浅色高性能氢化丁腈橡胶密封材料的研制

张清红，辛丽红，钱文皎，詹正云*
[赞南科技（上海）有限公司，上海 201108]

摘要：对比研究炭黑N550和浅色填料（碱性白炭黑AS-70、沉淀法白炭黑255、硅酸铝钾GW-9、硅酸铝钾BS-280和矽丽粉VM-56）填充氢化丁腈橡胶（HNBR）胶料的性能，并制备浅色高性能HNBR密封材料。结果表明：与炭黑N550填充胶料相比，沉淀法白炭黑255填充胶料的门尼粘度明显增大，t_{10}和t_{90}缩短；碱性白炭黑AS-70填充胶料的门尼粘度相差不大，F_L和F_{max}略增大；其他3种浅色填料填充胶料的门尼粘度、F_L和F_{max}较小，三者水平相当；浅色填料填充硫化胶的耐热老化性能较好；碱性白炭黑AS-70填充硫化胶的压缩永久变形最小；采用碱性白炭黑AS-70制备的浅色高性能HNBR密封材料综合性能优异且各项性能满足相关标准要求。

关键词：氢化丁腈橡胶；浅色填料；密封材料；压缩永久变形；耐热老化性能
中图分类号：TQ333.7；TQ330.38　　**文章编号**：2095-5448(2019)08-0458-04
文献标志码：A　　**DOI**：10.12137/j.issn.2095-5448.2019.08.0458

氢化丁腈橡胶（HNBR）是一种极具发展潜力的特种橡胶，作为高性能胶管、胶带、胶辊、密封和减震制品、特殊电线电缆等制品的原材料，其在汽车、石油、航空、航天、化工等重大工业领域具有其他材料无可替代的作用[1]。

出于对HNBR制品外观和标识设计方面的考虑，在满足产品性能要求的前提下，浅色胶料更有优势。然而，白炭黑及其他浅色矿物质填料颗粒表面含有大量羟基，这些羟基可能与HNBR中的腈基形成氢键，在高温力场作用下容易发生氢键滑移，导致浅色补强填料填充HNBR硫化胶的压缩永久变形较大，给浅色高性能HNBR密封制品的研制带来一定困扰[2-3]。因此，针对橡胶密封制品胶料的耐高温性能和低压缩永久变形等要求，开展浅色HNBR胶料配方体系的试验研究具有重要意义。

本工作对比研究炭黑N550和5种浅色填料（碱性白炭黑AS-70、沉淀法白炭黑255、硅酸铝钾GW-9、硅酸铝钾BS-280和矽丽粉VM-56）填充HNBR胶料的性能，并制备浅色高性能HNBR密封材料。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR，牌号ZN35256，丙烯腈质量分数为0.34，门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为60，饱和度为90%，赞南科技（上海）有限公司产品。碱性白炭黑AS-70，pH值为10.5，二氧化硅质量分数为0.8，属硅酸铝钠类，上海君宜化工有限公司提供。沉淀法白炭黑255，pH值为5.08；硅酸铝钾GW-9，pH值为7；硅酸铝钾BS-280，pH值为10.9；矽丽粉VM-56，pH值为7，市售品。炭黑N550，上海卡博特化工有限公司产品。交联剂F-40，阿科玛化工有限公司产品。

1.2 试验配方

不同填料填充HNBR胶料的配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机，威福兴机械（上海）有限公司产品；400 mm×400 mm平板硫化机，江都区昌隆试验机械厂产品；M2000AN型无

表1 不同填料填充HNBR胶料的配方　　份

组分	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
HNBR	100	100	100	100	100	100
炭黑N550	40	0	0	0	0	0
碱性白炭黑AS-70	0	40	0	0	0	0
硅酸铝钾GW-9	0	0	40	0	0	0
硅酸铝钾BS-280	0	0	0	40	0	0
沉淀法白炭黑255	0	0	0		40	0
矽丽粉VM-56	0	0	0	0	0	40
偶联剂A-172	0	2	2	2	2	2

注：配方其他组分和用量为氧化锌 5，防老剂445 1.5，增塑剂TOTM 5，交联剂F-40 10。

作者简介：张清红（1988—），女，安徽阜阳人，赞南科技（上海）有限公司工程师，硕士，主要从事新材料的研发与应用工作。
*通信联系人（zzhan@zannan.com）

转子硫化仪和TCS-2000型万能电子拉力试验机，高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品；电热鼓风恒温老化箱，上海精宏实验设备有限公司产品；RPA2000橡胶加工分析仪(RPA)，美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4　试样制备

混炼胶按照常规混炼工艺在两辊开炼机上进行混炼，停放12 h后用硫化仪测定其170 ℃的硫化特性。硫化胶分两段进行硫化。一段硫化在平板硫化机上进行，硫化条件为175 ℃×t_{90}，二段硫化在电热鼓风恒温老化箱中进行，硫化条件为150 ℃×4 h。

1.5　测试分析

(1)硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试，温度为175 ℃。

(2)拉伸性能。采用电子拉力试验机按照GB/T 528—2009进行测试。

(3)撕裂强度。按照GB/T 529—2008进行测试，采用直角形试样。

(4)热空气老化性能。按照GB/T 3512—2014进行测试。

(5)压缩永久变形。按照GB/T 7759.1—2015进行测试，压缩率为25%，试样规格为Φ25 mm×12.5 mm。

(6)RPA分析。应变扫描条件为：温度　60 ℃，频率　60 Hz，应变范围　0.28%～100%。

2　结果与讨论

2.1　门尼粘度和硫化特性

不同填料填充HNBR胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

表2　不同填料填充HNBR胶料的门尼粘度和硫化特性

项　目	填料品种					
	炭黑N550	碱性白炭黑AS-70	硅酸铝钾GW-9	硅酸铝钾BS-280	沉淀法白炭黑255	矽丽粉VM-56
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	53	55	45	46	91	45
F_L/(dN·m)	0.68	0.93	0.75	0.78	3.38	0.71
F_{max}/(dN·m)	24.48	27.34	20.75	21.64	40.15	22.37
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	23.80	26.41	20.00	20.86	36.77	21.66
t_{10}/min	0.77	0.73	0.75	0.73	0.62	0.75
t_{90}/min	6.12	5.18	5.43	5.47	5.05	5.58

从表2可以看出：与炭黑N550填充胶料相比，沉淀法白炭黑255填充胶料的门尼粘度明显增大，这可能是因为沉淀法白炭黑255的粒径较小，导致体系的交联程度较大；碱性白炭黑AS-70填充胶料的门尼粘度相差不大，其他3种浅色填料填充胶料的门尼粘度较小；浅色填料填充胶料的t_{10}和t_{90}均有不同程度地缩短，其中沉淀法白炭黑255填充胶料的t_{10}和t_{90}缩短较明显，交联程度也明显大于其他填料填充胶料；碱性白炭黑AS-70填充胶料的F_L，F_{max}和($F_{max}-F_L$)略增大；硅酸铝钾GW-9、硅酸铝钾BS-280和矽丽粉VM-56填充胶料的F_L，F_{max}和($F_{max}-F_L$)略减小，且三者相当。

2.2　物理性能

不同填料填充HNBR硫化胶的物理性能如表3所示。从表3可以看出：对比5种浅色填料，沉淀法白炭黑255的补强作用明显强于其他浅色填料，其硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度较大；与炭黑N550填充硫化胶相比，浅色填料填充硫化胶的拉伸强度略小，其中硅酸铝钾GW-9、硅酸铝钾BS-280和矽丽粉VM-56填充硫化胶的拉伸强度明显小于其他两种浅色填料填充硫化胶，这可能是因为硅酸铝钾GW-9、硅酸铝钾BS-280和矽丽粉VM-56补强作用较弱；浅色填料填充硫化胶的耐热空气老化性能提高，其中硅酸铝钾BS-280表现出优异的耐热空气老化性能，其硫化胶在150 ℃×70 h和150 ℃×168 h老化后的硬度变化明显小于其他填料填充硫化胶。

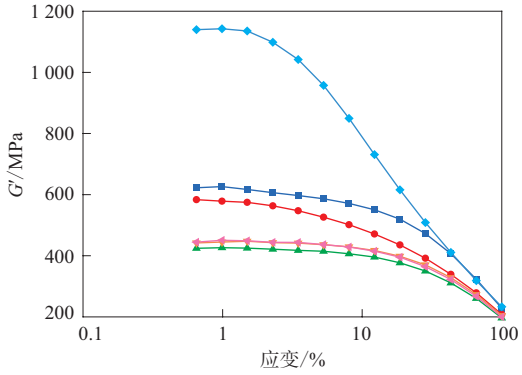
从表3还可以看出：碱性白炭黑AS-70填充硫化胶的压缩永久变形最小，150 ℃×70 h老化后的压缩永久变形为17.9%；沉淀法白炭黑255填充硫化胶的压缩永久变形最大，明显大于炭黑N550填充硫化胶；其他3种浅色填料填充硫化胶的压缩永久变形与炭黑N550填充硫化胶相差不大，这可能是因为碱性环境更有利于HNBR的硫化交联。

2.3　动态力学性能

不同填料填充HNBR胶料的剪切储能模量(G')-应变曲线如图1所示。从图1可以看出，沉淀法白炭黑255填充胶料的Payne效应最强，这说明

表3 不同填料填充HNBR硫化胶的物理性能

项目	填料品种					
	炭黑N550	碱性白炭黑AS-70	硅酸铝钾GW-9	硅酸铝钾BS-280	沉淀法白炭黑255	矽丽粉VM-56
邵尔A型硬度/度	69	69	64	64	78	65
100%定伸应力/MPa	4.9	4.2	3.6	3.3	5.2	3.7
拉伸强度/MPa	27.1	22.7	16.2	13.5	24.7	16.1
拉断伸长率/%	302	281	306	312	251	318
撕裂强度/(kN·m^{-1})	39	29	28	26	39	30
压缩永久变形/%						
150 ℃×70 h	21.1	17.9	20.6	21.6	25.0	22.2
150 ℃×168 h	32.2	26.6	31.0	31.3	35.5	31.3
150 ℃×70 h老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+6	+5	+4	+3	+6	+4
拉伸强度变化率/%	−3.3	+10.6	+24.1	+20.0	+20.6	+9.9
拉断伸长率变化率/%	−12.6	−13.5	−6.9	−9.9	−12.4	−11.9
150 ℃×168 h老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+9	+6	+7	+5	+8	+7
拉伸强度变化率/%	−1.5	+5.3	+23.5	+25.2	+1.6	+18.0
拉断伸长率变化率/%	−19.2	−23.1	−21.9	−11.2	−28.3	−18.9

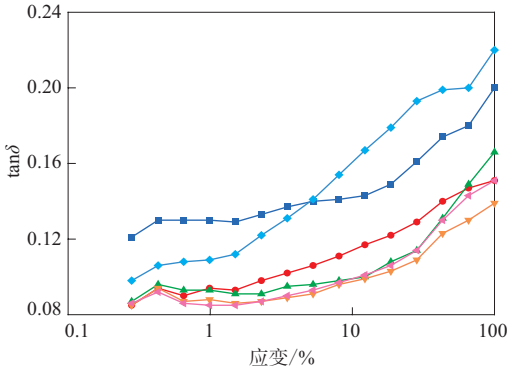


填料品种：■—炭黑N550；●—碱性白炭黑AS-70；▲—硅酸铝钾GW-9；▼—硅酸铝钾BS-280；◆—沉淀法白炭黑255；◀—矽丽粉VM-56。

图1 不同填料填充HNBR胶料的G'-应变曲线

沉淀法白炭黑255在橡胶基体中分散性差于其他填料。

损耗因子(tanδ)是由填料分散性和填料与橡胶大分子间的相互作用共同决定的。随着剪切应变增大，填料与橡胶大分子间的网络结构完全破坏，此时的tanδ由填料的分散性决定，填料的分散性越好，tanδ越小[5-6]。不同填料填充HNBR硫化胶的tanδ-应变曲线如图2所示。从图2可以看出，随着应变增大，硫化胶的tanδ增大，内摩擦生热增大；在小应变范围内，沉淀法白炭黑255填充硫化胶的tanδ小于炭黑N550填充硫化胶；在大应变范围内，沉淀法白炭黑255填充硫化胶的tanδ迅速增大，并大于炭黑N550填充硫化胶，这也说明相比于其他



注同图1。

图2 不同填料填充HNBR硫化胶的tanδ-应变曲线

浅色填料，沉淀法白炭黑255在橡胶基体中的分散性较差。

2.4 浅色高性能HNBR密封材料

压缩永久变形是密封材料要求的关键性能参数，其主要与4个因素有关：①橡胶分子链极性；②橡胶的交联密度；③填料粒子在橡胶基体中的分散度；④填料粒子与橡胶大分子间的界面作用。

根据上述试验结果，选择耐油性能优良、中等丙烯腈含量的HNBR、适当用量的交联剂、分散性较好及综合性能极佳的碱性白炭黑AS-70等制备浅色高性能HNBR密封材料，其配方为：HNBR 100，碱性白炭黑AS-70 40，偶联剂A-172 2，氧化锌 5，防老剂445 1.5，增塑剂TOTM 5，交联剂F-40 10，加工助剂TAIC 2。

浅色高性能HNBR密封材料的性能见表4。由

表4　浅色高性能HNBR密封材料的性能

项　　目	试验值	企业标准
邵尔A型硬度/度	70	70±5
拉伸强度/MPa	19	≥10
拉断伸长率/%	259	≥200
压缩永久变形[1)]/%	15.5	≤30
150 ℃×70 h老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+3	±15
拉伸强度变化率/%	+0.6	±30
拉断伸长率变化率/%	−0.3	≥−50
IRM 901油浸泡后[1)]		
邵尔A型硬度变化/度	+5	−5～10
拉伸强度变化率/%	−4.0	≥−20
拉断伸长率变化率/%	−7.5	≥−30
体积变化率/%	−4.8	−10～5
IRM 903油浸泡后[1)]		
邵尔A型硬度变化/度	−9	≥−15
拉伸强度变化率/%	−13.6	≥−20
拉断伸长率变化率/%	−8.2	≥−30
体积变化率/%	+17.5	≤25

注：1）试验条件为150 ℃×70 h。

表4可知，浅色高性能HNBR密封材料的综合性能优异且各项性能满足指标要求。

3　结论

（1）与炭黑N550填充胶料相比，沉淀法白炭黑255填充胶料的门尼粘度明显增大，t_{10}和t_{90}缩短；碱性白炭黑AS-70填充胶料的门尼粘度相差不大，F_L和F_{max}略增大；其他3种浅色填料填充胶料的门尼粘度、F_L和F_{max}较小，三者水平相当。

（2）与炭黑N550填充硫化胶相比，浅色填料填充硫化胶的耐热老化性能较好，碱性白炭黑AS-70填充硫化胶的压缩永久变形最小。

（3）采用碱性白炭黑AS-70制备的浅色高性能HNBR密封材料综合性能优异且各项性能满足指标要求。

参考文献：

[1] 颜晋钧. 氢化丁腈橡胶的应用及现状[J]. 橡胶科技市场，2008，6（10）：11-13.

[2] 李颀，赵素合，朱伶俐，等. ZDMA/白炭黑填充HNBR的结构与性能[J]. 橡胶工业，2010，57（2）：69-75.

[3] Li Q，Zhao S，Pan Y. Structure，Morphology，and Properties of HNBR Filled with N550，SiO_2，ZDMA，and Two of Three Kinds of Fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science，2010，117（1）：421-427.

[4] 陈翔，肖风亮，袁维娜. 不同填料对HNBR性能的影响[J]. 世界橡胶工业，2014，41（6）：14-18.

[5] 周阳，邹华，冯予星，等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业，2016，63（7）：389-393.

[6] 周阳. 高性能氢化丁腈橡胶密封材料的制备及性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2015.

收稿日期：2019-04-16

Development of Light Colored High Performance HNBR Sealing Material

ZHANG Qinghong，XIN Lihong，QIAN Wenjiao，ZHAN Zhengyun

［Zannan SciTech（Shanghai） Co.，Ltd，Shanghai　201108，China］

Abstract：The properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber（HNBR） compounds filled by carbon black N550 and light colored fillers（alkaline silica AS-70，precipitation silica 255，aluminum-potassium silicate GW-9，aluminum-potassium silicate BS-280 and aktisil VM-56） were compared，and the light colored high performance HNBR sealing material was prepared. The results showed that，compared with the compound filled with carbon black N550，the Mooney viscosity of the compound filled with precipitation silica 255 was significantly increased，and t_{10} and t_{90} were shortened. The Mooney viscosity of the compound filled by alkaline silica AS-70 had little difference from that of carbon black N550 filled compound，and F_L and F_{max} increased slightly. The Mooney viscosity，F_L and F_{max} of the compounds filled with other three light colored fillers were similar and relatively small. The thermal aging resistance of the vulcanizate filled with light colored fillers was better. The compression set of the vulcanizate filled with alkaline silica AS-70 was the lowest. The light colored high performance HNBR sealing material prepared by alkaline silica AS-70 had excellent comprehensive properties，which met the requirements of relative standards.

Key words：HNBR；light colored filler；sealing material；compression set；thermal aging resistance