

# 补强型氢化丁腈橡胶力学与粘接性能研究

杨晓东, 朱 峰, 董超峰

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 研究了纳米炭黑对氢化丁腈橡胶力学和粘接性能的影响, 首先研究了补强型氢化丁腈橡胶邵氏 A 硬度与纳米炭黑添加量之间的关系。结果表明: 随着纳米炭黑添加量的增加, 补强型氢化丁腈橡胶的邵氏硬度有小幅增加; 其次还研究了补强型氢化丁腈橡胶压缩永久变形与纳米炭黑添加量之间的关系, 当纳米炭黑添加量为 50 份时, 压缩永久变形降低到 27.6%, 该性能参数对要求压缩永久变形较大的密封有利; 随着纳米炭黑添加量的增大, 补强型氢化丁腈橡胶扯断强度亦逐渐增大, 当添加份数为 50 份时, 扯断强度达到 24.2 MPa, 补强效果良好。最后研究了添加 50 份纳米炭黑的粘接性能, 经测试, 粘接强度为 10.2 MPa, 且为胶层间破坏, 粘接良好。目前, 该补强型氢化丁腈橡胶密封件已用于北方某油田密封装置之中。

**关键词:** 补强型氢化丁腈橡胶; 纳米炭黑; 补强粘接

**中图分类号:** V250-34    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-9374 (2014) 05-0075-05

## Study on dynamics and adhesive performances of enhanced HNBR

YANG Xiao-dong, ZHU Feng, DONG Chao-feng

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** The influence of Nano-carbon black reinforcing agent on dynamics and adhesive performances of enhanced hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) is studied in this paper. First of all, the relation between SHORE A of enhanced HNBR and amount of nano-carbon black additive is studied. The result shows that SHORE A of the enhanced HNBR increases slightly with the increase of nano-carbon black additive. The next, the relation between compression set of the enhanced HNBR and amount of nano-carbon black additive is investigated. The result indicates that the compression set decreases by 27.6% when amount of nano-carbon black additive is 50 portions. The result is good for seal. The tensile strength of the enhanced HNBR increases gradually with the increase of nano-carbon black additive. When the portion of nano-carbon black additive is 50 versus 100 portions of HNBR, tensile strength increases to 24.4 MPa, and the enhancing effect is good. In the end, the adhesive performance of HNBR with 50 portions of nano-carbon black additive is also

收稿日期: 2014-04-18; 修回日期: 2014-05-27

基金项目: 中国航天科技集团公司支撑项目(2012JY13)

作者简介: 杨晓东 (1985—), 男, 工程师, 研究领域为橡塑密封设计

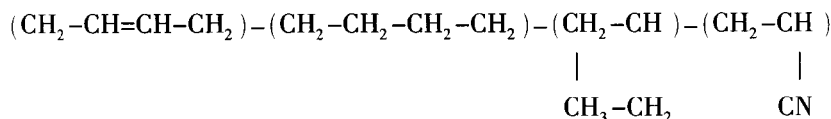
studied. The results show that its adhesive strength is 10.2 MPa, and interface adhesive effect is fine. The reinforced HNBR seals have been applied to some sealing devices in oil fields in north of China.

**Keywords:** enhanced hydrogenated nitrile butadiene rubber; nano-carbon black; reinforced adhesive

## 0 引言

氢化丁腈橡胶 (HNBR) 是将丁腈橡胶 (NBR) 选择性加氢而变成具有饱和结构的新一代特种橡胶<sup>[1-5]</sup>, 除过耐温性能比氟橡胶低外, 其他性能与氟橡胶基本相同。氢化丁腈橡胶具有下列性能: 氢化丁腈橡胶主链饱和度高, 耐热和耐老化性较

好; 耐介质 (含腐蚀性添加物的油类) 溶胀性较好; 机械性能较好; 耐磨性较好。补强型氢化丁腈橡胶可广泛应用于汽车、航空和海上油气田开采等领域<sup>[6-9]</sup>, 20 世纪 80 年代加拿大 Polysar 公司、日本 Zeon 公司和德国的 Bayer 公司补强型氢化丁腈橡胶产品投放市场即获得了广泛的应用<sup>[10-12]</sup>。补强型氢化丁腈分子结构式为:



示意结构中,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  结构的含量取决于加氢产物的氢化程度。

## 1 纳米炭黑补强氢化丁腈橡胶的机理

纳米粒子的炭黑分子是在氢化丁腈橡胶二维层状结构的分子端对其进行补强的, 采用核磁共振方法研究补强型氢化丁腈橡胶表明: 在纳米结构的炭黑分子填料粒子表面, 一部分橡胶大分子被吸附, 呈现出特殊平面取向排列的二维状态, 纳米结构的炭黑分子填料粒子分散度越高, 其表面活性越大, 与氢化丁腈橡胶湿润性则越好, 吸附能力则越强, 这种二维取向结构的补强型氢化丁腈橡胶层厚度为 4.5~50.0 nm, 该补强型氢化丁腈橡胶层与一般结构状态的橡胶不同, 它具有较高的物理机械性能, 由此产生了补强作用。进一步研究表明: 含纳米粒子炭黑的氢化丁腈橡胶在混炼和硫化过程中形成了微观多相结构, 其中包括有运动能力较大的橡胶大分子, 运动能力较低的二维取向结构的橡胶层和交联大分子结构等体系, 在该体系中, 层状结构的橡胶层起着骨架作用, 它连接着弹性相和大分子相结构, 形成了填料与大分子链相结合的网状结构, 正是由于该结构组

织提高了补强型氢化丁腈橡胶的力学性能<sup>[13]</sup>, 纳米炭黑粒子粒径越细, 比表面积越大, 对氢化丁腈橡胶的补强能力亦越强<sup>[14]</sup>。补强型氢化丁腈橡胶随着纳米炭黑的添加量增加, 拉伸强度逐渐增加, 当添加 50 份纳米炭黑时, 补强型氢化丁腈橡胶的拉伸强度可到 25 MPa, 如图 1 所示。

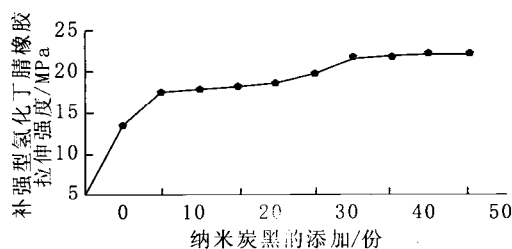


图 1 补强型氢化丁腈橡胶的拉伸强度与纳米炭黑添加量的关系

Fig. 1 Tensile strength of enhanced HNBR versus amount of nano-carbon black additive

## 2 补强型氢化丁腈橡胶的制备

### 2.1 原料

制备补强型氢化丁腈橡胶的原料与配方如表 1 所示。

表 1 制备补强型氢化丁腈橡胶的原料与配方  
Tab. 1 Raw materials and formulas  
for preparing enhanced HNBR

序号	原料名称	配方 (重量比)
1	氢化丁腈生胶(Zetpol 2 010 L)	100
2	纳米炭黑	50
3	硫化剂 DCP	2
4	氧化锌	5~6
5	交联剂 TAIC	3~5
6	增塑剂	3
7	增塑剂 (TP-95)	5
8	硬脂酸	0.5~1
9	防老剂 MB	1
10	防老剂 RD	1

2.2 制备工艺

补强型氢化丁腈橡胶制品制备工艺流程如图 2 所示。补强型氢化丁腈橡胶制品结构示意图如图 3 所示。

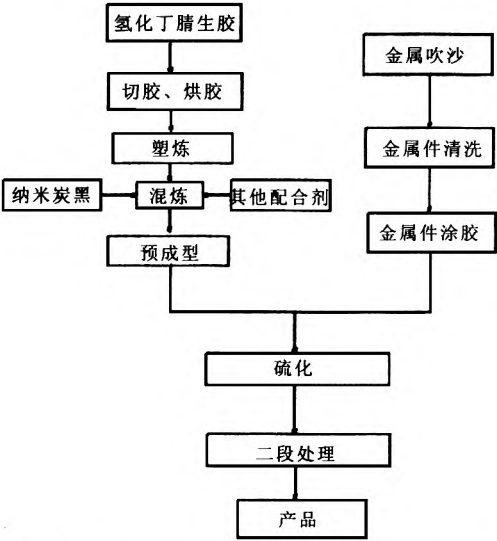


图 2 补强型氢化丁腈橡胶制品制备工艺流程图  
Fig. 2 Flow chart for preparation process  
of enhanced HNBR products

2.2.1 塑炼

塑炼工序是采用机械和化学的方法, 降低生胶分子量和粘度以提高可塑性, 并获得适当的流动性, 以满足混炼和成型进一步加工的需要。塑

炼过程是使氢化丁腈橡胶大分子断裂, 分子链由长变短而使分子量分布均匀化的过程。

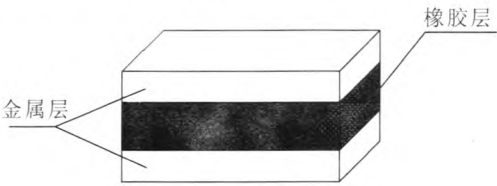


图 3 制品结构示意图  
Fig. 3 Structure diagram of HNBR product

2.2.2 混炼

混炼是用炼胶机将生胶或塑炼生胶与各种配合剂炼成混炼胶的工序, 混炼过程中配合剂在生胶中均匀分散, 粒状配合剂呈分散相, 生胶呈连续相。将氢化丁腈橡胶置于开炼机中, 先加入纳米炭黑, 每次按照 5 份添加, 待胶料自然吃粉一段时间后开始左右割刀 (防止粉料直接通过辊筒落入料盘), 以保证大部分堆积胶通过辊筒后能再次将胶料投入辊筒 (90°垂直投入) 内, 如此循环操作, 把纳米炭黑逐次加完, 其余配合剂按照表 1 所排列的顺序由上向下依次加入, 混炼至均匀。

2.2.3 硫化

硫化工艺规范: 温度 165~170 ℃, 硫化时间 10~12 min, 硫化压力 20~30 MPa, 抽真空次数 1~2 次; 二段硫化工艺规范: 温度 150 ℃, 二段硫化时间 4~6 h; 从烘箱中取出产品, 室温放置 24 h, 方可得到补强型氢化丁腈橡胶制品。

3 物理性能

氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶物理性能对比如表 2 所示。

表 2 中的  $t_{10}$  是焦烧时间, 在橡胶硫化过程中随着橡胶交联度增大, 测定的转矩亦逐渐增大,  $t_{10}$  是转矩达到 10% 时所需的时间。

表 2 中的  $t_{90}$  是正硫化时间, 即在给定的温度和压力下, 使胶料达到最佳物理性能的硫化交联反映时间。

由表 2 可见, 纳米炭黑补强型氢化丁腈橡胶 170 ℃硫化时, 焦烧时间  $t_{10}$  均在 1~2 min 之间,

表 2 氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶物理性能对比表

Tab. 2 Comparison of physical performances of HNBR and enhanced HNBR

材料	氢化丁腈橡胶	补强型氢化丁腈橡胶		
纳米炭黑:氢化丁腈橡胶混合比	0	10:100	30:100	50:100
$t_{10}/\text{min}$	0.48	1.55	1.46	1.32
$t_{90}/\text{min}$	20.04	26.40	27.42	28.19

未补强的氢化丁腈橡胶焦烧时间小于 1 min。 $t_{10}$  较小时, 操作时间较短, 橡胶容易提前硫化, 导致制品出现缺陷的概率增大; 如果焦烧时间大于 3 min, 生产效率太低, 不能满足批量化生产的需求。本文研究工作中所选用的纳米炭黑补强体系的焦烧时间为最佳工艺规范。

由表 2 可见, 纳米炭黑补强氢化丁腈 170 °C 硫化时, 正硫化时间  $t_{90}$  均在 20~30 min 之间, 未出现硫化返原现象。如果  $t_{90}$  太短, 硫化速度较快, 工艺控制难度增大; 如果  $t_{90}$  较大, 硫化速度

缓慢, 生产周期和效率较长。本文研究工作中所选用的纳米炭黑补强体系的正硫化时间为最佳工艺规范。

## 4 力学性能

氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶力学性能数据对比如表 3 所示。补强型氢化丁腈橡胶邵氏 A 硬度与纳米炭黑添加量的关系如图 4 所示, 补强型氢化丁腈橡胶压缩永久变形与纳米炭黑添加量的关系如图 5 所示。

表 3 氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶力学性能试验数据对比

Tab. 3 Comparison of mechanical property data from test of HNBR and enhanced HNBR

材料	氢化丁腈橡胶	补强型氢化丁腈橡胶				
纳米炭黑:氢化丁腈橡胶混合比	0	10:100	20:100	30:100	40:100	50:100
硬度 A(邵氏)/(°)	56	61	62	65	68	70
100%拉伸应力/MPa	1.80	2.19	2.20	2.21	2.39	2.54
拉伸强度/MPa	7.2	19.6	20	21.9	23.9	24.4
压缩永久变形(150 °C×72 h, 25%)	—	38.3	35.2	33.0	29.6	27.6
拉伸永久变形/%	8	7	6	6	4	2
扯断伸长率/%	1 204	421	398	355	336	324

由表 3 可见, 氢化丁腈橡胶的扯断强度为 7.2 MPa, 采用纳米炭黑补强氢化丁腈橡胶时, 随着纳米炭黑添加量的增大, 补强型氢化丁腈橡胶扯断强度亦逐渐增大, 当添加份数为 50 份时, 扯断强度达到 24.2 MPa, 补强效果良好。

由图 4 可见, 随着纳米炭黑添加量的增加, 补强型氢化丁腈橡胶的邵氏硬度有小幅增加。由图 5 可见, 随着纳米炭黑添加量的增大, 压缩永久变形逐渐变小, 当纳米炭黑添加量为 50 份时, 压缩永久变形降低到 27.6%, 该性能参数对要求

压缩永久变形较大的密封有利, 压缩永久变形越小, 密封可靠性越高。

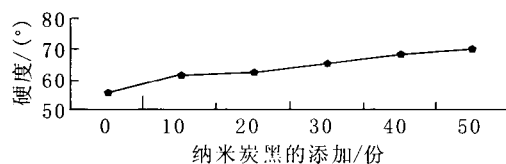


图 4 补强型氢化丁腈橡胶邵氏 A 硬度与纳米炭黑添加量的关系

Fig. 4 SHORE A of enhanced HNBR versus amount of nano-carbon black additive

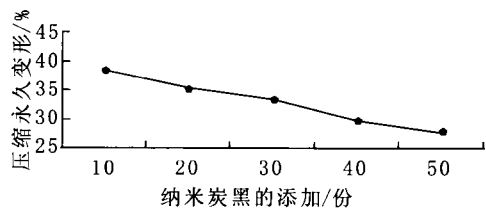


图 5 补强型氢化丁腈橡胶压缩永久变形与纳米炭黑添加量的关系

Fig. 5 Compression set of enhanced HNBR versus amount of nano-carbon black additive

5 粘接性能

氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶粘接性能数据对比如表 4 所示。

表 4 氢化丁腈橡胶与补强型氢化丁腈橡胶粘接性能数据对比

Tab. 4 Comparison of adhesive properties of HNBR and enhanced HNBR

项目	补强型氢化丁腈橡胶	氢化丁腈橡胶
粘接强度/MPa	10.2	2.5
粘接表面状况	橡胶层破坏， 无金属面露出	界面破坏

由表 4 可见，补强型氢化丁腈橡胶制品断裂方式为内聚破坏，由此表明：补强型氢化丁腈橡胶与不锈钢表面粘接良好。

6 结论

氢化丁腈橡胶添加 50 份纳米炭黑补强，可将氢化丁腈橡胶拉伸强度 7.2 MPa 提高到补强型氢化丁腈橡胶的 24.4 MPa；可将氢化丁腈橡胶的粘接强度 2.5 MPa 提高到补强型氢化丁腈橡胶的 10.2 MPa。

参考文献：

[1] 郭建维. 高性能氢化丁腈橡胶的研究与应用[J]. 化工进展, 2001, 8(1): 31-33.

[2] 刘大华, 朱君尧, 秦怀德. 合成橡胶工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.

[3] 郑长伟. 氢化丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 43-46.

[4] YANG T P, KWEI T K, PEARCE E M. Blends and interpenetrating networks of phenolic resin and polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990 (4): 7-12.

[5] 郑长伟. 日本瑞翁公司氢化丁腈橡胶的性能及应用介绍[J]. 橡胶工业, 1995 (4): 343-345.

[6] 李锦山. 氢化丁腈橡胶的制备、结构和性能[J]. 兰州: 西北师范大学, 2006.

[7] CHAUDHRY R A, HUSSEIN I A, ADMIN M B. Influence of molecular parameter sand processing conditions on degradation of hydrogenated nitrile butadiene rubbers [J]. Journal Applied Polymer Science, 2005 (9): 1432-1441.

[8] 黄安民, 王小萍, 贾德民. 氢化丁腈橡胶研究进展[J]. 绝缘材料, 2005, 38(5): 57-61.

[9] 白华栋, 文方岱, 周淑芹, 等. 高性能氢化丁腈橡胶的配方与性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(6): 360-362.

[10] 柯长颖, 韩凤兰, 李锦山. 不同助交联剂在 HNBR 中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(1): 7-9.

[11] 姚琳. 可改善氢化丁腈橡胶制品耐热性能的新型热稳定剂[J]. 世界橡胶工业, 2003, 30(2): 6-12.

[12] 高福年. 用氢化丁腈橡胶制作橡胶密封制品[J]. 弹性体, 2001, 11(4): 27-32.

[13] HASHIMOTO K, TODANIO Y. Handbook of Elastomers [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1988.

[14] 庄清平. 炭黑粒子的表面形貌及其聚集体的纳米力学属性[J]. 橡胶工业, 2006, 4(4): 216-222.

(编辑：马 杰)