

高弹性低压缩永久变形丁腈橡胶密封材料的研究

陈晓骏

(上海霓项材料技术有限公司, 上海 201500)

摘要:研究丙烯腈含量以及硫化体系对丁腈橡胶(NBR)密封材料性能的影响。结果表明:NBR的丙烯腈含量低,硫化胶的弹性高,压缩永久变形小,但撕裂强度较低;促进剂用量增大,硫化胶的弹性提高,压缩永久变形减小,硫黄用量增大,硫化胶的压缩永久变形增大;NBR丙烯腈质量分数为0.225左右,采用低硫高促的硫化胶弹性高,压缩永久变形小,抗撕裂性能好。

关键词:丁腈橡胶;弹性;丙烯腈含量;硫化体系;压缩永久变形;撕裂强度

中图分类号:TQ333.6 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-33-03

弹性和压缩永久变形是橡胶材料两个重要的性能指标,是其变形外力去除后恢复形状的能力。对于丁腈橡胶(NBR)来说,丙烯腈含量、门尼粘度、填料体系和硫化体系直接影响其弹性^[1]。一般情况下,较高弹性的橡胶材料压缩永久变形较小。通过良好的配合可以赋予NBR密封材料高弹性和低压缩永久变形。

本工作通过主体材料和硫化体系选择,制备高弹性、低压缩永久变形,同时兼顾抗撕裂性能的NBR密封材料。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号1846F, 3445F, 3945F, 德国朗盛公司产品; 牌号N41, 中国石油兰州石化公司产品; 炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号175G, 德国赢创德固赛公司产品。

1.2 配方

基本配方:NBR 100, 炭黑N550 60, 白炭黑175G 20, 增塑剂DOP 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1.5, 防老剂MB 1.5, 其他 8。

1[#]—4[#]配方所用主体材料分别为:1846F, 1846F/N41并用胶(并用比为80/20), 3445F/N41并用胶(并用比为80/20), 3945F/N41并用胶(并用比为80/20)。

5[#]—8[#]配方所用硫化体系分别为:硫黄/促进剂TMTD用量比为0.4/2, 硫黄/促进剂TMTD用量比为0.4/4, 硫黄/促进剂TMTD用量比为0.8/2, 硫黄/促进剂TMTD用量比为0.8/4。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm型两辊开炼机, 佰弘机械(上海)有限公司产品; GT-H2000-PA型无转子硫化仪, 高铁检测仪器有限公司产品; 邵尔A型硬度和Z010万能材料试验机, 德国Zwick公司产品; RET-05型橡胶冲击回弹测试仪, 苏州亚诺天下仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上加入橡胶、小料、炭黑、硫黄和促进剂, 混合均匀后左右3/4各割刀3次, 薄通打三角包6次, 排气下片。混炼胶停放12 h, 沿压延方向裁取拉伸性能和压缩永久变形试片, 按垂直压延方向裁取撕裂强度试片, 硫化条件为170℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性:按照ASTM D 2084—2011进行测试, 转子转动角度为±1°, 频率为1.67 Hz。

(2) 拉伸性能:按照GB/T 528—2009进行测试, I型试样, 拉伸速率为500 mm·min⁻¹, 测试温度为(23±2)℃。

(3) 压缩永久变形:按照GB/T 7759—2005进行测试, B型试样, 试验条件为100℃×70 h, 压缩率为25%。

(4) 其他性能按相应国家标准进行测试。

作者简介:陈晓骏(1994—), 女, 广东云浮人, 上海霓项材料技术有限公司助理工程师, 学士, 主要从事橡胶材料配方研究工作。

2 结果与讨论

2.1 主体材料选择

主体材料对混炼胶硫化特性的影响见表1。

表1 主体材料对混炼胶硫化特性(170 °C)的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NBR丙烯腈质量分数×10 ²	18.0	22.5	35.2	39.2
$F_L/(dN \cdot m)$	5.73	7.64	8.60	9.51
$F_{max}/(dN \cdot m)$	41.24	50.62	53.91	55.69
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	35.51	42.98	45.31	46.18
t_{s2}/s	48	41	36	30
t_{90}/s	165	174	188	195

从表1可以看出:随着NBR丙烯腈含量提高,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大, t_{s2} 缩短,这是由于NBR的极性增大,胶料的混炼生热升高; t_{90} 延长,这是由于NBR的极性基团增加,双键含量降低。

主体材料对硫化胶性能的影响见表2。

表2 主体材料对硫化胶性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NBR丙烯腈质量分数×10 ²	18.0	22.5	35.2	39.2
邵尔A型硬度/度	75	80	83	85
100%定伸应力/MPa	4.5	6.0	6.7	7.0
拉伸强度/MPa	19.2	20.3	20.8	21.5
拉断伸长率/%	220	280	260	250
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	53	50	51
回弹值/%	42	40	39	41
压缩永久变形/%	26	29	32	33
100 °C×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+3	+2	+2	+2
100%定伸应力/MPa	5.3	6.7	7.4	7.8
拉伸强度/MPa	17.9	18.6	19.1	19.8
拉断伸长率/%	200	250	240	220
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	39	39	38

从表2可以看出,只用1846F的1[#]配方NBR丙烯腈含量最低,硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最低,弹性最高,压缩永久变形最小。随着NBR丙烯腈含量增大,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度提高。热空气老化后,硫化胶的硬度和定伸应力提高,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度降低。2[#]配方胶料主体材料采用1846F/N41并用(并用比为80/20),其硫化胶的撕裂强度最高,弹性较高,压缩永久变形较小,综合性能较好。

2.2 硫化体系选择

通过上述试验,确定主体材料采用1846F/N41并用(并用比为80/20)。由于炭黑N550具有较佳的补强性能和有利于减小硫化胶压缩永久变形,而白炭黑能够改善硫化胶撕裂性能,但是用量过大会导致硫化胶弹性降低以及压缩永久变形增大,因此填料适合采用60份炭黑N550与20份白炭黑175G并用。下面讨论硫化体系对NBR胶料性能的影响^[2-3]。

硫化体系对混炼胶硫化特性的影响见表3。

表3 硫化体系对混炼胶硫化特性(170 °C)的影响

项 目	配方编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	7.64	9.32	9.39	9.44
$F_{max}/(dN \cdot m)$	50.62	61.33	62.02	65.21
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	42.98	52.01	52.63	55.77
t_{s2}/s	41	28	32	22
t_{90}/s	174	162	215	161

从表3可以看出:增大促进剂和硫黄用量,胶料的 F_{max} 增大, t_{s2} 缩短,这说明交联程度增大;促进剂用量较小时,增大硫黄的用量, t_{90} 延长。

硫化体系对硫化胶性能的影响见表4。

表4 硫化体系对硫化胶性能的影响

项 目	配方编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
邵尔A型硬度/度	80	82	83	85
100%定伸应力/MPa	6.0	6.7	6.8	7.3
拉伸强度/MPa	20.3	19.1	18.7	18.4
拉断伸长率/%	280	245	250	215
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	50	49	44
回弹值/%	40	45	42	38
压缩永久变形/%	29	25	33	35
100 °C×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	+2	+3
100%定伸应力/MPa	6.7	7.2	7.4	7.8
拉伸强度/MPa	18.6	17.6	17.1	16.3
拉断伸长率/%	250	220	215	185
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	37	33	30

从表4可以看出,增大硫黄和促进剂用量,硫化胶的硬度和定伸应力提高,拉断伸长率和撕裂强度下降。硫黄用量较小时,增大促进剂用量,硫化胶的弹性提高,压缩永久变形减小,撕裂强度降低。硫黄用量较大时促进剂用量增大,硫化胶弹性降低,这是由于交联达到一定程度后,交联点之

间的分子链太短影响了硫化胶的弹性。热空气老化后,硫化胶的硬度和定伸应力提高,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度降低。促进剂用量较大的6[#]配方,硫化胶的弹性最高,压缩永久变形最小,这说明低硫高促的有效硫化体系对硫化胶的弹性有利,同时撕裂强度较大。而硫黄用量增大,会导致交联键中多硫键增多,进而导致硫化胶弹性和耐热老化性能变差,压缩永久变形增大。

3 结论

(1) NBR的丙烯腈含量高,混炼胶的 t_{s2} 短, t_{90} 长;NBR的丙烯腈含量低,硫化胶的弹性好,压缩永久变形小,但撕裂强度等物理性能较差。

(2) 适当增大促进剂用量,硫化胶的弹性提高,压缩永久变形减小。硫黄用量增大会导致硫化胶的压缩永久变形增大。

(3) NBR丙烯腈质量分数为0.225左右,采用低硫高促的硫化胶弹性高,压缩永久变形小,抗撕裂强度性能好。

参考文献:

- [1] 赵学康,陈亚薇,乔慧君,等. 硫化体系对丁腈橡胶高温力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2015,38(1):36-39.
- [2] 王进文. 白炭黑和硅烷偶联剂就地补强的丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品,2000,21(1):28-33.
- [3] 张茂荣,宝剑. NBR耐油密封制品胶料的研制[J]. 橡胶工业,1999,46(2):93-95.

收稿日期:2018-01-15

Study on Nitrile Rubber Sealing Material with High Elasticity and Low Compression Set

CHEN Xiaojun

(Shanghai Nixiang Material Technology Co., Ltd., Shanghai 201500, China)

Abstract: The effects of acrylonitrile content and curing system on the properties of nitrile rubber (NBR) seals material were investigated. The results showed that when the content of acrylonitrile in NBR was low, the elasticity of the vulcanizates was high, the permanent compression set was small, but the tear strength was low. As the amount of accelerator increased, the elasticity of the vulcanizates increased and the permanent compression set decreased. As the amount of sulfur increased, the permanent compression set of the vulcanizates increased. When the mass fraction of acrylonitrile was about 0.225 and the compound was cured with low amount of sulfur and high amount of accelerator, the elasticity of the vulcanizates was high, the permanent compression set was small, and the tear resistance was good.

Key words: nitrile rubber; elasticity; acrylonitrile content; curing system; compression set; tearing strength

阿朗新科开发自封轮胎用新型胶料

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

据印度《亚洲橡胶杂志》报道,阿朗新科公司开发了一种未来可用于自封轮胎的胶料。该胶料涂覆于轮胎内部,能够使轮胎被尖锐物体刺扎产生的孔眼立刻自动封闭,从而使驾驶员得以继续操控车辆,而且封闭效果不受孔眼位置以及车辆行驶速度或外部温度等环境条件限制。这种“自封轮胎”的解决方案可取代备胎,使轮胎修复方法

又多了一个选择。

阿朗新科公司轮胎和特种橡胶业务部全球市场营销总监Frank Lückgen表示,“由于不再需要备胎及相关工具,车辆的总质量及能耗降低,对于电动汽车来说,有利于延长行驶里程。”

为确保该胶料在任何气候区均具备出色的密封效果,阿朗新科正在开展极端条件下的进一步测试,并与不同合作伙伴开展在实际应用条件下的测试。这种胶料有望在2018年内投放市场。

(安琪)