

几种 NBR 基本性能评价

李书琴 林裔珍 陈鼎希

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对台湾南帝化学工业股份有限公司、日本瑞翁公司、俄罗斯和兰州化学工业公司的 8 种牌号 NBR 进行了性能对比试验。结果表明:南帝公司产品混炼行为和均一性最佳,瑞翁公司产品次之,兰化公司和俄罗斯产品是硬质 NBR,混炼前虽经过了塑炼,但仍对均一性产生一定影响;NBR 的丙烯腈质量分数和门尼粘度对硫化胶物理性能有直接影响;丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 的 NBR 的耐油性能几乎随丙烯腈质量分数的增大而呈线性提高,而丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 NBR,其耐油性能随丙烯腈质量分数的增大而略有提高,当丙烯腈质量分数高达一定数值后,对耐油性能影响不大;丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 的 4 种牌号 NBR 的门尼焦烧时间相当,而在丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 4 种牌号 NBR 中南帝公司 NBR 的门尼焦烧时间相对较长,硫化速度快,有利于制品加工。

关键词 NBR, 物理性能, 耐油性能

NBR 是一种耐油橡胶(其耐老化、耐磨性能也较好),被广泛用于石油钻探、石油化工、汽车等工业领域制造油管、胶辊、胶带、电缆、橡胶衬里、胶囊、隔膜等耐油制品以及油封、垫圈、垫片等耐油密封制品。目前 NBR 的世界总年生产能力在 60 万 t 以上,由于门尼粘度和丙烯腈质量分数不同,其品种牌号多达 400 余种。我国 NBR 应用领域较广,所用 NBR 的丙烯腈质量分数在 0.15~0.50 范围内。国内 NBR 年产能力达 2.9 万 t,但近几年的年产量仅为 6 000 t 左右,需求量仍有缺口,品种牌号也很少(只有 40~50 种),远不能满足工业发展的需求,故每年都需部分进口,产品主要来自俄罗斯、日本瑞翁公司、日本合成橡胶公司及台湾南帝化学工业股份有限公司。

我国兰州化学工业公司生产的 NBR 是硬质 NBR,门尼粘度较高,胶料均一性稍差,需通过混炼加以改进。俄罗斯 NBR 的门尼粘度虽然不高,但生胶包辊性差,硫化胶物理性能波动相对较大,目前主要用于胶带。日本瑞翁公司的 NBR 加工性能、物理性能相对较好,被广泛用于各种橡胶制品中。近年来,国内不少厂家从台湾南帝公司购买 NBR 用于各种耐油制品。我们根据国内橡胶制品厂家的要求,从俄罗斯、

日本瑞翁公司、台湾南帝公司和兰化公司取得上述丙烯腈质量分数范围内的共 8 种牌号 NBR 进行性能对比试验,以使国内橡胶制品行业厂家对不同牌号 NBR 的生胶特性、物理性能等有较深入的了解和认识。

软质 NBR 和硬质 NBR 在加工性能方面的差异是众所周知的。目前我国除了兰化公司生产硬质 NBR 外,软质 NBR 发展也很快;吉林化学工业公司引进日本合成橡胶公司技术已改建成年产 1 万 t 的生产装置,兰化公司引进日本瑞翁公司技术将建成年产 1.5 万 t 的生产装置,从而使我国软质 NBR 有了很快发展。

1 实验

1.1 原材料

8 种牌号 NBR 技术指标如表 1 所示。氧

表 1 8 种牌号 NBR 的技术指标

| NBR 牌号 | 丙烯腈质 | 门尼粘度 | 防老剂 |
|----------------|-----------|-------------|------|
| | 量分数 | (1+4)100 °C | 类型 |
| 瑞翁公司 | | | |
| DN300 | 0.28 | 45 | 非污染型 |
| DN101 | 0.42 | 78 | 非污染型 |
| 南帝公司 | | | |
| NANCAR 1053×26 | 0.26 | 52 | 非污染型 |
| NANCAR 1051 | 0.41 | 68 | 非污染型 |
| 俄罗斯 | | | |
| CKH26ACM | 0.26 | 54 | 非污染型 |
| CKH40ACM | 0.40 | 58 | 非污染型 |
| 兰化公司 | | | |
| NBR2707 | 0.26 | 70~120 | 污染型 |
| NBR3604 | 0.36~0.40 | 40~65 | 污染型 |

作者简介 李书琴,女,44岁。高级工程师。1979年毕业于清华大学化工系高分子化工专业。现从事橡胶加工应用及物化分析工作。已发表论文 10 篇。

化锌, 日本白水化工公司产品; 硫黄, 日本细井化学公司产品; 硬脂酸, 日本花王肥皂厂产品; 高耐磨炭黑 (HAF), 牌号为 IRB No. 6, 美国产品; 促进剂 NS, 美国孟山都公司产品。

1.2 基本配方和混炼工艺

基本配方(美国 ASTM D3187—90 标准的鉴定配方)为: NBR 100; 氧化锌 3.0; 硬脂酸 1.0; 硫黄 1.5; HAF 40.0; 促进剂 NS 0.7。

混炼加料时的顺序为: NBR → 氧化锌 + 硬脂酸 → 促进剂 NS + 硫黄 → 1/2HAF → 1/2HAF → 薄通 6 次 → 下片。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; 门尼粘度计, 日本上岛公司产品; 100 型硫化仪, 美国孟山都公司产品。

1.4 性能测试

化学分析中, 除防老剂 264 质量分数按

HG 4-1278—84 测试外, 挥发分、灰分、丙烯腈、防老剂 D 等质量分数依次按 GB 4484—84, GB 4485—84, GB 4486—84 和 GB 4487—84 测试。生胶和混炼胶门尼粘度按 GB/T 1232—92 测试。混炼行为在 XK-160 型开炼机[速比 1 : 1.4, 轱温 (50 ± 5) °C] 上考察。门尼焦烧按 GB/T 1233—92, 硫化特性按 GB 9869—88 测试。力学性能按 GB/T 528—92, 耐油性按 GB 4488—84 测试。

2 结果与讨论

2.1 化学分析结果

除兰化公司采用防老剂 D 生产污染型 NBR 之外, 其它公司都是采用防老剂 264 生产非污染型 NBR。8 种牌号 NBR 的化学分析结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 兰化公司生产的 NBR 的挥发分和灰分质量分数最小, 南帝公司生产的

表 2 不同牌号 NBR 的化学分析结果

| NBR 牌 号 | 挥发分质量 | 灰分质量分 | 丙烯腈质 | 防老剂 264 质量 | 防老剂 D 质量 |
|------------------|----------------------|---------------------|-------|----------------------|----------------------|
| | 分数 × 10 ² | 数 × 10 ² | 量分数 | 分数 × 10 ² | 分数 × 10 ² |
| NANCAR 1053 × 26 | 0.88 | 0.68 | 0.268 | 1.64 | — |
| DN300 | 0.22 | 0.30 | 0.318 | 0.15 | — |
| NBR2707 | 0.31 | 0.14 | 0.299 | — | 1.67 |
| CKH26ACM | 0.51 | 0.35 | 0.288 | 0.82 | — |
| NANCAR 1051 | 0.92 | 0.84 | 0.376 | 0.97 | — |
| DN101 | 0.93 | 0.25 | 0.404 | 1.24 | — |
| NBR3604 | 0.35 | 0.12 | 0.380 | — | 1.47 |
| CKH40ACM | 0.99 | 0.19 | 0.399 | 1.17 | — |

NBR 的挥发分和灰分质量分数相对较大, 其中 NANCAR 1051 的挥发分质量分数与 DN101 和 CKH40 ACM 相近。丙烯腈质量分数为 0.26 ~ 0.28 的 NBR, 除 NANCAR 1053 × 26 以外, 其它 3 种牌号 NBR 丙烯腈质量分数均比厂商给定指标高 2.5% ~ 4.0%; 丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 NBR, 除 CKH40 ACM 之外, 其它 3 种牌号 NBR 丙烯腈质量分数均比给定指标低 1.5% ~ 3.0%。丙烯腈质量分数不同将对 NBR 的性能产生影响。

2.2 工艺性能

2.2.1 门尼粘度

8 种牌号 NBR 生胶和混炼胶门尼粘度测试结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 兰化公司 NBR 生胶门尼

表 3 8 种牌号 NBR 生胶和混炼胶门尼粘度测试结果

| NBR 牌号 | 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] | |
|------------------|----------------------|-----|
| | 生胶 | 混炼胶 |
| NANCAR 1053 × 26 | 53 | 73 |
| DN300 | 49 | 68 |
| NBR2707 | 89 | 79 |
| CKH26ACM | 58 | 72 |
| NANCAR 1051 | 57 | 80 |
| DN101 | 71 | 83 |
| NBR3604 | 76 | 83 |
| CKH40ACM | 61 | 74 |

粘度最大, 其次是俄罗斯 NBR, 南帝公司和瑞翁公司 NBR 生胶门尼粘度相对较小。与表 1 所示生胶门尼粘度给定技术指标相比, 除 NANCAR 1053 × 26 外, 俄罗斯和兰化公司

NBR 以及 DN300 均偏高, 而 NANCAR 1051 和 DN101 偏低。各种混炼胶门尼粘度比较接近, 其中兰化公司 NBR 在混炼前进行了塑炼, 其混炼胶门尼粘度变化最小。

2.2.2 混炼行为

在开炼机上的混炼行为, 南帝公司 NBR 的包辊性能好, 加入氧化锌和硬脂酸时胶料易包辊, 炭黑混入速度快, 混炼胶表面光亮, 各种配合剂分散性都好。瑞翁公司 NBR 包辊性能也好, 但加入氧化锌和硬脂酸后脱辊, 加入促进剂和硫黄时又包辊, 炭黑混入速度较快, 混炼胶表面光亮。俄罗斯 NBR 生胶门尼粘度为 58 ~ 61, 与 NANCAR 1051 相当, 比 DN101 还低, 不需塑炼, 但因其生胶塑性低, 开始不包辊, 上辊

1.5 min 后才包辊, 加入氧化锌和硬脂酸后脱辊, 炭黑加入较为困难, 混炼胶表面粗糙。兰化公司 NBR 生胶门尼粘度高, 混炼前要薄通 15 次, 故在混炼过程中包辊性比俄罗斯 NBR 稍好, 混炼胶表面粗糙、无光泽。建议在使用兰化公司和俄罗斯 NBR 时, 混炼前进行塑炼, 以便于配合剂混入。南帝公司和瑞翁公司 NBR 的加工性能好, 不需要塑炼。NBR 混炼行为优劣按各公司排序为南帝公司、瑞翁公司、兰化公司、俄罗斯。

2.2.3 硫化特性

8 种牌号 NBR 硫化特性测试结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 丙烯腈质量分数为 0.26

表 4 8 种牌号 NBR 的硫化特性

| 项 目 | | | | | | | | min |
|-----------------|-------------------|-------|---------|--------------|----------------|-------|---------|--------------|
| | NANCAR 1053×26 | DN300 | NBR2707 | CKH26 ACM | NANCAR 1051 | DN101 | NBR3604 | CKH40 ACM |
| 门尼焦烧时间(120 °C) | | | | | | | | |
| t_5 | 38.0 | 42.0 | 39.0 | 32.0 | 43.0 | 30.0 | 35.0 | 25.0 |
| Δt_{30} | 4.0 | 5.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| 硫化仪数据(150 °C) | | | | | | | | |
| t_{10} | 6.5 | 6.4 | 6.6 | 6.2 | 6.4 | 5.2 | 6.0 | 5.0 |
| t_{90} | 16.0 | 30.0 | 37.6 | 21.6 | 19.4 | 34.6 | 54.6 | 47.2 |

~0.28 的 NBR, 门尼焦烧时间相当, 硫化速度快慢按各公司排序为南帝公司、俄罗斯、瑞翁公司、兰化公司。丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 NBR, 门尼焦烧时间长短按各公司排序为南帝公司、兰化公司、瑞翁公司、俄罗斯; 硫化速度快慢按各公司排序为南帝公司、瑞翁公司、俄罗斯、兰化公司。

2.3 物理性能

2.3.1 力学性能

丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 以及 0.40 左右的 NBR 硫化胶力学性能测试结果分别如表 5 和 6 所示。

从表 5 可以看出, 由于 DN300 的丙烯腈质

分数比其它 3 种牌号 NBR 的丙烯腈质量分数高 2%~5%, 因此它的拉伸强度、硬度最高, 扯断永久变形相对也较大; NANCAR 1053×26 的丙烯腈质量分数虽然比 NBR2702 和 CKH26ACM 低 2%~3%, 但它们的拉伸强度、硬度和扯断永久变形相近, 由于 NBR2707 的丙烯腈质量分数相对较高, 其硬度和 300% 定伸应力相对也较高, 但扯断伸长率较低; 从不同硫化时间拉伸强度等数据看, NANCAR 1053×26 的均一性比其它 3 种牌号 NBR 好。

从表 6 可以看出, 由于 DN101 和 CKH40ACM 的丙烯腈质量分数均为 0.40, 它们的拉伸强度等性能均相近; NANCAR 1051

表 5 丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 的 NBR 硫化胶力学性能测试结果

| 项 目 | NANCAR 1053×26 | | | DN300 | | | NBR2707 | | | CKH26ACM | | |
|------------------|----------------|------|------|-------|------|------|---------|------|------|----------|------|------|
| | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| 硫化时间(150 °C)/min | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 63 | 63 | 63 | 68 | 68 | 66 | 66 | 66 | 65 | 63 | 64 | 64 |
| 拉伸强度/MPa | 26.8 | 26.3 | 26.3 | 27.0 | 30.5 | 28.5 | 25.8 | 26.7 | 26.0 | 24.6 | 27.3 | 30.1 |
| 扯断伸长率/% | 590 | 585 | 571 | 597 | 549 | 551 | 564 | 484 | 472 | 568 | 532 | 583 |
| 300%定伸应力/MPa | 9.9 | 10.2 | 10.7 | 10.5 | 13.4 | 13.5 | 10.5 | 13.4 | 13.6 | 9.9 | 11.4 | 12.4 |
| 扯断永久变形/% | — | 14 | — | 22 | — | 15 | — | 8 | 12 | — | 13 | — |

表 6 丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 NBR 硫化胶力学性能测试结果

| 项 目 | NANCAR 1051 | | | | DN 101 | | NBR3604 | | | CKH40ACM | | |
|------------------|-------------|------|------|------|--------|------|---------|------|------|----------|------|------|
| 硫化时间(150 °C)/min | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 69 | 71 | 72 | 72 | 71 | 73 | 70 | 70 | 73 | 71 | 72 | 72 |
| 拉伸强度/MPa | 24.6 | 24.6 | 22.9 | 26.0 | 24.9 | 25.2 | 26.7 | 23.7 | 25.0 | 26.3 | 25.7 | 25.2 |
| 扯断伸长率/% | 636 | 536 | 492 | 616 | 524 | 508 | 672 | 468 | 468 | 600 | 500 | 476 |
| 300%定伸应力/MPa | 8.6 | 11.8 | 12.4 | 9.5 | 11.9 | 13.5 | 9.1 | 13.4 | 14.2 | 10.3 | 13.4 | 13.9 |
| 扯断永久变形/% | 21 | 12 | 12 | 18 | 10 | 11 | 21 | 10 | 10 | 18 | 11 | 10 |

的丙烯腈质量分数比 DN101 低 3%，故它的拉伸强度比 DN101 低 1 MPa 左右，而硬度、300% 定伸应力和扯断伸长率均相近；NBR3604 和 NANCAR 1051 的丙烯腈质量分数相同，但 NBR3604 的 300% 定伸应力稍高，而扯断伸长率较低；除 NBR3604 外，其它 3 种牌号 NBR 的均一性都较好。

2.3.2 耐油性

NBR 由于结构中含有极性的腈基(-CN)，对非极性及弱极性的矿物油、石油和碳氢燃料、油脂和有机溶剂具有很好的抗耐性(耐油性)，耐油性随丙烯腈质量分数的增大而提高。NBR 硫化胶的耐油性能用它在有机溶剂中的溶胀度来表征，8 种牌号 NBR 溶胀度测试结果如表 7 所示。

表 7 8 种牌号 NBR 硫化胶的溶胀度测试结果

| 牌 号 | 丙烯腈质量分数 | 溶胀度/% |
|----------------|---------|-------|
| NANCAR 1053×26 | 0.268 | 39.42 |
| DN300 | 0.318 | 29.83 |
| NBR2707 | 0.299 | 33.47 |
| CKH26ACM | 0.288 | 35.23 |
| NANCAR 1051 | 0.376 | 13.31 |
| DN101 | 0.404 | 13.67 |
| NBR3604 | 0.380 | 12.27 |
| CKH40ACM | 0.399 | 12.51 |

注：有机溶剂配比(体积比)：苯：汽油=1:3。

从表 7 可以看出，丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 的 4 种牌号 NBR 的溶胀度与丙烯腈质量分数几乎呈线性关系。而丙烯腈质量分数为

0.40 左右的 4 种牌号 NBR 的溶胀度相近，表明耐油性随丙烯腈质量分数增大而略有提高，当丙烯腈质量分数高达一定数值后，对耐油性能的影响就不大了，因此 NANCAR 1051 的丙烯腈质量分数尽管比 DN101 低 3%，但它们的耐油性相同。

3 结论

(1)NBR 产品混炼行为(即加工性能)的优劣按各公司排序为南帝公司、瑞翁公司、兰化公司、俄罗斯。兰化公司和俄罗斯 NBR 在混炼前最好先塑炼，而南帝公司和瑞翁公司 NBR 的加工性能好，不需要塑炼。

(2)南帝公司 NBR 的门尼焦烧时间相对较长，硫化速度快，有利于制品加工。

(3)NBR 的丙烯腈质量分数和门尼粘度对硫化胶物理性能有直接影响。而 NANCAR 1053×26 的丙烯腈质量分数虽比 NBR2707 和 CKH26ACM 低 2%~3%，但它们的拉伸强度等力学性能相近。

(4)丙烯腈质量分数为 0.26~0.28 的 NBR 的溶胀度随丙烯腈质量分数的增大几乎呈线性减小，耐油性能提高。而丙烯腈质量分数为 0.40 左右的 NBR，其耐油性能随丙烯腈质量分数的增大而略有提高，当丙烯腈质量分数高达一定数值后，对耐油性能影响不大。

致谢 在撰写本文过程中，得到北京化工大学徐瑞清教授指导和帮助，在此表示感谢。

收稿日期 1999-05-21

国际天然橡胶组织欲购买更多的 NR

美国《史密斯公司报告》1999 年 12 卷 10 期 4 页报道：

国际天然橡胶组织(INRO)宣称，正在寻找从泰国、马来西亚和印度尼西亚买到更多生胶的途径。IRNO 要求提供与 RSS1, RSS3, STR20, SMR20 和 SIR20 相同等级的 NR。IN-

RO 称已经从各大市场上买到了生胶，但拒绝提供详细情况。INRO 称，通过过去一个星期的努力，已从泰国、马来西亚和印度尼西亚的 60 个销售商手上买到了生胶。据统计，INRO 5 天的平均胶价为 166.42 美分·kg⁻¹，在集团可购买的 163~174 美分·kg⁻¹范围内。

(黄家明摘译 涂学忠校)