

# 二段硫化条件对氢化丁腈橡胶性能的影响

黄仕文, 连晓磊

(广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510701)

**摘要:** 研究二段硫化条件对氢化丁腈橡胶(HNBR)硫化胶性能的影响。结果表明: 与未二段硫化的硫化胶相比, 经二段硫化后的硫化胶物理性能、耐老化性能和耐油性能提高, 压缩永久变形减小, 交联密度增大; 当二段硫化条件为150℃×4 h时, 硫化胶的综合性能较好。

**关键词:** 氢化丁腈橡胶; 二段硫化; 物理性能; 耐老化性能; 耐油性能; 压缩永久变形; 交联密度

**中图分类号:** TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-00-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)通过催化加氢系统由丁腈橡胶(NBR)部分或完全氢化制得, 具有良好的耐油性能、耐燃油性能、耐热性能和抗氧化降解性能, 是一种特种高性能橡胶材料, 广泛应用于密封领域<sup>[1-8]</sup>。

橡胶制品硫化至一定程度可在余热作用下或储存过程中继续硫化, 或在动态作用下产生继续交联现象, 对橡胶制品进行二段硫化<sup>[9]</sup>, 可改善其拉伸性能和压缩永久变形, 减少气体产生, 即降低收缩率。

本工作研究二段硫化条件对HNBR胶料性能的影响, 旨在通过二段硫化进一步提高HNBR制品的性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

HNBR, 牌号Therban C3446, 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品; 炭黑N774, 上海卡博特化工有限公司产品; 防老剂naugard445, 美国科聚亚公司产品; 增塑剂A-8000, 美国浩思特公司产品; 分散剂Aflux-16, 莱茵化学(青岛)有限公司产品; 其他, 市售品。

### 1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 佰弘机械(上海)有限公

司产品; Z010型高低温材料试验机和橡胶硬度计(邵尔A型), 德国Zwick公司产品; 401A型老化箱, 上海实验仪器厂有限公司产品; 50T平板硫化机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; GT-M2000A型硫化仪, 高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.3 试验配方

HNBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂445 0.5, 防老剂MB 0.5, 炭黑N774 55, 增塑剂A-8000 1, 分散剂Aflux-16 1, 硫黄-80 0.75, 促进剂CZ 0.5, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂DM 1。

### 1.4 试样制备

生胶在开炼机上进行塑炼, 薄通3次后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、增塑剂、分散剂和炭黑, 充分混合后加入硫黄, 打三角包8次, 打卷5次, 混炼均匀后薄通6次, 下片。一段硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为170℃/20 MPa×10 min。二段硫化在恒温烘箱中进行。

### 1.5 测试分析

(1) 物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531-2008进行测试; 拉伸性能按照GB/T 528-2009在高低温材料试验机上进行测试, 样条宽度为6 mm, 拉伸速率为500 mm·min<sup>-1</sup>;

(2) 压缩永久变形。按照GB/T 1683-81进行测试, 采用圆柱体试样, 直径为13 mm, 高为6.3 mm, 压缩率为25%。试样经二段硫化后, 在150℃下于恒温烘箱中老化70 h, 取出后室温冷却2 h, 打开夹具, 自然状态下停放1 h后测量其压缩后恢复

**基金项目:** 广东省科技计划项目(2015B090923003)

**作者简介:** 黄仕文(1990—), 男, 广东新会人, 广州机械科学研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡塑材料研发工作。

**E-mail:** 1113108176@qq.com

的高度。

(3) 耐油性能。按照GB/T 1690—2010进行测试,采用901#油,试验条件为150℃×70 h。

(4) 耐老化性能。采用GT-7017老化试验机进行测定,老化条件为150℃×70 h。

(5) 交联密度。采用平衡溶胀法测定。先测定试样的质量( $m_0$ )和密度( $\rho_s$ ),然后将其放入甲苯中浸泡3天,达到溶胀平衡后取出,擦干表面试剂并称质量( $m_1$ ),最后将试样放入鼓风烘箱中烘至恒质量为( $m_2$ )。溶胀后试样体积分数 $V_r$ 通过公式(1)<sup>[10]</sup>计算。

$$V_r = \frac{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r}{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r + (m_1 - m_2) / \rho_s} \quad (1)$$

式中, $\phi$ 为橡胶用量, $\rho_r$ 和 $\rho_s$ ( $\rho_s=0.87 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )分别为橡胶和甲苯的密度, $\alpha$ 为溶胀后试样减少的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理性能

二段硫化温度对HNBR硫化胶物理性能的影响如表1所示。

表1 二段硫化温度对HNBR硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 未二段硫化 | 二段硫化温度/℃ |      |      |      |
|----------------------------|-------|----------|------|------|------|
|                            |       | 130      | 140  | 150  | 160  |
| 邵尔A型硬度/度                   | 64    | 65       | 66   | 68   | 66   |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.6   | 3.0      | 2.9  | 3.7  | 3.2  |
| 拉伸强度/MPa                   | 24.0  | 25.5     | 25.8 | 26.8 | 26.0 |
| 拉断伸长率/%                    | 560   | 525      | 527  | 504  | 520  |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 61    | 69       | 70   | 67   | 66   |
| 150℃×70 h老化后               |       |          |      |      |      |
| 邵尔A型硬度变化/度                 | +11   | +11      | +10  | +9   | +9   |
| 拉伸强度变化率/%                  | -13   | -13      | -7   | -10  | -8   |

注:二段硫化时间为4 h。

由表1可知,随着二段硫化温度升高,硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,拉断伸长率先减小后增大,这是因为硫黄作为硫化剂,经一定程度高温二段硫化后,HNBR体系中交联键形成和短化、重排以及裂解反应互相竞争<sup>[11]</sup>,当交联速率大于裂解速率时,总体表现为交联密度进一步增大,胶料的100%定伸应力增大,因而硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减少;当二段硫化温度进一步升高,交联键的裂解速率大于形成速率,交联密度总体表现为减

小趋势,胶料的性能下降,柔性增加,拉断伸长率增大。综上所述,二段硫化温度为150℃时,胶料的综合性能较好,在满足物理静态性能要求的情况下,选用150℃作为二段硫化温度。

二段硫化时间对HNBR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 二段硫化时间对HNBR硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 未二段硫化 | 二段硫化时间/h |      |      |      |
|----------------------------|-------|----------|------|------|------|
|                            |       | 2        | 4    | 6    | 8    |
| 邵尔A型硬度/度                   | 64    | 66       | 68   | 66   | 67   |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.6   | 2.9      | 3.7  | 3.6  | 3.6  |
| 拉伸强度/MPa                   | 26.3  | 25.4     | 26.5 | 26.2 | 27.8 |
| 拉断伸长率/%                    | 560   | 537      | 522  | 520  | 506  |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 61    | 68       | 67   | 65   | 64   |
| 150℃×70 h老化后               |       |          |      |      |      |
| 邵尔A型硬度变化/度                 | +11   | +10      | +9   | +9   | +8   |
| 拉伸强度变化率/%                  | -13   | -5       | -10  | -8   | -14  |
| 拉断伸长率变化率/%                 | -43   | -38      | -36  | -40  | -40  |

注:二段硫化温度为150℃。

由表2可知,随着二段硫化时间延长,硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度变化不大,100%定伸应力呈增大趋势,4 h后趋于平稳,拉断伸长率和撕裂强度减小;当二段硫化时间在4 h内,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率变化幅度较大,当二段硫化时间超过4 h后,各项性能变化较平缓或稍有下降,综合能源利用、加工效率和性能考虑,二段硫化时间采用4 h为宜。

### 2.2 耐老化性能

由表1和2可知:经150℃×70 h热空气老化后,硫化胶的邵尔A型硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率减小,这是因为老化过程相当于长时间二段硫化,后期老化降解速率大于交联速率<sup>[3]</sup>,因此胶料性能下降较大;二段硫化时间和温度为4 h和150℃时,硫化胶的邵尔A型硬度增幅较小,拉断伸长率变化率最小,拉伸强度变化率为-10%。综上所述,经150℃×4 h二段硫化后的HNBR硫化胶耐老化性能较好。

### 2.3 压缩永久变形

二段硫化条件对HNBR硫化胶压缩永久变形的影响如图1所示。

从图1可以看出:随着二段硫化时间延长,硫化胶的压缩永久变形减小;当二段硫化时间在4 h内,压缩永久变形快速减小,随着硫化时间进一步

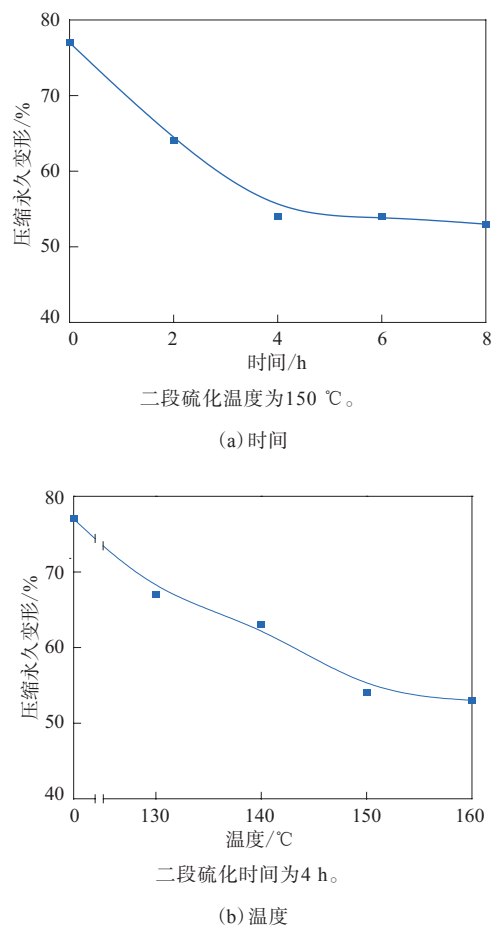


图1 二段硫化条件对HNBR硫化胶压缩永久变形的影响

延长,压缩永久变形减小幅度趋于平缓;未经二段硫化的硫化胶压缩永久变形为77%,二段硫化2 h后压缩永久变形减小为64%;二段硫化6~8 h的压缩永久变形稳定在54%左右。分析认为,压缩永久变形与交联密度有关。二段硫化初期,压缩永久变形迅速减小主要是体系中未发生交联的橡胶继续进行硫化交联,HNBR中由于双键较少,降解速率较小,总体表现为交联密度增大,从而使胶料抵抗外力做功的能力增强,压缩后恢复能力提高。随着二段硫化时间进一步延长,虽然老化降解速率增大对主链链段断裂造成负面影响,但体系中交联完全的网络结构开始逐渐趋于稳定,因此压缩永久变形减小缓慢,最后趋于稳定。综上所述,二段硫化时间为4 h时,HNBR硫化胶的压缩永久变形较小。

从图1还可以看出:随着二段硫化温度升高,硫化胶的压缩永久变形减小;二段硫化温度小于

150 °C时,随着温度升高,压缩永久变形减小较快,二段硫化温度超过150 °C后,压缩永久变形逐渐趋向平缓。因此,二段硫化温度取150 °C为宜。

2.4 耐油性

二段硫化时间对HNBR硫化胶耐油性能的影响如表3所示。

表3 二段硫化时间对HNBR硫化胶耐油性能的影响

| 项    目     | 未二段<br>硫化 | 二段硫化时间/h |    |     |     |  |
|------------|-----------|----------|----|-----|-----|--|
|            |           | 2        | 4  | 6   | 8   |  |
| 901#油浸泡后   |           |          |    |     |     |  |
| 邵尔A型硬度变化/度 | +5        | +2       | +4 | +2  | +1  |  |
| 拉伸强度变化率/%  | -5        | -4       | -1 | -3  | -4  |  |
| 拉断伸长率变化率/% | -6        | -15      | -6 | -11 | -12 |  |
| 体积变化率/%    | -5        | -2       | -4 | -1  | -2  |  |
| 质量变化率/%    | -5        | -2       | -4 | -2  | -2  |  |

注:二段硫化温度为150 °C。

由表3可知:常温下浸903#油后,与未二段硫化的硫化胶相比,经二段硫化2~8 h的硫化胶硬度变化率、拉伸强度变化率、体积变化率和质量变化率较小;随着二段硫化时间延长,硫化胶的各项性能变化不大,这可能是因为交联密度增大使硫化胶在高温下的耐油性有所提高<sup>[11]</sup>。

二段硫化温度对HNBR硫化胶耐油性能的影响如表4所示。

表4 二段硫化温度对HNBR硫化胶耐油性能的影响

| 项    目     | 未二段<br>硫化 | 二段硫化温度/℃ |     |     |     |  |
|------------|-----------|----------|-----|-----|-----|--|
|            |           | 130      | 140 | 150 | 160 |  |
| 901#油浸泡后   |           |          |     |     |     |  |
| 邵尔A型硬度变化/度 | +5        | +2       | +1  | +4  | +1  |  |
| 拉伸强度变化率/%  | -5        | -2       | +4  | +1  | -3  |  |
| 拉断伸长率变化率/% | -6        | -11      | -7  | -6  | -17 |  |
| 体积变化率/%    | -5        | -2       | -2  | -4  | -1  |  |
| 质量变化率/%    | -5        | -2       | -2  | -4  | -2  |  |

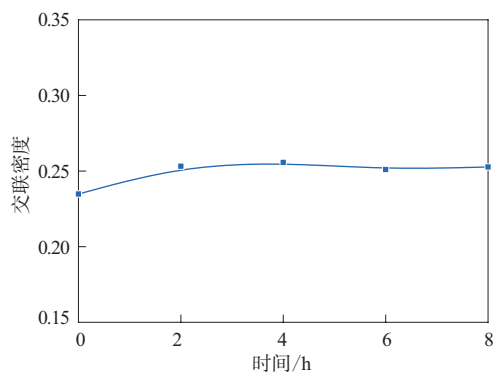
注:二段硫化时间为4 h。

由表4可知:经二段高温硫化后的硫化胶拉伸强度变化率、体积变化率的质量变化率较小;二段硫化温度为140 °C时硫化胶的耐油性较好,说明适当高温有利于改善HNBR的耐油性。

2.5 交联密度

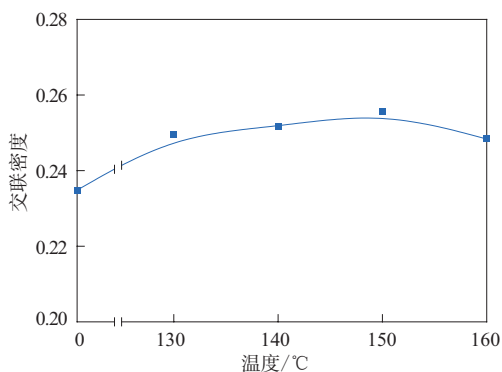
二段硫化条件对HNBR硫化胶交联密度影响如图2所示。

从图2可以看出:二段硫化初期,随着二段硫化时间延长,硫化胶的交联密度增大,表明硫化反



二段硫化温度为150 °C。

(a) 时间



二段硫化时间为4 h。

(b) 温度

图2 二段硫化条件对HNBR硫化胶交联密度影响

应继续进行;二段硫化时间超过4 h后,交联密度大到最大后趋于平缓。

从图2还可以看出:当二段硫化温度在150 °C以内,随着温度升高,硫化胶的交联密度逐渐增大,这是因为在硫化反应速率和链段断裂反应速率互相竞争中前者占优势,总体表现为交联密度增大;当二段硫化温度超过150 °C后,由于温度过高,交联键破坏严重,此时链段断裂速率大于硫化速率,总体表现为较多的交联键被破坏,交联密度减小。综合节约能源和提高生产效率考虑,二段硫化条件应为150 °C×4 h。

### 3 结论

(1)与未二段硫化的硫化胶相比,经二段硫化后的硫化胶物理性能、耐老化性能和耐油性能提高;经150 °C×4 h二段硫化的硫化胶压缩永久变形由77%减小至54%;随着二段硫化时间延长,硫化胶的交联密度增大,二段硫化时间超过4 h后趋于稳定;当硫化温度超过150 °C时,交联密度达到最大后减小。

(2)当二段硫化条件为150 °C×4 h时,硫化胶的综合性能较好。

### 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): 38-43.
- [2] 陈炳耀, 陈亮, 凌辉, 等. 氢化丁腈型密封胶的制备与性能研究[J]. 2013(1): 42-46.
- [3] 刘刚, 张昱旻, 张爱波, 等. 热老化对不同硬度氢化丁腈密封胶性能的影响[J]. 粘接. 2013(10): 68-71.
- [4] Mamedov S M, Garibov A A, Rzaeva S A, et al. The Radiation Vulcanisation of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber[J]. International Polymer Science and Technology, 2015, 42(6): 7-9.
- [5] Rochea N, Heuilleta P, Janina C, et al. Mechanical and Tribological Behavior of HNBR Modified by Ion Implantation Influence of Aging[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 209(25): 58-63.
- [6] 梁滔. 氢化丁腈橡胶的加工技术与应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 158-163.
- [7] 詹正云, 辛丽红. 詹博特-(Zhanber-) 氢化丁腈橡胶的性能及其应用[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(4): 34-38.
- [8] 李晶, 魏绪玲, 龚光碧. 国内外氢化丁腈橡胶的生产现状与展望[J]. 橡胶工业, 2016, 63(1): 55-59.
- [9] Alcock B, Jørgensen J K. The Mechanical Properties of a Model Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) Following Simulated Sweet Oil Exposure at Elevated Temperature and Pressure[J]. Polymer Testing, 2015, 46: 50-58.
- [10] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521.
- [11] 李志伟, 王迪珍, 程万里. 二段硫化条件对共聚型氯醚橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(5): 271-274.

收稿日期: 2017-08-16

## Effect of post-vulcanization on properties of HNBR

HUANG Shiwen, LIAN Xiaolei

(Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510701, China)

**Abstract:** The effect of the second stage vulcanization conditions on the properties of HNBR

vulcanizates was investigated. The results show that compared with the vulcanized rubber without vulcanization, the physical properties, aging resistance and oil resistance of the vulcanized rubber after the second stage vulcanization are improved, the compression set is reduced, the crosslink density is increased, and the second stage vulcanization condition is obtained. When it is  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$ , the comprehensive performance of vulcanized rubber is better.

**Key words:** HNBR; two-stage curing; physical property; aging resistance; oil resistance; compression set; crosslink density