

氢化丁腈橡胶在密封胶中的应用

陈亮¹, 陈炳强^{1,2,3}, 陈炳耀^{1,2}, 凌辉¹

(1. 广东三和化工科技有限公司, 广东 中山 528429; 2. 佛山夫田涂料化工有限公司, 广东 佛山 528325; 3. 中山市阜和化工科技有限公司, 广东 中山 528434)

摘要:研究氢化丁腈橡胶(HNBR)在密封胶中的应用。结果表明,以 Therban A3406 HNBR 为主体材料,选择 120# 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮(体积比为 50:40:10)为混合溶剂,在 HNBR 质量分数为 0.15 时,制备的密封胶综合性能优异,具有良好的应用前景。

关键词:氢化丁腈橡胶;密封胶;耐热氧化性能

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)01-0032-04

丁腈橡胶(NBR)作为一种典型的耐油橡胶,尤其适宜制备汽车、摩托车维修等机械密封产品^[1],在密封领域的应用已经相当成熟。但是 NBR 因分子结构中含有碳-碳双键,所以 NBR 密封件的耐臭氧和耐热老化性能不高。通过对 NBR 侧链有选择性地只对碳-碳双键进行加氢,可制备氢化丁腈橡胶(HNBR)。HNBR 既保持了 NBR 良好的耐油性能,又改善了耐臭氧性能和耐热老化性能,可在 150℃下长期使用^[2-5]。目前 HNBR 主要应用于密封件及垫片、胶辊、胶带、胶管等领域。以 HNBR 制备密封胶的报道却并不多见。

本工作以 HNBR 为主体材料制备密封胶,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,德国朗盛公司产品;白炭黑,上海孚华实业有限公司产品;酚醛树脂,美国圣莱科特国际集团产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;全自动针锥入度测定仪,法国 Normal-ab 公司产品;LJ-1000 型拉力试验机,广州市广材

试验仪器有限公司产品;数显式电热恒温干燥箱,上海沪越实验仪器有限公司产品;CZ-A-80 型程式恒温恒湿试验机,东莞市众志检测仪器有限公司产品;搅拌机,顺德华能化工有限公司产品;测压仪,自制。

1.3 试样制备

将 HNBR 置于开炼机上塑炼,然后依次加入硬脂酸钠、白炭黑、树脂和增塑剂进行混炼,混匀下片。胶料冷却后将其裁成小块,加入带搅拌机的三口烧瓶中用混合溶剂进行溶解,均匀后放料包装。

1.4 性能测试

(1)锥入度。按液态密封垫锥入度试验方法进行测试^[6]。

(2)耐压性能。按 JB/T 4254—1999《液态密封胶》进行测试。

(3)耐热氧化性能。按 JB/T 4254—1999 制备法兰副试件,将其在 150℃下老化 48 h,测试耐压性。

(4)邵尔 A 型硬度。室温固化后采用邵尔 A 型硬度计进行测试,试样厚度为 6 mm。

(5)高温稳定性。将胶液装入密封透明玻璃容器中,采用程式恒温恒湿试验机在 50℃下贮存规定时间,取出后观察有无分层等现象。

2 结果与讨论

2.1 HNBR 品种

选择 HNBR 制备密封胶,首先要充分考察不

作者简介:陈亮(1983—),男,甘肃高台人,广东三和化工科技有限公司工程师,学士,主要从事胶粘剂的制备与性能研究工作。

同牌号 HNBR 的性能区别。HNBR 中丙烯腈含量和不饱和度对密封胶耐温性能、抗氧化性能、耐介质性能和粘度有不同的影响。德磐(Therban) HNBR 作为德国朗盛公司在市场上销售的 HNBR 品牌,被广泛应用^[4-5]。Therban 不同牌号 HNBR 的基本参数如表 1 所示。

表 1 不同牌号 HNBR 的基本参数

项 目	HNBR 牌号			
	A3406	A3907	C3446	LT2157
丙烯腈质量分数	0.34	0.39	0.34	0.21
残余双键含量 ¹⁾ /%	≤0.9	≤0.9	4.0	5.5
密度/(Mg·m ⁻³)	0.95	0.96	0.95	0.96
门尼粘度				
[ML(1+4)100℃]	63	70	61	70

注:1)氢化度。

丙烯腈含量和不饱和度主要对 HNBR 的硬度、拉断伸长率和弹性模量等产生影响;氢化度即残余双键含量主要影响耐热性能,而密封胶的施工性能则主要与流动性有关,因此聚合物门尼粘度的选择也很重要。

以 120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮(体积比为 50:40:10)为混合溶剂考察 HNBR 密封胶的性能。Therban 不同牌号 HNBR 密封胶的性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:Therban A3907 与 Therban LT2157 的锥入度相差不大,比 Therban A3406 和 Therban C3446 略高;Therban A3907 的硬度最大,其次是 Therban A3406 和 Therban C3446,Therban LT2157 最小;几种牌号 HNBR 的耐压性差异不大,但 Therban A3406 和 Therban A3907 老化后的耐压性较好,这主要是因为它们的分子主链上残余双键含量小,耐热性能较好。综合考虑,最终选择 Therban A3406 作为主体橡胶。

表 2 Therban 不同牌号 HNBR 密封胶的性能

项 目	HNBR 牌号			
	A3406	A3907	C3446	LT2157
锥入度(0.1 mm)	410	450	406	430
邵尔 A 型硬度/度	45	50	44	29
耐压性/MPa				
25℃	17.88	17.47	17.36	17.06
80℃	17.83	17.45	17.35	17.10
150℃	17.60	17.28	17.30	17.03
150℃×48 h 老化后	16.36	15.24	10.65	10.15

注:配方为 HNBR 100,酚醛树脂 90.7,白炭黑 157.3,硬脂酸钠 4,增塑剂 DOP 16.7,混合溶剂 298。

2.2 溶剂

溶剂的主要作用是溶解橡胶和树脂等材料,使胶液具备良好的加工性能。溶剂的选择不但要考虑对橡胶的溶解性,还要考虑其沸点、毒性等因素。一般认为当溶质与溶剂的溶解度参数相同或相近时便能溶解。HNBR 的溶解度参数为 9.7(J·cm⁻³)^{1/2}^[7],可以溶解 HNBR 的溶剂主要有酯类、酮类、卤代烷烃、氯苯等。卤代烷烃、氯苯毒性较大,不予考虑。酯类溶剂毒性和气味较小,成本较低,溶剂汽油可以有效降低密封胶的粘度。此外,为增强溶剂对 HNBR 的溶解性,还可以加入一定量的丁酮。综合考虑,本实验采用 120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮混合作为密封胶的溶剂。溶剂体积比对 HNBR 密封胶的溶解性和加工性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,几种配比的混合溶剂对 HNBR 密封胶的溶解效果均较好,均可作为密封胶的溶剂体系。锥入度可表征密封胶加工性能的优劣,锥入度越小(120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮体积比为 30:60:10),密封胶的粘度就越高,流动性越差,加工时的挤出性能越差,施工也越困难。反之锥入度越大,流动性就越好,但是若锥入度过大(120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮体积比为

表 3 溶剂体积比对 HNBR 密封胶的溶解性和加工性能的影响

项 目	120 [#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮体积比					
	50:30:20	50:40:10	40:40:20	40:50:10	30:50:20	30:60:10
溶解度参数/[J·cm ⁻³] ^{1/2}	10.31	10.15	10.26	10.11	10.22	10.01
锥入度(0.1 mm)	445	422	405	383	387	365
对 HNBR 的溶解性	良	良	良	良	良	良
加工性能	良	优	优	优	优	良

注:同表 2。

50 : 30 : 20),往往在垂直面使用时会发生流淌现象,不利于施工。此外,丁酮虽然对 HNBR 密封胶具有较好的溶解性,但是因其本身具有酮类特殊的刺激性气味,不容易被使用者接受,若用量过多,则会影响密封胶的推广。综合考虑,选择 120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮体积比为 50 : 40 : 10 或 40 : 50 : 10 较为适宜。

2.3 橡胶含量

橡胶作为主体材料对密封胶的密封性能起着决定性作用,在其他条件不变的前提下,胶膜的密封性能往往取决于橡胶占密封胶各组分总和的比例(即橡胶含量)。从密封胶的密封效果和性价比来看,橡胶含量太高或太低都不利于胶膜达到最佳的综合性能。因此,橡胶含量存在一个平衡值,当橡胶含量达到这一平衡点时,密封胶可以在拥有较好的密封效果的同时,性价比最高。以体积比为 50 : 40 : 10 的 120[#] 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮作混合溶剂,在不挥发物含量一定的前提下,研究 Therban A3406 含量对密封胶性能的影响,具体配方如表 4 所示。1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 和 5[#] 配方中橡胶质量分数分别 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 和 0.25。

表 4 密封胶配方					份
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
A3406	100	100	100	100	100
酚醛树脂	344	154	90.7	59	40
白炭黑	596	267	157.3	102.5	69.6
硬脂酸钠	16	7	4	2.5	1.6
增塑剂 DOP	50	25	16.7	12.5	10
混合溶剂	894	447	298	223.5	178.8

2.3.1 锥入度

在密封胶使用中,锥入度主要影响其施工性能和密封性能。当胶液锥入度过小时,涂胶量相应增大,易出现涂布性差、涂胶不匀、干燥时间长,密封效果差等问题。若锥入度太大,则会因胶液过稀而出现涂布不完全、尤其立面涂胶易流失的现象,造成密封性能下降。图 1 所示为 HNBR 含量对密封胶锥入度的影响。

从图 1 可以看出,随着密封胶中 HNBR 含量的增大,锥入度减小。当 HNBR 质量分数为 0.10~0.20 时,密封胶的锥入度能满足生产和使

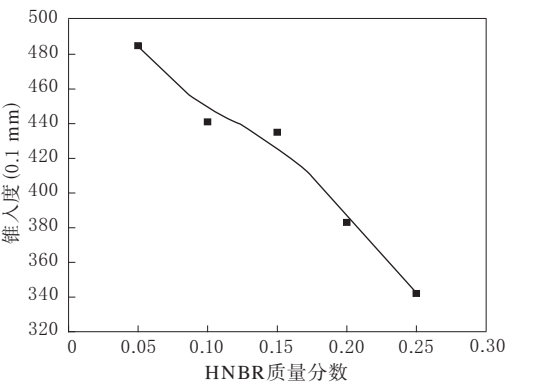


图 1 HNBR 含量对密封胶锥入度的影响

用要求。

2.3.2 高温稳定性

将密封胶样品经高温稳定性测试后,发现部分样品底部有白色、粉末状沉淀物,上层胶液的状态良好。从沉淀物的物理形态可以判断,胶液中的填料由于处理时间较长,在胶液中的分散均匀性逐渐失稳产生沉积。表 5 所示为 HNBR 含量对密封胶高温稳定性的影响。

表 5 HNBR 含量对密封胶高温稳定性的影响

试验时 间/d	HNBR 质量分数				
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
15	稍沉淀	未沉淀	未沉淀	未沉淀	未沉淀
30	严重沉淀	未沉淀	未沉淀	未沉淀	未沉淀
50	严重沉淀	稍沉淀	未沉淀	未沉淀	未沉淀

注:温度为 50 ℃。

从表 5 可以看出:当 HNBR 质量分数小于 0.10 时,随着贮存时间的延长,沉淀现象逐渐严重,说明此时 HNBR 含量越小,其沉积速度越大。当 HNBR 质量分数为 0.15 时,贮存 50 d 未见沉淀现象,可满足要求;继续增大 HNBR 用量,胶液稳定性均无明显异常。但 HNBR 含量较高时,对密封性能的贡献并不明显,反而因 HNBR 价格而丧失密封胶性价比的优势。因此,在实际生产中,可根据不同的使用要求进行合理调配。综上所述,HNBR 质量分数为 0.15 的密封胶可满足高温稳定性和高性价比要求。

2.3.3 邵尔 A 型硬度

图 2 所示为 HNBR 含量对密封胶邵尔 A 型硬度的影响。

从图 2 可以看出:随着 HNBR 含量的增大,

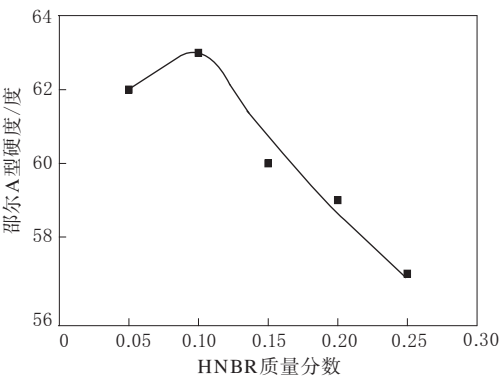


图 2 HNBR 含量对密封胶邵尔 A 型硬度的影响

密封胶的硬度先小幅增大后减小。这是因为 HNBR 含量较小时,成型后的密封胶中填料含量相对较高,而填料自身硬度大,这是密封胶硬度上升的关键因素之一;随着 HNBR 含量的增大,密封胶中填料的含量相对减小,造成硬度降低。

2.3.4 耐压性和耐热氧老化性能

表 6 所示为 HNBR 含量对密封胶老化前后耐压性的影响。

从表6可以看出,随着HNBR含量的增大,密封胶的耐压性和耐热氧老化性均呈现先增大后趋于稳定的趋势。当 HNBR 质量分数为 0.05 时,密封胶的老化前后的耐压性均最小。当 HNBR 质量分数为0.15时,密封胶老化前后的

表 6 HNBR 含量对密封胶老化前后耐压性的影响

耐压性/MPa	HNBR 质量分数				
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
25 ℃	10.50	17.34	17.92	17.93	17.91
80 ℃	10.61	17.05	17.87	17.85	17.87
150 ℃	8.36	17.30	17.56	17.57	17.55
150 ℃×48 h 老化后	8.60	15.54	16.35	16.24	16.30

耐压性均达到最大值;当 HNBR 质量分数超过 0.20 后,老化前后的耐压性均无明显变化。这是由于随着 HNBR 含量的减小,胶液中填料含量增大,成型后的胶膜中填料集中度增加,因填料之间易产生较多的粒子空隙,从而降低了密封性能。

综上所述,选择 HNBR 质量分数为 0.15,可满足密封胶耐压性和耐热氧老化性能的要求。

3 结论

采用 Therban A3406 HNBR 作为主体材料,选择 120# 溶剂油/乙酸乙酯/丁酮(体积比为50 : 40 : 10)为混合溶剂,HNBR 质量分数为 0.15 时制备的密封胶综合性能优异、性价比高。

参考文献:

[1] 陈亮,陈炳耀,张意田,等. 改性丁腈型密封胶的研究[J]. 粘接,2010,31(10):38-42.

[2] Anusuya Choudhury, Bhowmick Anil K, Christopher Ong. Effect of Different Nanoparticles on Thermal, Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,116(3):1428-1441.

[3] 王作龄. 丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶(一)[J]. 世界橡胶工业, 2005,32(9):7-11.

[4] 广东三和化工科技有限公司. 一种耐高温液体密封胶[P]. 中国:CN 101704965B,2011-08-10.

[5] 张庆虎. 朗盛(LANXESS)公司氢化丁腈橡胶的技术特性及其应用[J]. 世界橡胶工业,2005,32(12):8-14.

[6] 张向宇. 胶黏剂分析与测试技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[7] 雷昌纯,张立群,李洪福,等. HNBR/EPDM 共混物结构与性能研究[J]. 橡胶工业,2000,47(5):259-262.

收稿日期:2013-07-01

Application of HNBR in Sealant

CHEN Liang¹,CHEN Bing-qiang^{1,2,3},CHEN Bing-yao^{1,2},LING Hui¹

(1. Guangdong SANVO Chemical Technology Co., Ltd,Zhongshan 528429,China; 2. Foshan FUTIM Coating Chemical Co., Ltd,Foshan 528325,China; 3. Zhongshan FUHE Chemical Technology Co., Ltd,Zhongshan 528434,China)

Abstract: The application of HNBR in sealant was investigated. The results showed that,Therban A3406 HNBR was used as main material,and No.120 solvent oil/EAC/MEK was used as mixed solvent at the volume ratio of 50/40/10. When the mass fraction of HNBR in the sealant was 0.15,the prepared sealant showed excellent performance and promising application future.

Key words: HNBR; sealant; thermo-oxidative aging resistance