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(9): 7-11.
- [4] 张庆虎. 朗盛(LANXESS)公司氯化丁腈橡胶的技术特性及其应用[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(12): 8-14.
- [5] 韩忠民,荆玉琪,房自力,等. 氯化丁腈橡胶膜片的研制[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(2): 54-57.
- [6] HUSSEIN I A, CHAUDHRY R A, ABU SHARKH B F. Study of the miscibility and mechanical properties of NBR/HNBR blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(12): 2346-2352.
- [7] 王雷雷. 氯化丁腈橡胶过氧化物硫化体系的研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(2): 115-118.
- [8] 高茜,侯党社,纪宗善,等. HNBR/NBR共混胶的性能研究[J]. 应用化工, 2013, 42(10): 1872-1874.
- [9] 陈杰,王经逸,李峰,等. 氯化丁腈橡胶补强体系的研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2013, 39(8): 17-23.

收稿日期: 2023-01-05

Properties of HNBR/NBR Heat-resistant Sealing Composite

ZHANG Zhaohong, LI Peipei, WANG Zaixue, ZHENG Zhaozhan

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The effects of carbon black, silica, calcium carbonate and clay on the vulcanization characteristics, physical properties, hot air aging resistance, and oil resistance of hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/nitrile rubber (NBR) heat-resistant sealing composites were studied. The results showed that the silica reinforced blend had good hot air aging resistance and oil resistance, but the compression set was large. The properties of clay and calcium carbonate reinforced blends were poor. The carbon black N220 reinforced blend had good physical properties and small compression set, so carbon black N220 was more suitable to be used as a reinforcing filler for the preparation of HNBR/NBR heat-resistant sealing materials. Carbon black N220 and N330 could be evenly dispersed in the blend, while carbon black N770 was unevenly dispersed and formed more particle aggregates.

Key words: HNBR; NBR; reinforcing filler; composite; heat resistance; carbon black; dispersion