

氢化丁腈橡胶耐盐酸性能的研究

张清红

(上海赞南科技股份有限公司, 上海 201108)

摘要:研究丙烯腈含量、饱和度和硫化体系对氢化丁腈橡胶(HNBR)硫化胶耐盐酸性能的影响。结果表明:不同牌号HNBR硫化胶经过耐盐酸试验后,均呈硬度和体积增大、拉伸强度和拉伸率减小的趋势;丙烯腈含量较小、饱和度较低的HNBR硫化胶的耐盐酸性能更好;与采用过氧化物硫化体系的HNBR硫化胶相比,采用硫黄硫化体系的HNBR硫化胶的耐盐酸性能更好。

关键词:氢化丁腈橡胶;丙烯腈含量;饱和度;硫化体系;耐盐酸性能

中图分类号:TQ333.7

文章编号:2095-5448(2024)04-0212-03

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2024.04.0212



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氢化丁腈橡胶(HNBR)是20世纪80年代开发的丁腈橡胶(NBR)新品种,与传统NBR相比,其分子结构中含有少量或不含碳-碳双键,是一种高饱和极性橡胶,最高耐受温度可达150℃以上,保持了NBR优异的耐油及耐化学介质性能,在高温油气环境中长期使用仍能保持优异的弹性和稳定的力学性能,同时还具有良好的耐热、耐高温、耐高压和耐臭氧等性能,由于拉伸结晶,其拉伸性能也十分优异。HNBR可用在要求具有极限韧度或优异的耐渗透性能的耐高温、耐油产品中。例如,油气田含有较多的二硫化氢、盐酸等有腐蚀性的酸性介质,且工况具有高温高压的特征,HNBR被广泛应用于油气领域中的密封圈、垫片、封隔器等产品^[1-4]。

本工作选用国产Zhanber®HNBR系列产品为基体材料,研究HNBR丙烯腈含量、饱和度和硫化体系对HNBR胶料耐盐酸性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

HNBR,上海赞南科技股份有限公司产品,不

同牌号HNBR的性能如表1所示。其他原材料均为市售品。

1.2 主要设备和仪器

152.4 mm(6英寸)两辊开炼机,威福兴机械(上海)有限公司产品;400×400 mm双层自动硫化机,江都区昌隆试验机械厂产品;M2000AN型无转子硫化仪和TCS-2000型万能电子拉力机,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;电热鼓风恒温箱,上海精宏实验设备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 试验配方

试验配方如表2所示。

牌号为ZN35056和ZN43259的HNBR分子链中双键的质量分数小于1%,只能采用过氧化物硫化体系进行硫化,其余4个牌号的HNBR分子链中双键的质量分数大于5%,均可采用过氧化物或硫黄硫化体系进行硫化。因此,硫化体系研究中选择牌号为ZN28255,ZN35156和ZN35256的HNBR制备硫化胶,研究2种硫化体系对HNBR耐盐酸性能的影响。

1.4 试样制备

胶料在两辊开炼机上按照常规混炼工艺混炼,混炼胶停放12 h后采用硫化仪测试硫化特性。

混炼胶在平板硫化机上进行一段硫化,硫化

作者简介:张清红(1988—),女,安徽阜阳人,上海赞南科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事氢化丁腈橡胶的应用研究。

E-mail:15856368797@163.com

表1 不同牌号HNBR生胶的性能

项 目	HNBR牌号				
	ZN28255	ZN35056	ZN35156	ZN35256	ZN43259
丙烯腈质量分数/%	28	34	34	34	43
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	50	60	60	60	90
饱和度/%	90	99	95	90	90

表2 试验配方 份

组 分	过氧化物硫化体系	硫黄硫化体系
HNBR	100	100
炭黑N550	50	0
炭黑N774	0	40
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
氧化镁	3	0
硫黄-80	0	0.5
增塑剂TOTM	8	0
交联剂F-40	10	0
促进剂TAIC	2	0
促进剂CBS	0	0.5
促进剂TMTD	0	1.5

条件为170 ℃× t_{90} ,然后在电热鼓风恒温箱中进行二段硫化,硫化条件为150 ℃×4 h。

1.5 性能测试

混炼胶的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,温度为170 ℃。

硫化胶的拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速度为500 mm·min⁻¹,测试温度为室温;耐盐酸性按照GB/T 1690—2010进行测试,硫化胶试样在稀盐酸中浸泡90 ℃×72 h后,测试硫化胶的拉伸性能和体积变化率,因盐酸具有较强的挥发性,故本试验选择质量分数为20%的稀盐酸。

2 结果与讨论

2.1 HNBR丙烯腈含量对胶料耐盐酸性能的影响

不同丙烯腈含量HNBR硫化胶的耐盐酸性能如表3所示,3种牌号HNBR硫化胶采用过氧化物硫化体系制备。

从表3可以看出:3种相同饱和度、不同丙烯腈含量的HNBR硫化胶经过耐盐酸试验后,硬度和体积均增大,拉伸强度和拉断伸长率均减小;丙烯腈含量最小的牌号为ZN28255的HNBR硫化胶的性能变化最小,耐盐酸性能最好。由于盐酸可以与

表3 不同丙烯腈含量HNBR硫化胶的耐盐酸性能

项 目	HNBR牌号		
	ZN28255	ZN35256	ZN43259
邵尔A型硬度变化/度	+16	+19	+18
拉伸强度变化率/%	-39.4	-42.8	-40.0
拉断伸长率变化率/%	-47.8	-52.3	-52.9
体积变化率/%	+42.4	+44.3	+44.5

HNBR中的丙烯腈单元反应^[2],同时腈基基团在酸性水解过程中水解为酰胺基团和少量的丙烯酸基团^[5-9],与橡胶大分子链发生反应,因此丙烯腈含量较大的牌号为ZN43259的HNBR硫化胶的体积变化率最大。

2.2 HNBR饱和度对胶料耐盐酸性能的影响

不同饱和度HNBR硫化胶的耐盐酸性能如表4所示,3种牌号HNBR硫化胶均采用过氧化物硫化体系制备。

表4 不同饱和度HNBR硫化胶的耐盐酸性能

项 目	HNBR牌号		
	ZN35056	ZN35156	ZN35256
邵尔A型硬度变化/度	+22	+21	+19
拉伸强度变化率/%	-29.3	-38.7	-42.8
拉断伸长率变化率/%	-54.7	-53.2	-52.3
体积变化率/%	+55.9	+46.0	+44.3

从表4可以看出:3种相同丙烯腈含量和门尼粘度、不同饱和度的HNBR硫化胶经过耐盐酸试验后,硬度和体积均增大,拉伸强度和拉断伸长率均减小;HNBR的饱和度越低,硫化胶的硬度变化越小,拉伸强度变化越大,拉断伸长率变化差异不明显,体积变化率明显减小,饱和度最低的牌号为ZN35256的HNBR硫化胶的综合性能变化最小,耐盐酸性能最好。这可能与HNBR硫化胶的交联密度有关,HNBR的饱和度越低,即双键含量越高,采用相同硫化体系制备的HNBR硫化胶的交联密度越大,橡胶网络中的交联点越多,化学介质分子越不容易进入橡胶网络内部,硫化胶的耐化学介质溶胀性能越好。另一方面,双键比单键具有更大的极性,丙烯腈含量相同时,饱和度较低的HNBR

的极性较强,对化学介质的吸收较差,溶胀行为更不明显。

2.3 硫化体系对HNBR耐盐酸性能的影响

不同硫化体系HNBR硫化胶的耐盐酸性能如表5所示。

从表5可以看出:对比3个牌号HNBR,两种硫化体系制备的HNBR硫化胶的硬度、质量和体积均增大,拉伸强度和拉断伸长率均减小;与采用过氧化物硫化体系的HNBR硫化胶相比,采用硫黄硫化体系的HNBR硫化胶的硬度、拉伸强度、拉断

表5 不同硫化体系HNBR硫化胶的耐盐酸性能

项 目	ZN28255		ZN35156		ZN35256	
	过氧化物硫化体系	硫黄硫化体系	过氧化物硫化体系	硫黄硫化体系	过氧化物硫化体系	硫黄硫化体系
邵尔A型硬度变化/度	+16	+13	+19	+16	+18	+15
拉伸强度变化率/%	-39.4	-38.5	-42.8	-31.3	-40.0	-21.9
拉断伸长率变化率/%	-47.8	-43.8	-52.3	-43.5	-52.9	-38.6
质量变化率/%	+40.7	+30.8	+41.2	+27.7	+40.9	+23.5
体积变化率/%	+42.4	+31.5	+44.3	+28.7	+44.5	+25.0

伸长率以及质量和体积的变化更小,耐盐酸性能更好。

3 结论

(1)不同牌号HNBR硫化胶经过90℃×72 h条件下的耐盐酸试验后,均呈现硬度和体积增大、拉伸强度和拉断伸长率减小的趋势。

(2)丙烯腈含量较小、饱和度较低的HNBR硫化胶的耐盐酸性能更好。

(3)与采用过氧化物硫化体系的HNBR硫化胶相比,采用硫黄硫化体系的HNBR硫化胶的耐盐酸性能更好。

参考文献:

[1] 王磊,张玥,孙全吉,等.双硫化体系耐高温硅橡胶的性能[J].航空

材料学报,2022,42(5):135-141.
[2] 丛川波,邹功文,孟晓宇,等.氢化丁腈橡胶在高温盐酸中的老化过程[J].高分子材料科学与工程,2016,32(3):118-123.
[3] 张清红,钱文皎,辛丽红,等.增塑剂对氢化丁腈橡胶性能的影响[J].橡胶科技,2022,20(9):442-444.
[4] DATO J E, CAMPOMIZZI E C, ACHTEN D. HNBR for use in oilfield applications[J]. Rubber World,2007,236(5):28-35,86.
[5] 王雷雷.氢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.
[6] 章菊华,王珍,张洪雁,等.氢化丁腈橡胶的结构与性能研究[J].材料工程,2011(2):31-34,51.
[7] 郗晶晶,彭军,高捷,等.不同硫化体系丁腈橡胶人工光氧化行为研究[J].合成材料老化与应用,2023,52(4):1-3.
[8] 徐国亮,许桂,张典,等.硫化体系和工艺对丁腈手套性能的影响[J].橡塑技术与装备,2022,48(7):36-39.
[9] 杜伟,邓涛.不同硫化体系对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响[J].橡塑技术与装备,2022,48(10):37-41.

收稿日期:2023-11-09

Research on Hydrochloric Acid Resistance of HNBR

ZHANG Qinghong

[Zannan Science and Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201108, China]

Abstract: The effects of acrylonitrile content, saturation degree and vulcanization system on the hydrochloric acid resistance of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR) were studied. The results showed that different grades of HNBR vulcanizates showed a trend of increasing hardness and volume and decreasing tensile strength and elongation at break after undergoing the hydrochloric acid resistance test. Vulcanizates of HNBR with a smaller acrylonitrile content and lower saturation degree had better hydrochloric acid resistance. Compared with HNBR vulcanizates using the peroxide vulcanization system, HNBR vulcanizates using the vulcanization system had better hydrochloric acid resistance.

Key words: HNBR; acrylonitrile content; saturation degree; vulcanization system; hydrochloric acid resistance