加拿大丁腈橡胶在油密封胶料中的应用

国长风

(哈尔滨中北橡塑制品有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150026)

摘要: 考察加拿大丁腈橡胶NBR801(丙烯腈含量40%)和NBR802(丙烯腈含量18%)在回转轴油密封胶料中的应用。结果表明:主体材料采用NBR801/NBR802(并用比85/15)并用,补强剂采用滚筒法炭黑/半补强炉法炭黑(并用比45/25)并用,填充剂采用25份碳酸钙,硫黄用量2~3份,促进剂采用促进剂M/DM/D(并用比1/0.5/0.7)并用,增塑剂采用邻苯二甲酸二丁酯/松焦油(并用比10/2.5)并用,油密封胶料的物理性能、耐磨性能、耐低温性能和耐油性能较好,成品油封性能达到使用要求。

关键词: 丁腈橡胶;油封;耐低温性能;耐油性能

丁腈橡胶(NBR)因含有丙烯腈基团而具有极性,对非极性和弱极性油类和溶剂具有优异的耐受性。国产NBR塑性值小,韧性大,塑炼生热大,收缩剧烈,工艺性能差,通常需要三段塑炼;进口NBR塑性值大,一段塑炼即可达到使用要求。本工作考察加拿大NBR在回转轴油密封胶料中的应用。

1 油密封胶料的技术要求

回转轴油封为汽车、拖拉机及机械回转轴上防止润滑油外漏的主要橡胶配件,回转轴转速很高,油封使用温度一般为50~80℃,而在东北地区最低使用温度可能至-30℃。回转轴油密封胶料一般的性能要求见表1。

2 实验

2.1 主要原材料

NBR,牌号801和802,加拿大宝山公司产品。氧化锌,牌号ZnO80;促进剂CZ,牌号CZ80;硫黄,牌号S80,莱茵化学有限公司产品。

2.2 主要设备与仪器

XK(Y)-230型两辊开炼机和XY3L230型三辊压延机,上海橡胶机械厂产品;XLB-400×400×2双层平板硫化机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品;XL-2500B型拉力试验机,广州试验仪器厂

表1 油密封胶料性能指标

项 目	指 标
工作温度范围/℃	-30~120
邵尔A型硬度/度	70~80
拉伸强度/MPa	≥11
拉断伸长率/%	≥250
拉断永久变形/%	≤20
阿克隆磨耗量/cm ³	≤0.75
100℃×70h老化后	
邵尔A型硬度变化/度	0~+15
拉伸强度变化率/%	-20
拉断伸长率变化率/%	-40
平均漏油量/(g·h ⁻¹)	≤0.2
70℃×24h变压器油浸泡后质量变化率/%	≤2
室温×24h汽油/苯(体积比3/1)浸泡后质量变化率/%	≤25

产品;MH-74型阿克隆橡胶磨耗试验机,浙江橡胶机械厂产品。

2.3 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 加拿大NBR油密封胶料配方设计

3.1.1 NBR

油封对耐油性能要求较高,NBR的耐汽油和耐润滑油性能优良,且几乎不溶于能溶解通用胶种的

汽油（但溶于苯和甲苯），还具有优异的耐低温性能、耐热性能和耐磨性能。NBR耐油性能的优劣取决于其丙烯腈含量，丙烯腈含量小的NBR耐油性能较差，而丙烯腈含量大的NBR耐低温性能较差。国内外不同丙烯腈含量NBR的物理性能对比见表2。

从表2可以看出，总的来说，丙烯腈含量大的NBR硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和拉伸永久变形都较大，且耐油性能更好，但脆性温度较高。笔者曾采用丙烯腈含量约40%的NBR制备油封，其耐油性能良好，但脆性温度为-27℃，达不到油封使用要求；而采用丙烯腈含量适中的NBR制备的油封可以兼顾性能平衡，不同丙烯腈含量的NBR并用也可以取得较好的效果。加拿大NBR801/NBR802并用的油封胶料性能见表3。

从表3可以看出，NBR801/NBR802用量比为85/15时胶料综合性能较好，其物理性能、耐油性

能和脆性温度较好的满足油封胶料性能指标。

3.1.2 增塑剂

由于油封长时间接触润滑油，因此最好添加耐油型增塑剂，如即耐油又耐低温的DBP。但如果其用量过大，浸油后易析出酯。不同DBP用量的油封胶料性能见表4。

从表4可以看出：DBP用量为7份时，胶料硬度、300%定伸应力和拉伸强度较大；当DBP用量为15份时，虽然胶料耐油性能较好，但硬度、300%定伸应力和拉伸强度较小。总的来看，DBP用量为10份时油封胶料综合性能较好。为了改善胶料加工性能，还可以添加2.5份松焦油作增塑剂。

3.1.3 硫黄

由于NBR不饱和键比NR少，因此其胶料中硫黄用量应适当减小。不同硫黄用量的油封胶料性能见表5。

从表5可以看出，随着硫黄用量大，胶料耐热

表2 国内外不同丙烯腈含量NBR物理性能对比

项 目	丙烯腈含量18%		丙烯腈含量26%		丙烯腈含量40%	
	国产 NBR18	加拿大 NBR802	国产 NBR26	加拿大 NBR801	美国 NBR1041	
基本配方 ¹⁾ 硫化胶性能 (145℃ × 15 min)						
邵尔A型硬度/度	68	68	68	70	72	
拉伸强度/MPa	19.9	16.5	27.0	22.1	21.5	
300%定伸应力/MPa	4.3	4.5	4.8	6.3	6.8	
拉伸伸长率/%	530	471	390	630	620	
拉伸永久变形/%	18	15	21	25	25	
室温 × 24 h 汽油/苯 (体积比3/1) 浸泡后质量变化率/%	67.00	55.00	56.00	18.00	18.00	
70℃ × 24 h 变压器油浸泡后质量变化率/%	39.6		29.5			
脆性温度/℃	-50	-46	-38	-27	-29	
生产配方 ²⁾ 硫化胶性能 (145℃ × 15 min)						
邵尔A型硬度/度	75	75	78	76	76	
300%定伸应力/MPa	4.5	4.7	4.9	5.7	7.0	
拉伸强度/MPa	15.3	13.8	18.3	18.4	18.6	
拉伸伸长率/%	307	298	361	510	490	
拉伸永久变形/%	6	8	12	15	17	
70℃ × 24 h 变压器油浸泡后质量变化率/%	9.20	8.50	5.80	0.90	2.20	
脆性温度/℃	-46	-40	-33	-27	-29	

注：1) 基本配方主要组分为NBR，100；快压出炉法炭黑，40；氧化锌，5；硬脂酸，1；硫黄，2.5；促进剂DM，1。2) 生产配方主要组分为NBR，100；半补强炉法炭黑，40；氧化锌，5；硬脂酸，1.5；硫黄，2；促进剂DM，0.7；邻苯二甲酸二丁酯（DBP），15；防老剂D，1。

表3 NBR801/NBR802并用的油封胶料性能

项 目	1-1 [#] 配方	1-2 [#] 配方	1-3 [#] 配方	1-4 [#] 配方	1-5 [#] 配方
NBR801/NBR802并用比	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30
硫化胶性能 (145 °C × 15 min)					
邵尔A型硬度/度	79	78	73	72	70
300%定伸应力/MPa	5.8	6.3	7.8	8.1	8.3
拉伸强度/MPa	18.1	17.6	15.8	15.3	15.0
拉断伸长率/%	500	450	418	410	367
拉断永久变形/%	15	14	13	11	10
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	0.60	0.72	0.80	1.24	2.06
脆性温度/°C	-28	-32	-35	-37	-41

注：配方其他主要组分为快压出炉法炭黑，40；氧化锌，5；硬脂酸，1；硫黄，1.5；促进剂DM，1。

表4 不同DBP用量的油封胶料性能

项 目	2-1 [#] 配方	2-2 [#] 配方	2-3 [#] 配方
DBP用量/份	7	10	15
硫化胶性能 (145 °C × 15 min)			
邵尔A型硬度/度	79	79	75
300%定伸应力/MPa	10.8	8.5	8.2
拉伸强度/MPa	19.3	20.0	17.8
拉断伸长率/%	337	337	404
拉断永久变形/%	25	19	21
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.45	1.99	0.52
70 °C × 72 h变压器油浸泡后质量变化率/%	3.18	2.38	0.22
室温 × 24 h汽油/苯 (体积比3/1) 浸泡后质量变化率/%	9.67	8.98	8.82

注：配方其他主要组分为NBR801/NBR802，85/15；半补强炉法炭黑，65；氧化锌，5；硬脂酸，1；硫黄，2.5；促进剂M，1。

表5 不同硫黄用量的油封胶料性能

项 目	3-1 [#] 配方	3-2 [#] 配方	3-3 [#] 配方	3-4 [#] 配方	3-5 [#] 配方
硫黄用量/份	1	2	3	4	5
硫化胶性能 (145 °C × 15 min)					
邵尔A型硬度/度	79	81	80	81	82
300%定伸应力/MPa	7.0	11.5	12.6	12.8	13
拉伸强度/MPa	18.1	20.0	20.2	20.7	20.3
拉断永久变形/%	20	20	15	18	18
拉断伸长率/%	457	416	372	376	367
100 °C × 70 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+6	+6
拉伸强度变化率/%	-30	-1	+2	+3	-6
拉断伸长率变化率/%	-30	-20	-23	-29	-29
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.29	2.23	2.06	1.98	1.18
脆性温度/°C	-41	-41	-41	-41	-41

注：配方其他主要组分为NBR801/NBR802，85/15；半补强炉法炭黑，65；氧化锌，5；硬脂酸，1；DBP，10；促进剂M，1。

老化性能下降,耐油性能提高,脆性温度无变化。为适应油封短时间硫化的生产条件,硫黄用量选取2~3份为宜。

3.1.4 促进剂

促进剂M的价格比促进剂CZ和DM低,硫化速度也较快,因此选用促进剂M作为第一促进剂较适宜。不同促进剂的油封胶料性能见表6。

从表6可以看出,促进剂M/DM/D(1/0.5/0.7)并用的4-1[#]配方胶料综合性能较好,且硫化速度较快。

3.1.5 炭黑

NBR为非结晶无定型聚合物,生胶拉伸强度较小,因此必须添加补强剂才具有使用价值。炭黑是NBR主要的补强剂,可以提高NBR的硬度、拉伸强度、定伸应力和耐磨性能。滚筒法炭黑补强性能较好,耐磨炉法炭黑次之,半补强炉法炭黑较差。但如果在NBR胶料中全部采用滚筒法炭黑或耐磨炉法炭黑,胶料硬度太大,加工困难;如果全部采用半补强炉法炭黑,胶料加工性能较好,但强度性能较差。滚筒法炭黑/半补强炉法炭黑并用的油封胶料性能见表7。

从表7可以看出,随着炭黑用量增大,胶料硬度、300%定伸应力和拉伸强度提高,耐磨性能和

耐油性能提高。总的来看,滚筒法炭黑/半补强炉法炭黑并用比为50/20的5-3[#]配方和并用比为50/30的5-4[#]配方胶料综合性能较好。

3.1.6 填充剂

碳酸钙、碳酸镁等填充剂在保证胶料性能的前提下可以降低成本,不同填充剂的油封胶料性能见表8。

从表8可以看出:与碳酸镁胶料相比,碳酸钙胶料的300%定伸应力和拉伸强度较大;碳酸镁胶料的耐油性能较好,但拉断永久变形太大,已超过不大于20%的指标,且碳酸镁胶料加工性能较差。综合来看,选用碳酸钙作为填充剂较为适宜。

3.1.7 防老剂

油封的使用温度多为40~80℃,NBR油封胶料的防老剂可采用单用或并用的形式,一般防老剂用量为1.5~2.0份。NBR油封胶料应选用不易被抽出的防老剂,选用1.5份硬脂酸和1份防老剂D并用,其胶料耐老化性能较好。

3.1.8 生产配方

结合以上试验,确定油封胶料生产配方为:NBR801/NBR802,85/15;滚筒法炭黑,45;半补强炉法炭黑,25;碳酸钙,25;氧化锌,15;硬脂

表6 不同促进剂的油封胶料性能

项 目	4-1 [#] 配方	4-2 [#] 配方	4-3 [#] 配方
促进剂DM用量/份	0.5	1.5	0
促进剂CZ用量/份	0	0	1.5
促进剂M用量/份	1	0.5	0.5
促进剂D用量/份	0.7	0.25	0.8
硫化胶性能(145℃×15min)			
邵尔A型硬度/度	76	78	79
300%定伸应力/MPa	9.2	9.4	9.0
拉伸强度/MPa	20.2	21.3	20.7
拉断伸长率/%	447	421	404
拉断永久变形/%	19	16	16
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.22	0.39
70℃×72h老化后			
邵尔A型硬度/度	81	83	83
300%定伸应力/MPa	6.6	6.0	6.1
拉伸强度/MPa	23.5	23.1	20.1
拉断伸长率/%	345	295	287
拉断永久变形/%	6	6	8

注:配方其他主要组分为NBR801/NBR802,85/15;半补强炉法炭黑,65;氧化锌,15;硫黄,3;DBP,10。

表7 滚筒法炭黑/半补强炉法炭黑并用的油封胶料性能

项 目	5-1 [#] 配方	5-2 [#] 配方	5-3 [#] 配方	5-4 [#] 配方
滚筒法炭黑用量/份	30	40	50	50
半补强炉法炭黑用量/份	10	15	20	30
碳酸钙用量/份	60	45	30	30
硬脂酸用量/份	1.5	1.5	2	2
硫化胶性能(145 °C × 15 min)				
邵尔A型硬度/度	70	74	78	79
300%定伸应力/MPa	6.5	6.9	9.5	9.8
拉伸强度/MPa	16.7	18.7	20.0	20.6
拉断伸长率/%	450	467	387	364
拉断永久变形/%	23	20	19	17
阿克隆磨耗量/cm ³	0.46	0.30	0.23	0.21
室温 × 24 h汽油/苯(体积比3/1)浸泡后质量变化率/%	10.32	9.57	8.99	8.67
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.21	2.42	1.98	1.74
70 °C × 48 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.62	2.52	2.33	2.18
70 °C × 72 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.82	2.78	2.37	2.12

注: 配方其他主要原材料为NBR801/NBR802, 70/30; 氧化锌, 15; 硫黄, 3; 促进剂M, 1; 促进剂DM, 0.5; 促进剂D, 0.7; DBP, 10。

表8 不同填充剂的油封胶料性能

项 目	6-1 [#] 配方	6-2 [#] 配方
碳酸钙用量/份	25	0
碳酸镁用量/份	0	25
硫化胶性能(145 °C × 15 min)		
邵尔A型硬度/度	74	76
300%定伸应力/MPa	9.5	7.5
拉伸强度/MPa	16.1	15.1
拉断伸长率/%	355	380
拉断永久变形/%	13	26
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	2.75	1.99

注: 配方其他主要组分为NBR801/NBR802, 85/15; 滚筒法炭黑/半补强炉法炭黑, 50/20; 氧化锌, 15; 硫黄, 3; 促进剂M, 1; 促进剂DM, 0.5; 促进剂D, 0.7; DBP, 10。

酸, 1.5; 硫黄, 2.5; 促进剂M, 1; 促进剂DM, 0.5; 促进剂D, 0.7; 防老剂D, 1; DBP, 10; 松焦油, 2.5; 合计, 229.7。

用该生产配方制备的油封胶料性能见表9。

从表9可以看出, 生产配方制备的油封胶料基本物理性能、耐磨性能、耐低温性能和耐油性能都较好, 完全满足指标要求。

表9 生产配方油封胶料性能

项 目	测试值
邵尔A型硬度/度	76
300%定伸应力/MPa	9.1
拉伸强度/MPa	19.7
拉断伸长率/%	450
拉断永久变形/%	18
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25
脆性温度/°C	-35
密度/(g · cm ⁻³)	1.37
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	0.80
70 °C × 24 h变压器油浸泡后质量变化率/%	0.64

注: 硫化条件为145 °C × 15 min。

3.2 加拿大NBR油封生产工艺

3.2.1 塑炼

NBR塑炼性能较NR差, 塑炼生热大, 在高温(100 °C以上)下塑炼易产生凝胶, 影响胶料加工性能和物理性能, 因此易采用低温、小辊距、低容量的塑炼方法。

生胶塑炼在XK(Y)-230型开炼机上进行, 转速18 r · min⁻¹, 辊筒速比1.00 : 1.17, 辊距1 mm, 辊温低于45 °C。塑炼分两段进行, 每段塑炼时间30 min, 下片后卷成长卷, 停放8 h。塑炼胶塑性值

0.4~0.45。

3.2.2 混炼

NBR胶料混炼比较困难,包辊性差,粉料分散困难,混炼生热较大,因此最好采用低温混炼,还应注意加料顺序。不易分散、溶解度较小的粉料应先加,否则会影响胶料物理性能。

胶料混炼在XK(Y)-230型开炼机上进行,辊距3~4 min,辊温高于45℃。加料顺序为:生胶→氧化锌、防老剂→松焦油、硬脂酸→补强剂和填充剂→增塑剂→硫黄→薄通,打3次三角包→下片冷却40~50 min→再次投入开炼机薄通,打10次三角包→冷却后下片→卷成长卷→停放8 h。混炼胶塑性值0.30~0.40。

3.2.3 压延

NBR胶料在压延前必须先进行热炼,热炼辊温50~60℃,辊速比1.15~3。在混炼胶中加入促进剂,混炼均匀后薄通再打5次三角包,按规格压延成长条形胶片,经快速测定后进行压延。

胶料压延在XY3L230型三辊压延机上进行。辊速比2:1:1,辊距0.5 min,压延时间8 min,转速 $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压延速度 $15 \sim 20 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3.2.4 裁条

将压延后的胶料在裁条机上裁成规定规格的胶

条,同时抽检质量,合格后转入半成品库。

3.2.5 油封加强环处理

油封加强铁环采用去毛刺后镀黄铜的冲制薄钢板制备,镀铜厚度为0.03 mm。

3.2.6 硫化

硫化采用400 mm × 400 mm双层平板硫化机,平板表面温度140~150℃,蒸汽压力0.45~0.5 MPa,硫化时间根据油封的高度取8~15 min,硫化压力不低于2.5 MPa。

3.2.7 修边

用手工或研磨机去除溢边,为保证油封刃口的尖锐,在模型刻制时应避免刃口处的溢边,刃口溢边可采用锥形砂轮研磨。

3.2.8 钢丝弹簧圈的配置和装配

将钢丝在绕弹簧机上绕成长条弹簧,通过截头套接成圆圈,并在250℃凡士林中回火解除预压力,最后将弹簧装配在油封上。

4 结论

加拿大NBR801/NBR802(并用比85/15)并用胶制备的回转轴油封胶料物理性能、耐磨性能、耐低温性能和耐油性能较好,完全能满足指标要求,成品油封性能达到使用要求。

Application of Canadian Nitrile Rubber in Seals Compound

Guo Changfeng

(Haerbin Zhongbei Rubber and Plastic Product Co., Ltd., Haerbin 150026, China)

Abstract: In this study, the application of Canadian nitrile rubber NBR801 (acrylonitrile content of 40%) and NBR802 (acrylonitrile content of 18%) in the rotary shaft oil seal compound was investigated. The optimized compound formulation was as follows: rubber material was NBR801/NBR802 at the blending ratio of 85/15, reinforcement system was blend of roller carbon black/semi-reinforcing furnace black with the ratio of 45/25, 25 parts of calcium carbonate was applied as filler, sulfur dosage was 2 to 3 parts, accelerators M/DM/D were at the ratio of 1/0.5/0.7, and plasticizers were dibutyl phthalate and pine tar with the ratio of 10/2.5. The physical properties, wear resistance, low temperature resistance and oil resistance of the compound were excellent, the functional performance of finished seal fully met the application requirement.

Keywords: nitrile rubber; seals; low temperature resistance; oil resistance