

原材料·配方

聚稳丁腈橡胶的结构与性能研究

范永将¹,高卫光¹,李冬红¹,李红春¹,瞿金磊²,杨荣浩³,刘莉^{2*}

(1. 中国石油兰州石化公司研究院,甘肃 兰州 730060;2. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心,山东 青岛 266042;3. 青岛科技大学 中德工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究聚稳丁腈橡胶DN3305(简称DN3305)生胶的微观结构以及胶料的性能,并与普通丁腈橡胶3305E(简称3305E)进行对比。结果表明:DN3305的分子结构与3305E差异不大,相对分子质量及其分布与3305E接近,玻璃化温度高于3305E;DN3305混炼胶的门尼粘度低于3305E混炼胶,硫化特性相近,加工性能较好;DN3305硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度高于3305E硫化胶,在110℃×28 d热空气老化后DN3305硫化胶仍有一定的弹性,具有较好的耐热空气老化性能,耐油性也较好。对于非耐低温的丁腈橡胶制品,可用聚稳丁腈橡胶替代普通丁腈橡胶以获得优异的耐高温性能。

关键词:聚稳丁腈橡胶;反应型防老剂;微观结构;耐热空气老化性能;耐油性

中图分类号:TQ333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)07-0505-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.07.0505



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁腈橡胶分子中含有极性丙烯腈基团,丁腈橡胶的耐非极性介质性能十分优异,其广泛应用于耐油胶管、胶带和密封件等中^[1-4]。由于橡胶制品使用过程中传统的防老剂容易被抽出而导致制品失效^[5-9],因此常将反应型防老剂通过共聚和接枝等方式聚合到橡胶分子链上。聚稳丁腈橡胶是将反应型防老剂如NAPM在聚合阶段聚合到橡胶分子链上而得到的功能性橡胶^[10-13],具有优异的耐老化性能,能够有针对性地应用于耐高温、耐高压、耐油的胶管和密封件等中。

本工作从生胶的微观结构和性能以及胶料的性能方面对聚稳丁腈橡胶进行研究,同时与普通丁腈橡胶进行对比,为聚稳丁腈橡胶在耐高温和耐油橡胶制品中的应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

聚稳丁腈橡胶DN3305(简称DN3305)和丁腈

橡胶3305E(简称3305E),中国石油兰州石化公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;间接法氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂TBBS,市售品。

1.2 主要设备和仪器

XSK-1608型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;Rheomix 3000型转矩流变仪,德国哈克公司产品;Av500 ¹H-NMR型核磁共振波谱仪,德国伯劳克公司产品;HLC-8320GPC型凝胶渗透色谱仪,东曹(上海)生物科技有限公司产品;DSC 1/700型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国TA公司产品;LX-A型邵氏硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;GT-7080型门尼粘度仪和AI-7000M型拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 配方

胶料配方(用量/份)为:DN3305或3305E

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51972185)

作者简介:范永将(1978—),男,甘肃民勤人,中国石油兰州石化公司研究院高级工程师,学士,主要从事乳聚橡胶的合成及应用研究。

***通信联系人**(qdluli@163.com)

引用本文:范永将,高卫光,李冬红,等.聚稳丁腈橡胶的结构与性能研究[J].橡胶工业,2023,70(7):505-509.

Citation:FAN Yongjiang,GAO Weiguang,LI Donghong,et al. Structure and properties of polymerization stabilized nitrile rubber[J]. China Rubber Industry,2023,70(7):505-509.

100,炭黑N330 40,间接法氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂TBBS 0.7。

1.4 试样制备

先将生胶在开炼机上塑炼、下片、切条。将胶条投入转矩流变仪密炼腔(温度为60℃)中塑炼1 min,转子转速为40 r·min⁻¹;加入氧化锌和硬脂酸,混炼2 min;加入炭黑,混炼5 min,排胶。在50℃的开炼机上加硫黄和促进剂,薄通、打三角包6次,打卷,下片,制得混炼胶。

将混炼胶置于预热的硫化模具中,模具放入平板硫化机上排气、加压硫化,硫化条件为:温度160℃,时间 $t_{90}+5$ min,压力 10 MPa。

1.5 测试分析

(1)分子结构:采用核磁共振波谱仪在室温下进行测试,频率为400 MHz,磁场强度为9.40 T,以氘代三氯甲烷为溶剂,四甲基硅烷为内标。

(2)相对分子质量及其分布:采用凝胶渗透色谱仪进行测试,以四氢呋喃作流动相,流速为0.35 mL·min⁻¹。

(3)玻璃化温度(T_g):采用DSC仪在氮气氛围下测试,温度范围为-100~50℃,升温速率为20 K·min⁻¹。

(4)门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(5)硫化特性:采用RPA仪进行测试。

(6)物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试。

(7)耐油性能:按照GB/T 1690—2010进行测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶的微观结构和性能

2.1.1 分子结构

对两种丁腈橡胶生胶的核磁共振谱进行分析,通过处理和计算,得到生胶的不同分子结构和序列结构含量(物质的量分数)^[14],结果见表1。其中,BAB,BBB,BBA,ABA为丁腈橡胶的分子链中常见的三序列结构,A代表丙烯腈,B代表丁二烯, $R_{A/B}$ 为丙烯腈链段与丁二烯链段物质的量比。

从表1可以看出:两种丁腈橡胶的分子均以1,

表1 DN3305和3305E分子结构和序列结构的含量
Tab. 1 Contents of molecular structures and sequence structures of DN3305 and 3305E

项 目	DN3305	3305 E
1,4-结构含量/%	87.9	86.0
顺式1,4-结构含量/%	40.1	58.5
反式1,4-结构含量/%	59.9	41.5
1,2-结构含量/%	12.1	14.0
序列结构含量/%		
BAB	32.6	37.7
BBB	28.7	30.4
BBA	9.0	7.0
ABA	29.8	24.9
$R_{A/B}$	0.56	0.58
结合丙烯腈含量/%	35.5	36.3

4-结构为主,1,4-结构含量均大于80%,DN3305的分子中反式与顺式1,4-结构的比例接近60/40;DN3305的分子中BBB序列结构含量小于3305E的分子,ABA序列结构含量大于3305E的分子,说明DN3305的分子链的柔顺性较差,刚性较大,运动能力较弱,影响DN3305的低温性能^[15];两种丁腈橡胶的分子中 $R_{A/B}$ 十分接近;DN3305的结合丙烯腈含量与3305E接近,均在36%左右。

2.1.2 相对分子质量及其分布

DN3305和3305E的相对分子质量及其分布如表2所示。

表2 DN3305和3305E的相对分子质量及其分布
Tab. 2 Molecular weights and their distributions of DN3305 and 3305E

项 目	DN3305	3305E
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	25.98	25.61
数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	4.14	4.22
Z均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	106.19	101.23
相对分子质量分布指数	6.28	6.07

从表2可以看出:DN3305的重均相对分子质量和Z均相对分子质量均略大于3305E,数均相对分子质量略小于3305E;DN3305的相对分子质量分布比3305E宽,说明DN3305的加工性能略好于3305E。总体来说,DN3305与3305E的各项相对分子质量及相对分子质量分布差异不大,说明两种丁腈橡胶的合成工艺十分接近且稳定。

2.1.3 T_g

DN3305与3305E的DSC曲线如图1所示。

从图1可以看出,3305E的 T_g 为-26.7℃,而DN3305的 T_g 为-21.6℃。这是因为DN3305分子

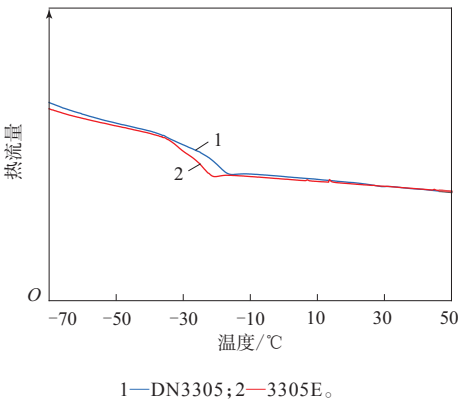


图1 DN3305和3305E的DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of DN3305 and 3305E
链中引入了苯环、氨基和酰胺等基团,分子间作用力增大,分子链段运动能力下降,同时DN3305中ABA刚性链段含量偏大,导致其 T_g 升高。

2.1.4 门尼粘度

DN3305和3305E生胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]分别为45和48,二者差别不大。结合相对分子质量及其分布数据可以得出,DN3305与3305E的相对分子质量、分子链结构等基本性能均无太大差异,加工工艺性能相近,这有利于使用聚稳丁腈橡胶替换普通丁腈橡胶。

2.2 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

DN3305和3305E混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

表3 DN3305和3305E混炼胶的门尼粘度和硫化特性
Tab. 3 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of DN3305 and 3305E compounds

项 目	DN3305	3305E
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	73	79
硫化仪数据(160 °C)		
$F_L/(dN \cdot m)$	1.42	1.63
$F_{max}/(dN \cdot m)$	17.18	17.43
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	15.76	15.80
t_{10}/min	3.27	3.27
t_{90}/min	12.20	11.65

从表3可以看出,DN3305混炼胶的门尼粘度低于3305E混炼胶,说明DN3305混炼胶具有更好的加工成型性能,特别是有利于提高挤出型制品的挤出速度,提高生产效率。两种混炼胶的各项硫化特性参数较接近。通常 $F_{max}-F_L$ 可作为硫化胶的交联程度的表征,DN3305与3305E硫化胶的交联程度相近。从硫化速度上看,DN3305混炼胶

的 t_{90} 为12.20 min,略长于3305E混炼胶的 t_{90} 。综上所述,DN3305中共聚的胺类防老剂对胶料的交联几乎没有影响。

2.3 硫化胶的性能

2.3.1 物理性能

DN3305和3305E硫化胶的物理性能见表4。

表4 DN3305和3305E硫化胶的物理性能
Tab. 4 Physical properties of DN3305 and 3305E vulcanizates

项 目	DN3305	3305 E
邵尔A型硬度/度	64	64
300%定伸应力/MPa	13.9	13.2
拉伸强度/MPa	27.8	26.9
拉断伸长率/%	519	516
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	44

从表4可以看出:两种丁腈橡胶硫化胶的邵尔A型硬度相同;DN3305硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度均高于3305E硫化胶,这可能是因为DN3305的分子中刚性链段含量较大所致;二者的拉断伸长率均大于500%,但是DN3305硫化胶的撕裂强度略低于3305E硫化胶。

2.3.2 耐热空气老化性能

为探究两种硫化胶的耐老化性能,进行了热空气老化试验,老化温度为110 °C,老化时间分别为7,21,28 d。热空气老化后DN3305和3305E硫化胶的物理性能如图2所示。

从图2可以看出:随着老化时间的延长,DN3305和3305E硫化胶的邵尔A型硬度均逐渐增大,老化28 d时3305E硫化胶的邵尔A型硬度变化较大,达+28度;两种硫化胶的拉伸强度均呈现出先降低后小幅度提高的趋势,在老化21 d时拉伸强度达到最低值;两种硫化胶的弹性(体现为拉断伸长率)在长时间热空气老化后发生明显变化,老化28 d后DN3305硫化胶仍有一定的弹性,而3305E硫化胶则明显变硬、发脆,甚至完全丧失弹性。相对而言,DN3305硫化胶具有较好的耐热空气老化性能。

2.3.3 耐油性能

为验证DN3305中聚合型防老剂的耐油抽出性能,将两种丁腈橡胶硫化胶在110 °C的IRM 901油中浸泡28 d后进行性能测试,结果如表5所示。

从表5可以看出,在IRM 901油中浸泡后,

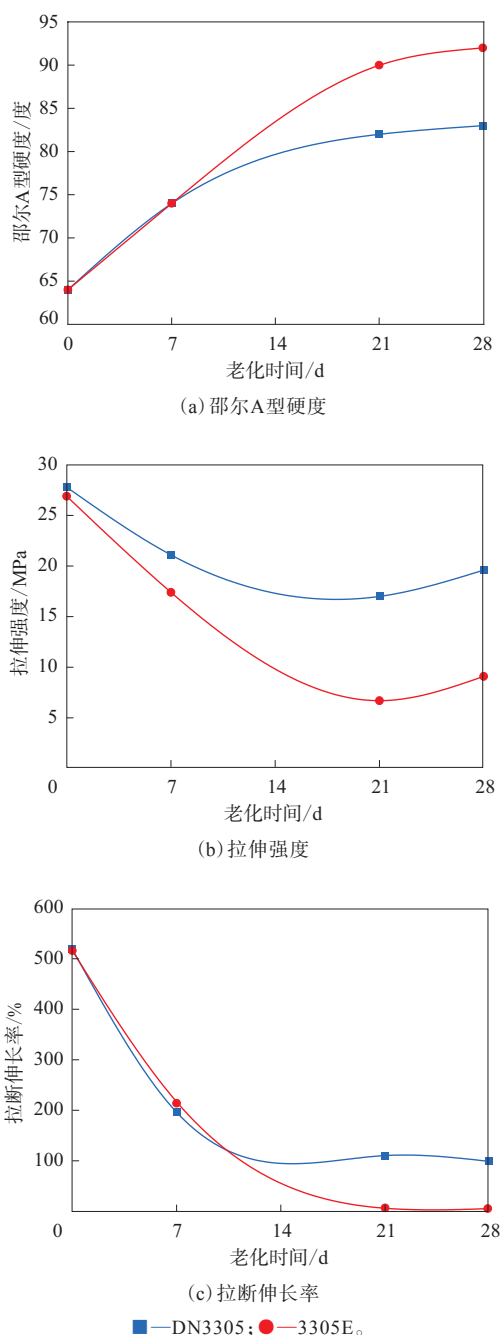


图2 热空气老化后DN3305和3305E硫化胶的物理性能

Fig. 2 Physical properties of DN3305 and 3305E vulcanizates after hot air aging

表5 在油中浸泡后DN3305和3305E硫化胶的物理性能
Tab. 5 Physical properties of DN3305 and 3305E vulcanizates after oil immersion

项 目	DN3305	3305E
邵尔A型硬度/度	75	74
拉伸强度/MPa	17.5	17.0
拉断伸长率/%	160.3	144.5

DN3305硫化胶的硬度、拉伸强度和拉断伸长率均大于3305E硫化胶,表现出较好的耐油性能,说明DN3305中聚合型防老剂的耐油抽出性能较好。

3 结论

(1) DN3305的分子结构、相对分子质量及其分布、门尼粘度与3305E相近,但DN3305的分子中ABA刚性链段含量较大,DN3305的 T_g 为 -21.6°C ,高于3305E。原因可能是DN3305中共聚的胺类防老剂以及刚性链段含量较大,对橡胶分子链的运动起到了一定阻碍。

(2) DN3305混炼胶的门尼粘度较低,有利于加工;DN3305与3305E混炼胶的硫化特性相近,说明DN3305中共聚的胺类防老剂对胶料的硫化无明显影响。

(3) DN3305和3305E硫化胶的邵尔A型硬度相同,DN3305硫化胶具有较高的300%定伸应力和拉伸强度,较好的耐热空气老化性能,在高温、长时间的热空气老化后仍保持较高的拉伸强度以及良好的弹性,其耐油性能也较好。

(4) 对于非耐低温的丁腈橡胶制品,可以用聚稳丁腈橡胶替代普通丁腈橡胶以获得优异的耐高温性能。

参考文献:

- [1] 刘莉,王炳昕,瞿永涛,等. 丙烯腈含量对丁腈橡胶热降解性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 103-106, 110.
LIU L, WANG B X, QU Y T, et al. Effects of acrylonitrile content on thermal degradation properties of nitrile-butadiene rubber vulcanizates[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(3): 103-106, 110.
- [2] 李冬红,李红春,高卫光,等. 环保型硬丁腈橡胶在航空密封材料中的应用研究[J]. 上海化工, 2017, 42(1): 21-22.
LI D H, LI H C, GAO W G, et al. Study on the application of environment-friendly hard nitrile-butadiene rubber in aviation sealing material[J]. Shanghai Chemical Industry, 2017, 42(1): 21-22.
- [3] 董超峰,李东升,李晓鹏,等. 耐低温、耐油丁腈橡胶复合材料的制备[J]. 火箭推进, 2016, 42(4): 84-89.
DONG C F, LI D S, LI X P, et al. Preparation of low-temperature resistant and oil resistant nitrile-butadiene rubber composite material[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(4): 84-89.
- [4] 汤致华. 丁腈橡胶密封材料的低温特性[J]. 内燃机与配件, 2020(4): 220-221.

- TANG Z H. Cryogenic property of NBR sealing materials[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2020 (4) : 220–221.
- [5] 谢俊峰, 张冬娜, 耿海龙, 等. 高温柴油浸泡对丁腈橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69 (2) : 138–143.
- XIE J F, ZHANG D N, GENG H L, et al. Effect of high temperature diesel oil immersion on properties of NBR vulcanizates[J]. China Rubber Industry, 2022, 69 (2) : 138–143.
- [6] 李杲, 卓文越, 杨国, 等. 多因素耦合作用下丁腈橡胶的老化行为和机理研究[J]. 高分子学报, 2021, 52 (7) : 762–774.
- LI G, ZHUO W Y, YANG G, et al. Study on the aging behaviors and mechanism of nitrile rubber under multiple coupled factors[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52 (7) : 762–774.
- [7] 兰加水, 钟伟, 朱蔚铭. 不同牌号防老剂改性丁腈橡胶及其对性能的影响[J]. 化学工程与装备, 2021 (11) : 30–31.
- LAN J S, ZHONG W, ZHU W M. Different grades of antioxidant-modified nitrile rubber and their effects on performance[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2021 (11) : 30–31.
- [8] 刘璇, 杨睿, 杨文, 等. 丁腈橡胶热氧老化过程结构性性能关系研究[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49 (6) : 1–3.
- LIU X, YANG R, YANG W, et al. Relationship between structure and property of nitrile rubber during thermo-oxidative aging[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49 (6) : 1–3.
- [9] 王文福, 李伍民. 反应型不抽出防老剂NAPM在丁腈橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23 (5) : 24–26.
- WANG W F, LI W M. Application of reactive non-extractable antioxidant NAPM to NBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2002, 23 (5) : 24–26.
- [10] MEYER G E, KAVCHOK R W, NAPLES F J. Emulsion rubbers copolymerized with monomeric antioxidants[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1973, 46 (1) : 106–114.
- [11] KLINE R H, MILLER J P. Preparation and activity of polymerizable antioxidants for emulsion rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1973, 46 (1) : 96–105.
- [12] HORVATH J W, GRIMM D C, STEVICK J A. Improved NBR service performance with polymerization stabilized nitrile rubbers[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 1975, 7 (4) : 337–364.
- [13] 陈志鹏. 提高丁腈橡胶耐老化性能的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
- CHEN Z P. Research on improving the aging resistance of nitrile rubber[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.
- [14] 陈昊诚, 董瑞宝, 王文玉, 等. 丁腈橡胶序列结构对其硫化速率及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35 (7) : 9–12.
- CHEN H C, DONG R B, WANG W Y, et al. Effect of sequence structure of NBR on vulcanization rate and mechanical properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35 (7) : 9–12.
- [15] 车宗兴, 陈尚军, 郑浩帅, 等. 丁二烯丙烯腈共聚序列结构与玻璃化转变温度[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38 (4) : 89–93.
- CHE Z X, CHEN S J, ZHENG H S, et al. Sequence structure and glass transition temperature of butadiene acrylonitrile copolymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (4) : 89–93.

收稿日期: 2023-02-16

Structure and Properties of Polymerization Stabilized Nitrile Rubber

FAN Yongjiang¹, GAO Weiguang¹, LI Donghong¹, LI Hongchun¹, QU Jinlei², YANG Ronghao³, LIU Li²

(1. PetroChina Lanzhou Petrochemical Academy, Lanzhou 730060, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. Sino-German College of Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The microstructure of raw rubber and the properties of the compound of polymerization stabilized nitrile rubber DN3305 (referred to as DN3305) were studied and compared with ordinary nitrile rubber 3305E (referred to as 3305E). The results showed that, the molecular structure of DN3305 was not much different from that of 3305E, the molecular weight and its distribution were close to 3305E, and the glass transition temperature of DN3305 was higher than that of 3305E. The Mooney viscosity of DN3305 compound was lower than that of 3305E compound, the vulcanization characteristics were similar, and the processability was better. The tensile stress at 300% elongation and tensile strength of the DN3305 vulcanizate were higher than those of the 3305E vulcanizate. After hot air aging at 110 °C for 28 days, the DN3305 vulcanizate still had some elasticity, showing better hot air aging resistance, and its oil resistance was also better. For the nitrile rubber products which did not require good low-temperature performance, polymerization stabilized nitrile rubber could be used to replace ordinary nitrile rubber to achieve excellent high-temperature resistance.

Key words: polymerization stabilized nitrile rubber; reactive antioxidant; microstructure; hot air aging resistance; oil resistance