

# 丁腈橡胶热降解的影响因素分析

刘莉<sup>1,2</sup>, 王炳昕<sup>3</sup>, 瞿永涛<sup>2</sup>, 张保岗<sup>2</sup>, 杨槐<sup>1\*</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 青岛科技大学高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042;

3. 青岛新材料科技工业园发展有限公司, 山东 青岛 266111)

**摘要:**采用热重分析法对丁腈橡胶(NBR)热降解的影响因素进行分析。结果表明:交联可加快 NBR 热降解,降低热降解温度;生胶门尼粘度对 NBR 热降解无影响;随着丙烯腈质量分数的增大,NBR 最大降解速率温度降低,最大质量损失速率减小;升温速率较小时,丙烯腈质量分数对最大质量损失速率和最大降解速率温度的影响较大;升温速率增大,最大降解速率温度升高,丙烯腈质量分数越大,最大降解速率温度受升温速率的影响越大,升温速率对最大质量损失速率的影响恰好相反;与氮气气氛相比,空气气氛下炭黑/NBR 硫化胶的降解温度升高,降解速率减小。

**关键词:**丁腈橡胶;热降解;热重分析;丙烯腈;交联;门尼粘度

**中图分类号:**TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)04-0211-05

丁腈橡胶(NBR)在很宽的温度范围内对汽油、柴油和其他燃料油具有很高的稳定性,已经成为制备耐油橡胶制品的典型材料。近年来随着航空航天、石油和汽车工业的发展,对耐油橡胶制品性能的要求日益苛刻,许多制品长期在高温环境中使用,要求 NBR 胶料必须在高温下具有良好的物理和化学性能,这对 NBR 的热稳定性提出了更高要求。以往文献已有对 NBR 制品在不同介质环境下的老化性能<sup>[1-2]</sup>和热氧降解性能的大量研究<sup>[3-4]</sup>。Tetsuya Kawashima 等<sup>[5]</sup>通过分析 NBR 降解过程中傅里叶红外光谱变化对制品的使用寿命进行了预测,Susmita Bhattacharjee 等<sup>[6]</sup>对氢化丁腈橡胶和 NBR 等的降解行为进行了比较,Sung-Seen Choi 等<sup>[7]</sup>采用气相热裂解色谱研究了 NBR 热降解产物及丙烯腈含量对其影响。此外,NBR 的微观结构、硫化胶的交联情况及环境对其热稳定性均有影响,但有关该方面的研究报道极少。

本工作研究交联、生胶门尼粘度、丙烯腈质量分数、升温速率及环境气氛对 NBR 热降解性能的影响。

**基金项目:**山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EI020)

**作者简介:**刘莉(1970—),女,山东潍坊人,青岛科技大学副教授,北京科技大学在读博士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

\* 通信联系人

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NBR,牌号 1846,丙烯腈质量分数为 0.188,门尼粘度[ML(1+4)125 °C]为 44;牌号 2845,丙烯腈质量分数为 0.278,门尼粘度为 44;牌号 3445,丙烯腈质量分数为 0.334,门尼粘度为 47;牌号 3470,丙烯腈质量分数为 0.346,门尼粘度为 70;牌号 3945,丙烯腈质量分数为 0.384,门尼粘度为 47;牌号 4456,丙烯腈质量分数为 0.433,门尼粘度为 53,均为德国朗盛公司产品。炭黑 N330,德固赛化学有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

S(X)160A 型两辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;SK-1608 型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A 型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;TGA/DSC1/1100SF 型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

### 1.3 试验配方

试验配方如表 1 所示。

### 1.4 试样制备

调节辊温为 40~50 °C,先将 NBR 塑炼 2 min,待均匀包辊后加入氧化锌、硬脂酸和促进剂 DM,包辊混炼 2 min,然后加入炭黑混炼 5 min,最后加入硫磺混炼 3 min,将辊距调至 1 mm 薄通并打三角包 5 次后下片。

表1 试验配方

份

组 分	配方编号								
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
NBR3445	100	100	0	0	0	100	0	0	0
NBR3470	0	0	100	0	0	0	0	0	100
NBR1846	0	0	0	100	0	0	0	0	0
NBR2845	0	0	0	0	100	0	0	0	0
NBR3945	0	0	0	0	0	0	100	0	0
NBR4456	0	0	0	0	0	0	0	100	0
炭黑 N330	0	0	0	40	40	40	40	40	40
氧化锌	0	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	0	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	0	1	1	1	1	1	1	1	1

混炼胶在室温下存放 16 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为  $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

### 1.5 性能测试

(1)交联和门尼粘度对 NBR 热降解性能的影响:氮气气氛,升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $23\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

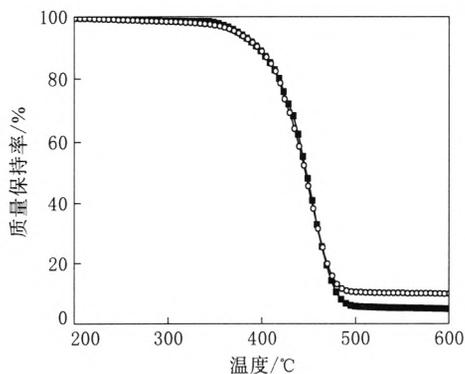
(2)升温速率和丙烯腈质量分数对 NBR 热降解性能的影响:氮气气氛,升温速率 10, 20 和  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $23\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)气氛对 NBR 热降解性能的影响:空气和氮气气氛,升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $23\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

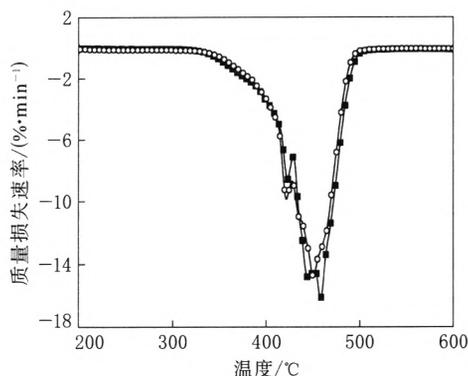
### 2.1 交联对 NBR 热降解性能的影响

NBR 纯胶(1# 配方)和硫化胶(2# 配方)的 TG、DTG 和差示扫描量热(DSC)曲线分别如图 1~3 所示。



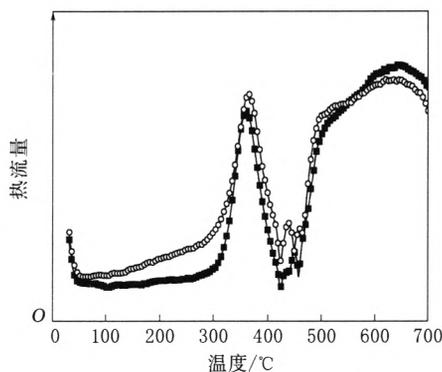
■—1# 配方;○—2# 配方。

图1 NBR 纯胶和硫化胶的 TG 曲线



注同图 1。

图2 NBR 纯胶和硫化胶的 DTG 曲线



注同图 1。

图3 NBR 纯胶和硫化胶的 DSC 曲线

从图 1 和 2 可以看出:当温度低于  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, NBR 胶料的质量损失较小,约为 3%;在此温度段,当温度低于  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, NBR 硫化胶的质量损失速率和质量损失率略大于 NBR 纯胶;高于  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, NBR 纯胶的质量损失速率略大于 NBR 硫化胶。这表明 NBR 硫黄交联后降解进程加快。从图 3 可以看出:  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前, NBR 硫化胶的放

热量明显大于 NBR 纯胶, 表明 NBR 硫化胶的交联降解反应从加热开始就发生了; 而 NBR 纯胶的 DSC 曲线相对平缓, 在 100 °C 处有小吸热峰, 这是 NBR 纯胶中水分挥发所致, 直至温度达到 300 °C 才开始快速放热。这与 TG 分析得出的结论一致。

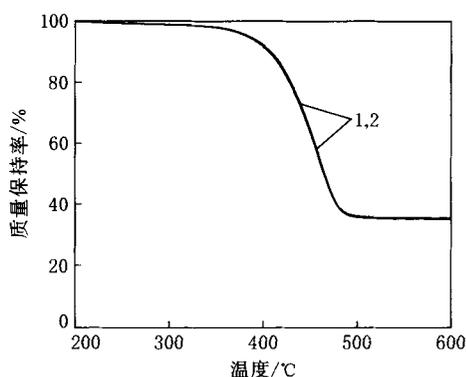
从图 1 还可以看出, 360~500 °C 是降解导致质量损失的主要阶段, 质量损失达 90%。从图 2 可以看出: NBR 纯胶和硫化胶分别在 423 和 421 °C 处出现一个小的质量损失峰; NBR 纯胶在 458 °C 处出现最大质量损失速率肩峰; NBR 硫化胶的最大质量损失峰出现在 450 °C 附近, 峰温向低温方向偏移。在 DTG 曲线上通过作图法推算出 TG 曲线的外推起始降解温度( $T_d$ )和质量损失结束时的外推终止降解温度( $T_f$ ), 得出 NBR 纯胶和硫化胶的  $T_d$  分别为 397 和 413 °C,  $T_f$  分别为 478 和 484 °C。

综上所述, 交联加快了 NBR 的降解, 降低了降解温度。这可能是由于硫黄交联过程中形成了较多支链, 致使 NBR 的耐热性能降低。

### 2.2 生胶门尼粘度对 NBR 热降解性能的影响

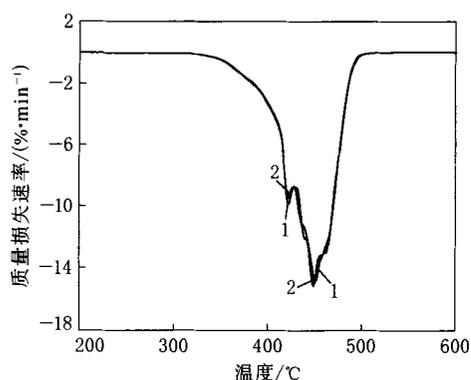
生胶门尼粘度对 NBR 硫化胶 TG 和 DTG 曲线的影响分别如图 4 和 5 所示。

从图 4 和 5 可以看出, 生胶门尼粘度不同的 NBR 硫化胶的 TG 和 DTG 曲线几乎完全重合, 表明生胶门尼粘度对 NBR 硫化胶的热降解性能无影响。由于门尼粘度不同的 NBR 分子结构基本相同, 只是相对分子质量不同, 因此可以认为热降解只与分子结构有关, 与粘度关系不大。



1—2\* 配方; 2—3\* 配方。

图 4 生胶门尼粘度对 NBR 硫化胶 TG 曲线的影响

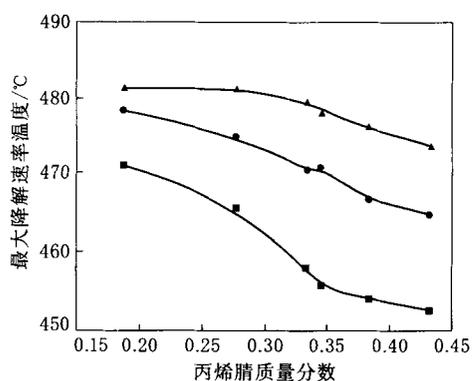


注同图 4。

图 5 生胶门尼粘度对 NBR 硫化胶 DTG 曲线的影响

### 2.3 丙烯腈质量分数和升温速率对 NBR 热降解性能的影响

采用 4#~9# 试验配方, 研究丙烯腈质量分数和升温速率对 NBR 硫化胶最大降解速率温度的影响, 结果如图 6 所示。



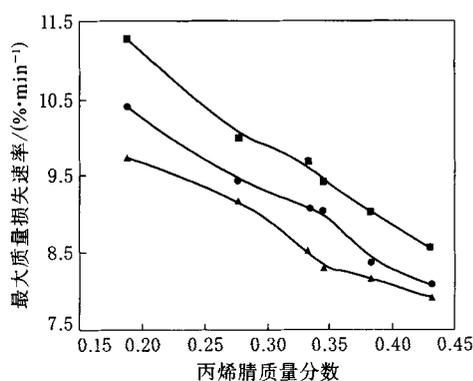
升温速率/(°C·min<sup>-1</sup>): ■—10; ●—20; ▲—30。

图 6 丙烯腈质量分数和升温速率对 NBR 硫化胶最大降解速率温度的影响

从图 6 可以看出: 随着丙烯腈质量分数的增大, NBR 硫化胶的最大降解速率温度降低, 表明丙烯腈降低了 NBR 的热稳定性; 随着升温速率的增大, NBR 硫化胶的最大降解速率温度升高, 这是由于外界热量传递至硫化胶内部需要时间, 升温速率增大, 热量传导滞后, 表观降解温度升高。此外, 升温速率越小, 丙烯腈质量分数对 NBR 硫化胶最大降解速率温度的影响越大。丙烯腈质量分数由 0.188 增大至 0.433、升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup> 时, 硫化胶的最大降解速率温度降低了 19 °C; 升温速率为 30 °C·min<sup>-1</sup> 时, 硫化胶的最大降解速率温度降低了 8 °C。丙烯腈质量

分数越大, NBR 硫化胶最大降解速率温度受升温速率的影响越大。当升温速率从  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  提高到  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 丙烯腈质量分数较大的 NBR4456 硫化胶最大降解速率温度提高了  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 丙烯腈质量分数较小的 NBR1846 硫化胶最大降解速率温度仅提高了  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这是由于丙烯腈质量分数越大, NBR 分子链的柔顺性越差, 运动难度越大, 对外界变化的响应越慢。

丙烯腈质量分数和升温速率对 NBR 硫化胶最大质量损失速率的影响如图 7 所示。



注同图 6。

图 7 丙烯腈质量分数和升温速率对 NBR 硫化胶最大质量损失速率的影响

从图 7 可以看出, 随着升温速率的增大, NBR 硫化胶的最大质量损失速率减小。这是由于质量损失速率受降解释放气体向外界扩散速率的影响, 升温速率增大, 降解释放气体不能及时向外界扩散, 表观质量损失速率降低。

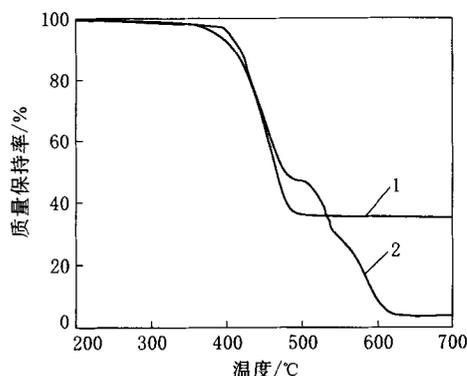
从图 7 还可以看出, 升温速率越大, 丙烯腈质量分数对 NBR 硫化胶最大质量损失速率的影响越小。丙烯腈质量分数由 0.188 增至 0.433, 升温速率为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, NBR 硫化胶的最大质量损失速率降为  $1.82\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ ; 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 最大质量损失速率降为  $2.71\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。低丙烯腈质量分数 NBR 硫化胶的最大质量损失速率受升温速率的影响大于高丙烯腈质量分数 NBR 硫化胶, 升温速率由  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  增至  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, NBR1846 硫化胶的最大质量损失速率降为  $1.52\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ , NBR4456 硫化胶降为  $0.63\text{ }\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。

综上所述, 高丙烯腈质量分数 NBR 硫化胶

的热稳定性较差, 在到达最大降解速率温度前质量损失相对较大, 因此在最大降解速率温度处的质量损失较小, 受升温速率的影响也小。

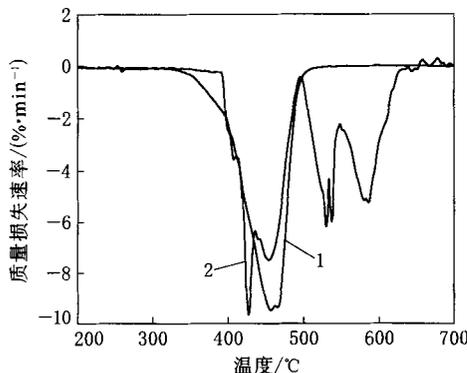
#### 2.4 气氛对 NBR 热降解性能的影响

采用 6# 试验配方研究气氛对 NBR 硫化胶热降解性能的影响, 结果如图 8 和 9 所示。



气氛: 1—氮气; 2—空气。

图 8 气氛对 NBR 硫化胶 TG 曲线的影响



注同图 8。

图 9 气氛对 NBR 硫化胶 DTG 曲线的影响

从图 8 和 9 可以看出, 与氮气气氛相比, 空气气氛下 NBR 硫化胶的降解温度升高。氮气气氛下 NBR 硫化胶的起始降解温度为  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $397\text{ }^{\circ}\text{C}$  时质量损失加速; 空气气氛下 NBR 硫化胶在  $392\text{ }^{\circ}\text{C}$  时迅速开始质量损失过程。这可能是由于空气气氛下首先发生氧化反应, 氧化反应受氧气扩散的影响, 表现为降解温度升高, 过氧自由基一旦达到一定浓度后, 降解便迅速开始。

从图 9 可以看出: 低于  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 空气气氛下 NBR 硫化胶在  $426\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $452\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现 2 个放热峰, 与氮气气氛下 2# 配方硫化胶(无炭黑)DTG 曲线相似(见图 2); 氮气气氛下 NBR 硫化胶只有 1 个放

热峰。这是由于加入炭黑后,炭黑与 NBR 相互作用,氮气气氛下 NBR 硫化胶只出现 1 个质量损失峰;空气气氛下,空气中的氧容易攻击叔碳原子,其作用大于炭黑的稳定作用,因此 426 °C 时不仅出现了质量损失峰且该峰有所加强。高于 500 °C 时,空气气氛中出现的降解峰为炭黑氧化反应峰。

### 3 结论

(1) 交联加快了 NBR 热降解,降低了热降解温度。

(2) 生胶门尼粘度对 NBR 的热降解无影响。

(3) 随着丙烯腈质量分数的增大,NBR 最大降解速率温度降低,最大质量损失速率减小。升温速率较小时,丙烯腈质量分数对最大质量损失速率和最大降解速率温度的影响较大。升温速率增大,最大降解速率温度升高,丙烯腈质量分数越大,最大降解速率温度受升温速率的影响越大;升温速率对最大质量损失速率的影响恰好相反。

(4) 与氮气气氛相比,空气气氛下炭黑/NBR

硫化胶的降解温度升高,降解速率减小。

### 参考文献:

- [1] 朱立群,黄慧洁,赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中的加速老化失效及寿命预测[J]. 航空材料学报,2007,27(3):69-73.
- [2] Hu P, Chen Q, Zhang T Y, et al. Investigation on Thermal Aging and Scaling of NBR in Alkaline Solution[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2009, 14(1): 65-69.
- [3] Janowska G, Rybinski P. Thermal Properties of Swollen Butadiene-Acrylonitrile Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78(3): 839-847.
- [4] Haseeb A D M A, Jun T S, Fazal M A, et al. Degradation of Physical Properties of Different Elastomers upon Exposure to Palm Biodiesel[J]. Energy, 2011, 36(3): 1814-1819.
- [5] Tetsuya Kawashima, Toshio Ogawa. Prediction of the Lifetime of Nitrile-Butadiene Rubber by FT-IR[J]. Analytical Sciences, 2005, 21(12): 1475-1478.
- [6] Susmita Bhattacharjee, Anil K Bhowmick, B N Avasthi. Degradation of Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 1991, 31(1): 71-87.
- [7] Sung-Seen Choi, Dong-Hoon Han. Pyrolysis Behaviors of Poly (Acrylonitrile-co-Butadiene) with Differing Microstructures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1): 53-60.

收稿日期:2012-10-08

## Factors Influencing Thermal Degradation of NBR

LIU Li<sup>1,2</sup>, WANG Bing-xin<sup>3</sup>, QU Yong-tao<sup>2</sup>, ZHANG Bao-gang<sup>2</sup>, YANG Huai<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. Qingdao Advanced Material Co., Ltd, Qingdao 266111, China)

**Abstract:** The factors influencing the thermal degradation of NBR were analyzed by thermogravimetric analysis. The results showed that crosslinking could accelerate NBR thermal degradation and reduce the thermal degradation temperature. Mooney viscosity of raw rubber had no significant effect on NBR thermal degradation. With acrylonitrile content increased, the maximum weight loss temperature and the maximum weight loss rate decreased. The influence of acrylonitrile content at the maximum weight loss rate and maximum weight loss temperature was great at low heating rate conditions. With heating rate increasing, the maximum weight loss temperature increased, and the higher the acrylonitrile content was, the greater the influence of heating rate on the maximum weight loss temperature was. Interestingly, the influence of heating rate on the maximum weight loss rate was just opposite. Compared with N<sub>2</sub> atmosphere, the degradation temperature of carbon black/NBR vulcanizate was higher in air atmosphere, and the degradation rate was lower.

**Key words:** NBR; thermal degradation; thermogravimetric analysis; acrylonitrile; crosslinking; Mooney viscosity