氢化丁腈橡胶配合体系的研究

周　阳[1]，邹　华[1*]，冯予星[1]，张立群[1,2]

（1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心，北京　100029；2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室，北京　100029）

摘要：试验研究硫化剂DCP和助交联剂TAIC用量以及填料、防老剂和增塑剂种类对氢化丁腈橡胶（HNBR）性能的影响。结果表明：硫化剂DCP用量为4份、助交联剂TAIC用量为3份、填料为炭黑N774（50份）、防护体系为防老剂ZMMBI/445（并用比为1/1）、增塑剂为TOTM（5份）时，HNBR硫化胶的综合性能较好。

关键词：氢化丁腈橡胶；硫化剂；填料；防老剂；增塑剂

中图分类号：TQ333. 7；TQ330. 38　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000-890X（2016）04-0211-05

随着石油、汽车工业的快速发展，橡胶密封材料除要求耐油外，还对耐热、耐臭氧和耐化学介质性能提出了苛刻要求。传统丁腈橡胶（NBR）已不适用，而氟橡胶和丙烯酸酯橡胶等价格昂贵，工艺性能较差。氢化丁腈橡胶（HNBR）既可满足上述要求，又具有良好的性价比和优异的工艺性能。研究者们对HNBR的结构和性能[1-3]以及填料体系[4-6]、防护体系[7]、增塑体系[8-9]进行了大量研究，但对HNBR整个配合体系的研究较少。

本工作研究硫化剂DCP和助交联剂TAIC用量以及填料、防老剂和增塑剂种类对HNBR性能的影响，旨在为开发高性能HNBR材料及制品提供参考。

1　实验

1.1　主要原材料

HNBR，牌号Zetpol 2010L，丙烯腈质量分数为0. 36，饱和度为96%，日本瑞翁公司产品；硫化剂DCP，纯度为99%，上海方锐达化学品有限公司产品；助交联剂TAIC，纯度为70%，南京金陵石化科技开发公司产品；半补强炭黑SRF，天津海豚炭黑有限公司产品。

1.2　主要仪器与设备

XK-160型两辊开炼机，上海橡胶机械一厂产品；MR-C3型无转子硫化仪和M3810c型门尼粘度仪，北京环峰化工机械实验厂产品；25 t平板硫化机，上海橡胶机械制造厂产品；BS61 Ⅱ型邵氏A型硬度计，德国Bareiss仪器公司产品；CMT-4104型微控电子万能试验机，深圳新三思材料检测有限公司产品；RPA2000橡胶加工分析仪，美国阿尔法科技有限公司产品；DSC1型差示扫描量热（DSC）仪，瑞士Mettler-Toledo公司产品。

1.3　试样制备

HNBR生胶在开炼机上常温塑炼至包辊，依次加入防老剂、填料、增塑剂、硫化剂和助交联剂。打三角包，混炼均匀后出片。混炼胶在平板硫化机上硫化，硫化条件为150 ℃/15 MPa×（t_{90}+3 min）；硫化后停放16 h，裁片待测。

1.4　测试分析

门尼粘度按GB/T 1232. 1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分：门尼粘度的测定》进行测试；硫化特性按GB/16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试；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；撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定（裤形、直角形和新月形试样）》进行测试，采用直角形试样；热空气老化性能按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试；高温压缩永久变形按GB/T 7759—1996《硫化橡胶、

作者简介：周阳（1990—）男，安徽凤阳人，北京化工大学在读硕士研究生，主要从事氢化丁腈橡胶应用的研究。

*通信联系人

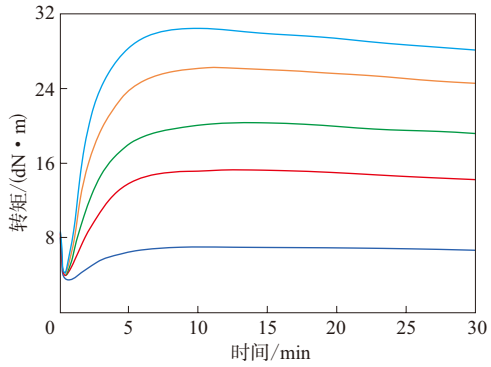
热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试，压缩率为25%；玻璃化温度(T_g)采用DSC仪测试，升温速率为10 ℃·min^{-1}，扫描范围为－80～＋60 ℃。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂DCP和助交联剂TAIC用量

试验配方为：HNBR 100，半补强炭黑SRF 50，防老剂445 1，防老剂ZMMBI 1，增塑剂DOP 5，硫化剂DCP 变量，助交联剂TAIC 变量。

硫化剂DCP用量对HNBR胶料硫化特性的影响如图1所示。从图1可以看出，随着硫化剂DCP用量增大，HNBR胶料的t_{10}和t_{90}缩短，最大转矩与最小转矩差值($F_{max}-F_L$)增大，这表明HNBR硫化胶的交联密度逐渐增大。



硫化剂DCP用量/份：—1；—2；—3；—4；—5。

助交联剂TAIC用量为5份。

图1 硫化剂DCP用量对HNBR胶料硫化特性的影响

硫化剂DCP和助交联剂TAIC用量对HNBR硫化胶性能的影响如表1所示。从表1可以看出：随着硫化剂DCP用量增大，硫化胶的100%定伸应力增大，拉伸强度先增大后基本保持不变，拉断伸长率、撕裂强度和高温压缩永久变形减小；随着助交联剂TAIC用量增大，硫化胶的100%定伸应力增大，拉断伸长率减小，这说明助交联化剂TAIC用量的增大提高了硫化胶的交联密度；老化后硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度均增大，拉断伸长率均减小，这是因为硫化胶发生了交联老化，其交联密度增大；硫化剂DCP用量为4份、助交联剂TAIC用量为3份时，硫化胶的物理性能和耐老化性能较好。

2.2 填料体系

试验配方为：HNBR 100，填料(变品种) 50，防老剂445 1，防老剂ZMMBI 1，增塑剂DOP 5，硫化剂DCP 4，助交联剂TAIC 3。

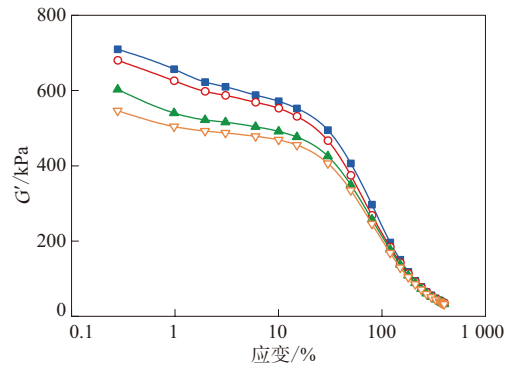
炭黑补强HNBR混炼胶的储能模量(G')-应变曲线如图2所示。从图2可以看出，随着炭黑粒径增大，$\Delta G'$减小，Payne效应减弱。

非炭黑填料补强HNBR混炼胶的G'-应变曲线如图3所示(FA为粉煤灰，NFA为FA经SCA处理剂[10]处理后的产物，ZDMA为甲基丙稀酸锌)。从图3可以看出，Payne效应由强到弱的填料依次为白炭黑VN-3，NFA，FA和ZDMA。这是因为白炭黑VN-3为纳米级粒子，粒径较小，Payne效应最强，分散性最差；ZDMA补强混炼胶Payne效应最弱，分散性

表1 硫化剂DCP和助交联剂TAIC用量对HNBR硫化胶性能的影响

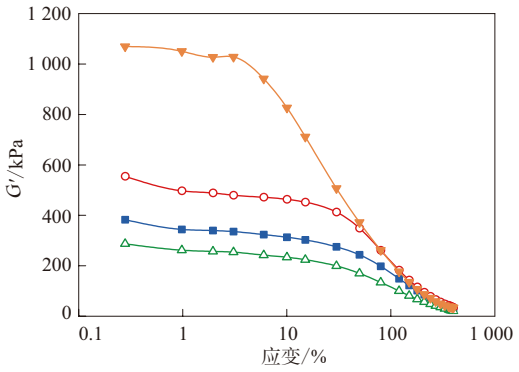
项 目	硫化剂DCP用量[1]/份				助交联剂TAIC用量[2]/份			
	2	3	4	5	0	3	5	7
邵尔A型硬度/度	53	56	58	60	51	51	50	51
100%定伸应力/MPa	1.4	1.8	2.3	3.2	2.1	2.3	2.4	2.5
拉伸强度/MPa	16.6	21.6	22.4	22.1	26.0	25.4	23.8	24.4
拉断伸长率/%	654	462	342	286	461	391	363	356
拉断永久变形/%	30	13	8	4	12	8	8	8
撕裂强度/(kN·m^{-1})	44	34	31	30	42	34	33	34
高温压缩永久变形(150 ℃×168 h)/%	87	72	57	54	79	63	63	63
150 ℃×168 h热空气老化后								
邵尔A型硬度/度	69	70	71	73	70	73	74	74
拉伸强度/MPa	23.9	24.3	27.3	26.3	30.3	29.6	30.9	29.5
拉断伸长率/%	438	287	239	213	359	267	266	250

注：1)硫化剂DCP用量变化时，助交联剂TAIC用量为5份；2)助交联剂TAIC用量变化时，硫化剂DCP用量为4份。



■—炭黑N330；○—炭黑N550；▲—炭黑N774；▽—炭黑N990。

图2　炭黑补强HNBR混炼胶的G'-应变曲线



■—FA；○—NFA；△—ZDMA；▼—白炭黑VN-3。

图3　非炭黑填料补强HNBR混炼胶的G'-应变曲线

最好。

不同填料补强HNBR硫化胶的性能如表2所示。从表2可以看出：FA表面惰性，其补强效果不佳；NFA的补强效果与炭黑N990相当；ZDMA的补强效果较好，但其硫化胶的高温压缩永久变形高达97%，因此ZDMA不适合单独补强HNBR，可考虑与其他填料并用；随着炭黑粒径增大，硫化胶的拉伸强度呈下降趋势，高温压缩永久变形减小，这是因为大粒径炭黑在胶料中分散性较好，与胶料间界面作用力较小。总体而言，炭黑N774补强HNBR硫化胶兼具较好的物理性能和较小的高温压缩永久变形。

2.3　防护体系

试验配方为：HNBR　100，炭黑N774　50，增塑剂DOP　5，硫化剂DCP　4，助交联剂TAIC　3，两种防老剂（并用比为1/1）　2。

防护体系对HNBR硫化胶性能的影响如表3所示。从表3可以看出，加入防护体系后，硫化胶的拉伸强度减小，拉断伸长率增大，这说明防老剂阻碍硫化反应的进行，硫化胶的交联密度减小。对比3组防护体系硫化胶的性能可知，防老剂ZMMBI/4010NA和防老剂4010NA/RD体系对硫化反应的阻碍作用较大，这是因为防老剂4010NA分子链上的—NH基团与硫化剂DCP分解产生的自由基相结合，阻碍硫化反应进行。老化后防老剂ZMMBI/4010NA和防老剂4010NA/RD体系硫化胶的拉伸强度大幅增大，这是因为老化时硫化剂DCP分解产生的自由基从交联网络中脱离，重新进入硫化反应，使硫化胶交联网络更完善。防老剂ZMMBI/445体系硫化胶的物理性能与不加防护体系的硫化胶接近，老化后其拉伸强度和拉断伸长率保持良好，这是因为防老剂445分子仲胺上

表2　不同填料补强HNBR硫化胶性能

项　目	填　料							
	FA	NFA	ZDMA	VN-3	炭黑N330	炭黑N550	炭黑N774	炭黑N990
邵尔A型硬度/度	51	58	69	76	66	66	62	60
100%定伸应力/MPa	1.1	1.7	3.1	2.3	2.4	2.9	2.2	2.1
300%定伸应力/MPa	1.6	8.6	10.0	4.9	19.3	21.6	19.2	15.2
拉伸强度/MPa	11.6	23.4	23.0	26.1	29.7	27.2	27.6	21.9
拉断伸长率/%	513	598	561	530	436	398	411	422
拉断永久变形/%	12	18	26	22	10	8	8	8
撕裂强度/(kN·m^{-1})	12	35	52	42	41	41	38	31
高温压缩永久变形（150 ℃×168 h）/%	72	92	97	95	76	65	63	59
150 ℃×168 h热空气老化后								
邵尔A型硬度/度	60	71	77	83	81	77	73	69
拉伸强度/MPa	10.2	23.8	28.7	38.6	33.7	31.2	29.7	22.4
拉断伸长率/%	408	285	349	298	260	256	251	266

表3 防护体系对HNBR硫化胶物理性能的影响

项 目	防护体系			
	空白	防老剂ZMMBI/445	防老剂ZMMBI/4010NA	防老剂4010NA/RD
拉伸强度/MPa	27.1	26.4	20.2	17.7
拉断伸长率/%	311	387	599	560
150 ℃×168 h热空气老化后				
拉伸强度/MPa	12.4	26.0	26.1	23.2
拉断伸长率/%	116	245	295	253

的取代基体积较大，位阻效应明显，稳定性好，对硫化阻碍小，且防老剂445与ZMMBI具有较好的协同作用，因此防老剂ZMMBI/445体系硫化胶的拉伸强度较大，耐老化性能优异。

2.4 增塑体系

试验配方为：HNBR 100，炭黑N774 50，防老剂445 1，防老剂ZMMBI 1，硫化剂DCP 4，助交联剂TAIC 3，增塑剂（变品种） 5。

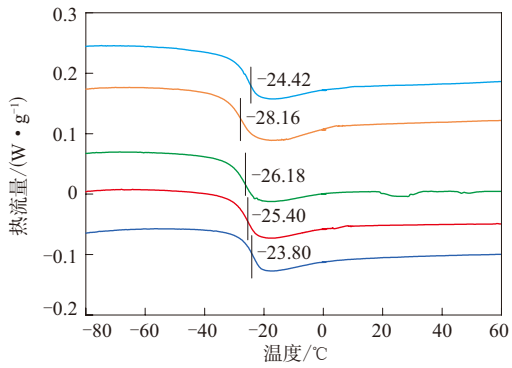
增塑剂对HNBR硫化胶性能的影响如表4所示。

表4 增塑剂对HNBR硫化胶性能的影响

项 目	增塑剂				
	空白	DOP	TOTM	TP-95	聚酯
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	56	42	42	43	50
拉伸强度/MPa	27.0	26.3	26.9	26.1	25.5
拉断伸长率/%	345	370	382	422	383
高温压缩永久变形（150 ℃×168 h）/%	50	51	50	56	53
150 ℃×168 h热空气老化后					
拉伸强度/MPa	27.3	26.2	26.0	25.1	25.5
拉断伸长率/%	251	239	264	264	264

从表4可以看出：加入增塑剂后，硫化胶的门尼粘度减小；增塑剂对硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率影响较小；相比其他3种增塑剂，聚酯的相对分子质量最大，其硫化胶的门尼粘度最大；增塑剂DOP和TOTM对硫化胶的高温压缩永久变形影响不大，而TP-95和聚酯对硫化胶的高温压缩永久变形影响较大。

不同增塑剂的HNBR硫化胶DSC曲线如图4所示。从图4可以看出：未添加增塑剂的硫化胶的T_g最高，添加增塑剂的硫化胶T_g从低到高的顺序依次为增塑剂TP-95硫化胶、增塑剂TOTM硫化胶、增塑剂DOP硫化胶和聚酯硫化胶。由此可见，增塑剂TP-95硫化胶的耐寒性能最好，增塑剂TOTM硫化胶次之。



—空白；—增塑剂DOP；—增塑剂TOTM；—增塑剂TP-95；—聚酯。

图4 增塑剂增塑HNBR硫化胶的DSC曲线

总体来看，增塑剂TOTM硫化胶的综合性能最好。

3 结论

HNBR的优化配合体系为：硫化剂DCP用量为4份、助交联剂TAIC用量为3份，填料为炭黑N774（50份），防护体系为防老剂ZMMBI/445（并用比为1/1），增塑剂为TOTM（5份）。所得硫化胶的拉伸强度为26.9 MPa，拉断伸长率为382%，150 ℃×168 h压缩永久变形为50%。150 ℃×168 h老化后拉伸强度为26.0 MPa，拉断伸长率为264%，综合性能较好。

参考文献：

[1] 吴丝竹，胡涛，周浩，等. 不同氢化度氢化丁腈橡胶的结构表征与分子模拟[J]. 高等学校化学学报，2013，34(4)：1027-1032.

[2] 朱景芬，黄光速，李锦山，等. 氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业，2008，31(2)：118-121.

[3] 张成龙，李再峰，白延光，等. 氢化度与丙烯腈含量对HNBR硫化胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2013，29(1)：88-91.

[4] 梁磊，赵素合，朱伶俐，等. 纳米填料填充氢化丁腈橡胶的性能及压缩形态特征[J]. 合成橡胶工业，2012，35(1)：17-21.

[5] 潘岩，赵素合，李颀. 增强氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业，2009，32(3)：232-237.

[6] 李欣，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.

[7] 黄安明，王小萍，贾德民. 配方因素对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2007，54(10)：601-603.

[8] 徐春燕，吴友平，赵素合. HNBR配合体系的研究[J]. 特种橡胶制

品，2008，29(2)：5-7.
[9] 李再峰，董慧民，刘晓丹，等. 端羟基液体丁腈橡胶增塑氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业，2011，34(4)：277-281.
[10] 刘力，张立群，冯予星，等. 改性粉煤灰XRF的应用[J]. 橡胶工业，1999，46(5)：284-286.

收稿日期：2015-10-02

Study on Compounding System of HNBR

ZHOU Yang，ZOU Hua，FENG Yuxing，ZHANG Liqun
（Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China）

Abstract：The effect of the addition level of curing agent DCP and co-curing agent TAIC，and the types of filler，antioxidant and plasticizer on the properties of hydrogenated nitrile rubber（HNBR）was investigated experimentally. The results showed that，when the addition levels of curing agent DCP and assistant co-curing agent TAIC were 4 and 3 phr respectively，the filler was carbon black N774（50 phr），the antioxidant system was antioxidant ZMMBI/445（the blending ratio was 1/1），the plasticizer was TOTM（5 phr），the comprehensive properties of HNBR vulcanizate were the best.

Key words：hydrogenated nitrile rubber；curing agent；filler；antioxidant；plasticizer

环保丁腈橡胶自主技术跻身国际先进

中图分类号：TQ333.7　　文献标志码：D

2016年2月15日，从兰州石化公司传出消息，由中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心、兰州石化公司、西北化工销售公司合作完成的环保丁腈橡胶（NBR）技术开发及工业应用项目，通过了甘肃省科技厅组织的成果鉴定。专家认为其整体性能全面达到国际先进水平。

鉴定委员会一致认为，项目组完成了NBR产品及所用原料中非环保物的筛查，确定了可致非环保物来源；开发了满足REACH法规、RoHS指令等要求的4个环保NBR新产品；形成了中腈和中高腈系列环保NBR产品成套生产技术。

开发环保NBR面临的首要难点是筛查并确定橡胶中的非环保物质并锁定其来源，非环保物质众多，目标物确定难。NBR原料及生产工序多，非环保物质来源的排查和锁定难。

该项目研究人员结合REACH法规、RoHS指令等要求，系统筛查了NBR中的非环保物质如壬基酚、壬基酚聚氧乙烯基醚、双酚A、丙烯腈等，对助剂体系进行了筛选评价，解决了环保助剂难分散的问题，建立了环保助剂体系评价方法，并实现了助剂体系的环保化升级。

同时，研究人员自主设计了以大相对分子质量酚或环保胺类为主，辅以含硫或含磷抗氧剂的差异化长效防护体系，突破了附聚脱除丙烯腈工艺，并开发了中腈和中高腈系列环保NBR产品制备技术。在抗氧剂体系和消泡剂体系环保化、残留丙烯腈脱除、胶料干燥及颗粒回收等方面取得突破，形成了中腈和中高腈系列环保NBR产品成套生产技术。该成套技术在产品制备工艺、脱气后胶浆中残留丙烯腈、直接废水中丙烯腈含量、脱气塔清理、能耗、产品性能等方面均达到国际先进水平。目前，该项目申报专利4项，已获授权2项，制定企业标准4项。

在此基础上，兰州石化公司相继开发成功了NBR2907E，NBR3308E，N41E和NBR3305E共4个新产品，开创了国内NBR环保化先河。目前系列环保NBR产品已实现了批量工业化稳定生产，产品通过通标标准技术服务有限公司和莱茵技术-商检有限公司检测，满足欧盟REACH法规和RoHS指令要求。系列产品中壬基酚、壬基酚聚氧乙烯基醚、双酚A、游离丙烯腈等非环保物质均为未检出。

环保NBR产品的工业化生产改变了国内市场NBR产品普遍含有壬基酚、橡胶制品出口加工企业几乎全部采用进口环保NBR的现状。

（摘自《中国化工报》，2016-02-18）