

马来酸酐接枝液体聚丁二烯 对丁腈橡胶性能的影响

雷海军, 张骥忠, 宫文峰, 翟广阳
(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 采用机械共混法制备丁腈橡胶(NBR)/马来酸酐接枝液体聚丁二烯(MA-LB)并用胶, 研究MA-LB对NBR性能的影响。结果表明: 随着MA-LB用量增大, 胶料的焦烧性能改善, 硫化时间延长; 低丙烯腈含量NBR胶料硬度和拉伸永久变形不变, 拉伸伸长率逐渐增大, 拉伸强度先增大后减小(在MA-LB用量为10份时拉伸强度最大), 耐低温性能大幅提高; 高丙烯腈含量的NBR胶料硬度变化不大, 拉伸强度减小, 拉伸伸长率和拉伸永久变形逐渐增大。MA-LB用量为10份时胶料的高低温压缩回弹性能和耐油性能良好, 综合性能较佳。

关键词: 马来酸酐接枝液体聚丁二烯; 丁腈橡胶; 并用胶; 耐油性能; 高低温压缩回弹性能

丁腈橡胶(NBR)具有良好的抗撕裂性能、耐磨性能和耐油性能以及较小的压缩永久变形, 作为通用耐油橡胶广泛应用于汽车、航空航天和油田化工等领域^[1-2]。密封制品是维持动力系统正常运转的关键部件。石油和汽车工业对耐油密封制品性能的要求日益苛刻, 要求密封制品具有更宽的工作温度范围、更高的强度、更优异的耐油性能、更小的压缩永久变形、更好的低温压缩回弹性以及耐化学介质侵蚀性能等^[3-4]。用新型改性剂对NBR进行共混改性以提高NBR的综合物理性能、耐油性能及耐低温性能已成为研究热点。本工作采用机械共混法制备NBR/马来酸酐接枝液体聚丁二烯(MA-LB)并用胶, 研究MA-LB对不同丙烯腈含量NBR性能的影响, 以期制备在苛刻工作环境中同时具有较好耐油性能、耐低温性能及较长使用寿命的密封制品。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号1965(丙烯腈含量19%)和3365(丙烯腈含量33%), 南帝化学工业股份有限公司

产品; MA-LB, 德国赢创德固赛公司产品; 氧化锌, 大连氧化锌有限公司产品; 硬脂酸, 江苏双马化工有限公司产品; 防老剂D和促进剂CZ, 天津一化化工有限公司产品; 炭黑N330和N550, 中橡集团炭黑工业研究设计院产品; 硫化剂DCP, 中国石化上海高桥石化公司产品; 促进剂TE(二硫化二乙基二苯基秋兰姆), 陕西岐山县宝益橡塑助剂有限公司产品; 硫黄, 兰州环丰化工有限公司产品。

1.2 配方

NBR/MA-LB, 100(并用比分别为100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20); 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1.5; 炭黑N330, 25; 炭黑N550, 20; 防老剂D, 2; 硫化剂DCP, 2; 促进剂TE, 1.5; 促进剂CZ, 0.8; 硫黄, 0.3。

1.3 主要设备与仪器

JTC-752型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; UC-2010型电子流变测试仪, 台湾优肯科技股份有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; XHS型邵氏硬度计, 营口市材料试验机厂产品; DXLL-2500型电子拉力机, 深圳市新三

思材料检测有限公司产品；402型热老化试验箱，上海第二五金厂产品；ZCY型低温测试仪，天津建仪试验机有限责任公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。混炼工艺为：NBR包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂D、硫黄，左、右割刀4次，混炼均匀后加入炭黑和MA-LB，最后加入硫化剂DCP和促进剂，左、右割刀4次，辊距调至1 mm，薄通5次，辊距调至3~4 mm，下片。在平板硫化机上硫化，硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

胶料的压缩耐寒因数按HG/T 3866—2008进行测试，其他各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

NBR/MA-LB并用比对胶料硫化特性的影响如表1和2所示。从表1和2可以看出，随着MA-LB用量增大，2种丙烯腈含量NBR胶料的焦烧性能均有所改善，硫化时间延长。这是由于MA-LB中的马来酸酐基团对胶料中的氧化锌、硬脂酸和促进剂具有吸附性，使起促进硫化作用的助剂减少，硫化时间延长；马来酸酐基团呈酸性，对过氧化物硫化体系胶料具有延时硫化作用，延长焦烧时间。

2.2 物理性能

NBR/MA-LB并用比对胶料物理性能的影响如表3和4所示。

从表3和4可以看出：随着MA-LB用量增大，低丙烯腈含量NBR1965胶料的硬度和拉断永久变形

表2 NBR3365/MA-LB并用比对胶料硫化特性（160 °C）的影响

项 目	NBR3365/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
t_{51}/min	1.41	1.43	1.44	1.56	2.24
t_{90}/min	7.18	10.09	13.07	16.13	19.26

表3 NBR1965/MA-LB并用比对胶料物理性能的影响

项 目	NBR1965/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
邵尔A型硬度/度	66	66	66	66	66
拉伸强度/MPa	14	16	19	15	14
拉断伸长率/%	290	320	380	394	420
拉断永久变形/%	8	8	8	8	8
压缩永久变形（压缩率25%，100 °C × 22 h）/%	12	15	25	30	40

表4 NBR3365/MA-LB并用比对胶料物理性能的影响

项 目	NBR3365/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
邵尔A型硬度/度	68	70	72	72	72
拉伸强度/MPa	18	17	15	14	12
拉断伸长率/%	380	395	420	430	500
拉断永久变形/%	10	12	16	17	20
压缩永久变形（压缩率25%，100 °C × 22 h）/%	29	30	32	43	48

无变化，拉断伸长率逐渐增大，拉伸强度先增大后减小，MA-LB用量为10份时拉伸强度达到最大值；高丙烯腈含量NBR3365胶料的硬度变化不大，拉伸强度降低，拉断伸长率和拉断永久变形逐渐增大；2种丙烯腈含量NBR胶料的高温压缩永久变形均增大。分析原因，炭黑的表面反应性主要由物理活性吸附点和表面粗糙结构而产生，炭黑通过范德华力与橡胶基质产生较弱的相互作用，在高变形应变下橡胶分子在炭黑表面产生滑动，MA-LB能够提高炭黑与NBR的相互作用。MA-LB的马来酸酐基团与炭黑表面的含氧基团和NBR的丙烯腈链段发生化学反应，MA-LB的1，2-乙烯基团与NBR参加硫化的丁二烯链段相容，即与橡胶基体共硫化，同时

表1 NBR1965/MA-LB并用比对胶料硫化特性（160 °C）的影响

项 目	NBR1965/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
t_{51}/min	0.49	0.54	1.00	1.16	1.23
t_{90}/min	12.50	15.42	18.07	20.01	21.23

MA-LB可以起增塑剂的作用,改善炭黑补强NBR的加工性能。因此,在低丙烯腈含量NBR胶料中,当MA-LB用量小于10份时,胶料物理性能较好;当MA-LB用量大于10份时,MA-LB主要起增塑作用和增大丁二烯含量的作用,胶料内部分子间作用力减小,分子链的柔顺性提高,胶料的拉伸强度降低,拉断伸长率增大。而在高丙烯腈含量NBR胶料中,NBR的丙烯腈含量较大,极性较强,MA-LB由于接枝率较低,与NBR的极性相差很大,MA-LB主要起增塑剂的作用,使胶料的拉伸强度降低,拉断伸长率增大。MA-LB具有优异的弹性,当MA-LB用量小于10份时,对胶料的拉断永久变形和高温压缩永久变形影响不大。综上所述,当MA-LB用量小于10份时,低丙烯腈含量NBR胶料具有较佳的综合物理性能和良好的耐高温压缩回弹性能。

2.3 耐油性

NBR/MA-LB并用比对胶料耐10[#]液压油性能的影响如表5和6所示。

从表5和6可以看出:随着MA-LB用量增大,2种丙烯腈含量NBR胶料的硬度均减小,拉断伸长率、体积变化率和高温压缩永久变形增大,但NBR1965胶料的变化较小;NBR3365胶料的拉伸强度减小,而NBR1965胶料的拉伸强度不变;MA-LB用量小于10份时,NBR1965胶料的体积变化率变化不大,NBR3365胶料的体积变化率变化较大。分析原因,在极性较小的低丙烯腈含量NBR胶料中,MA-LB使炭黑与橡胶基体之间的结合力增大,胶料的耐溶胀能力提高,但同时引入的不饱和丁二烯

表5 NBR1965/MA-LB并用比对胶料
耐10[#]液压油(100℃×22h)性能的影响

项 目	NBR1965/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
邵尔A型硬度/度	54	54	54	50	44
拉伸强度/MPa	7	7	7	7	7
拉断伸长率/%	200	200	210	230	280
体积变化率/%	+27.6	+29.2	+33.4	+38.6	+42.7
压缩永久变形(压缩率25%) /%	3	5	11	13	18

表6 NBR3365/MA-LB并用比对胶料
耐10[#]液压油(100℃×22h)性能的影响

项 目	NBR3365/MA-LB并用比				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
邵尔A型硬度/度	62	62	62	60	58
拉伸强度/MPa	15	15	13	12	10
拉断伸长率/%	360	360	370	400	500
体积变化率/%	+6.5	+8.2	+10.9	+14.7	+19.3
压缩永久变形(压缩率25%) /%	29	33	38	39	43

链段使胶料的高温压缩永久变形增大;在高丙烯腈含量NBR胶料中,MA-LB主要起增塑作用,降低了橡胶分子间的作用力,同时减弱了橡胶极性,从而影响耐油性。

2.4 耐低温性能

NBR/MA-LB并用比对胶料在-50℃下压缩耐寒因数的影响如图1所示。从图1可以看出:随着MA-LB用量增大,胶料的压缩耐寒因数增大;低丙烯腈含量NBR胶料的压缩耐寒因数增长幅度更大。这是由于MA-LB用量较大时胶料内部分子间作用力减小,分子链的柔顺性改善,胶料的低温压缩回弹性能提高;MA-LB的接枝率较低,与低丙烯腈含量NBR的极性更相近,相容性较好,增塑效果更明显。因此,NBR与MA-LB并用可以提高胶料的耐低温性能,对低丙烯腈含量NBR胶料的效果尤为明显。

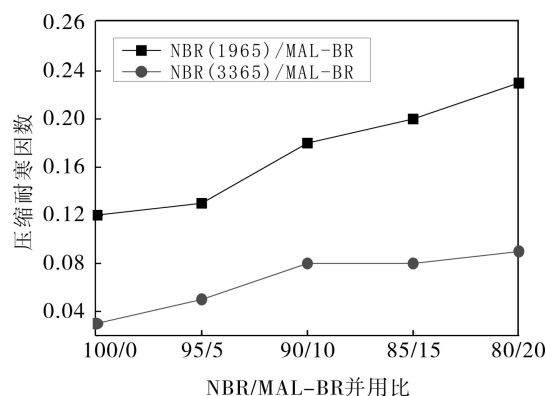


图1 NBR/MA-LB并用比对胶料在-50℃下
压缩耐寒因数的影响

3 结论

(1) NBR与MA-LB并用,胶料的焦烧性能改善,硫化时间延长。

(2) MA-LB能够增大炭黑与NBR的相互作用力,NBR与MA-LB并用胶的物理性能提高。当MA-LB用量小于10份时,低丙烯腈含量NBR胶料具有良好的综合物理性能和耐高温压缩回弹性能。

(3) MA-LB对高丙烯腈含量NBR胶料的耐油性能影响较大;MA-LB用量不大于10份时,低丙烯腈含量NBR胶料的耐油性能较好。

(4) 低丙烯腈含量NBR与MA-LB并用,胶料在-50℃下压缩耐寒因数显著增大,即低温压缩回弹性显著提高。

参考文献:

- [1] 王志远. 丁腈橡胶的配合和并用研究[D]. 广东: 广东工业大学, 2006.
- [2] Degrange J M, Thomine M, Kapsa P h, et. al. Influence of Viscoelasticity on the Tribological Behaviour of Carbon Black-filled Nitrile Rubber (NBR) for Lip Seal Application[J]. Wear, 2005, 259 (6): 684-692.
- [3] 邵壮. 低压缩永久变形高阻隔密封材料的结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [4] 易红玲, 王洪伟, 张燕红, 等. 橡胶型CPE135B基本性能及硫化体系、补强体系的研究[J]. 弹性体, 2002, 12 (2): 391.

Influence of Maleic Anhydride Grafted Liquid Polybutadiene on the Properties of NBR

Lei Haijun, Zhang Jizhong, Gong Wenfeng, Zhai Guangyang
(Northwest Rubber and Plastic Research and Design Institute, Xianyang 712023, China)

Abstract: In this study, the blends of NBR/maleic anhydride-grafted liquid polybutadiene (MA-LB) were prepared by mechanical blending, and the influence of the MA-LB on the properties of the blends was investigated. It was found that when the amount of MA-LB in the blends increased, the scorch property of the compound was improved and the curing time was extended. For the NBR with low acrylonitrile content, when MA-LB amount increased, the hardness and permanent tensile set of the vulcanizates changed little, the elongation at break increased, the tensile strength increased, but reached maximum value when MA-LB amount was 10 phr, and then decreased. For the NBR with high acrylonitrile content, when MA-LB amount increased, the hardness didn't change, the tensile strength decreased, and the elongation at break and permanent tensile set increased gradually. The experimental results showed that when the MA-LB amount was 10 phr, high and low temperature compression resilience and the oil resistance of the blends were excellent, and overall performance was good.

Keywords: maleic anhydride grafted liquid polybutadiene; NBR; rubber blend; oil resistance; high and low temperature compression resilience

欢迎参加第 11 届全国橡胶助剂生产与应用技术研讨会
(2015 年 4 月 23-25 日 杭州)