

## 耐低温、耐油丁腈橡胶复合材料的制备

董超峰, 李东升, 李晓鹏, 张 轩  
(西安航天动力研究所, 西安 710100)

**摘 要:** 研究了丙烯腈含量、增塑剂种类、硫化体系以及增塑剂的用量对制备耐低温、耐油丁腈橡胶复合材料性能的影响。随着丙烯腈含量的增高, 丁腈橡胶胶料的硫化速度加快, 耐寒性下降; 对比研究葵二酸二辛酯 (DOS), 邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 以及聚醚类增塑剂 (TP-90B), 发现采用 DOS 制备得到 NBR 复合材料的脆性温度要低于其他 2 种增塑剂, 该种增塑剂制备得到的胶料耐低温性要优于其他 2 种增塑剂; 通过研究硫黄硫化体系、过氧化物硫化体系以及复合硫化体系 3 种硫化体系, 发现复合硫化体系制备得到复合材料的脆性温度要比其他 2 种硫化体系制备得到的复合材料低, 采用该种硫化体系制备得到的复合材料的耐低温性也更好。另外, 随着增塑剂用量的增加, 复合材料的脆性温度变得越低, 耐低温性越好。

**关键词:** 丁腈橡胶; 耐低温性能; 耐油性能; 增塑剂

**中图分类号:** V255-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2016) 04-0084-06

## Preparation of low-temperature resistant and oil resistant nitrile-butadiene rubber composite material

DONG Chaofeng, LI Dongsheng, LI Xiaopeng, ZHANG Xuan  
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** The effects of the content of acrylonitrile, kinds of plasticizer, vulcanization system and dosage of plasticizer on properties of nitrile-butadiene rubber composite materials are studied in this paper. The results show that, along with the content increase of acrylonitrile, the curing speed of composite materials increases and low-temperature resistant property decreases; the low temperature resistant property of DOS is better than other two plasticizers (TP-90B and DOP); the brittleness temperature of the composite material prepared by recombination vulcanize system is lower than that prepared by sulfur vulcanize system; along with the dosage increase of plasticizer, the brittleness temperature of the composite material become lower, and its low-temperature resistant property becomes much better. When the dosage of DOS is 15 phr, the dosage of DOS extracted by solvent and the inspiratory oil absorbed by the solvent swelling can reach dynamic equilibrium, and the oil resistant property of the composite material prepared with this dosage is optimum.

**Keywords:** nitrile butadiene rubber; low-temperature resistant property; oil resistant; plasticizer

收稿日期: 2016-02-18; 修回日期: 2016-06-23

作者简介: 董超峰 (1987—), 男, 助理工程师, 研究领域为特种橡塑密封设计

## 0 引言

特种橡胶密封制品通常需要满足比较苛刻的环境要求, 有些制品需要满足耐低温以及耐油的需求。在航天航空领域, 对橡胶制品提出了更高的要求, 如要求橡胶制品具有超低温油性环境下保持弹性和密封性能, 耐高低温循环冲击等<sup>[1]</sup>。由于氟橡胶的低温性能较差, 氟硅橡胶的承压能力较差。因此丁腈橡胶 (NBR) 通常被选作能够具有耐低温以及耐油的材料。

通常采用丁腈橡胶与其它橡胶并用以及对橡胶大分子链进行改性等方法来制备耐低温丁腈橡胶复合材料。然而, 采用橡胶并用方法制备得到复合材料耐油效果一般, 而大分子链改性的成本较高<sup>[2-3]</sup>。通过优化配方, 成功制备得到一种耐油以及耐低温 (脆性温度超过 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 的复合材料, 制备方法简单, 工艺成本也不高, 具有很好的实用价值。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NBR1846F 和 NBR2870, 丙烯腈质量分数分别为 18% 和 28%, 德国朗盛 (化学) 公司出品; N330, N550 和 N774, 美国卡博特化工有限公司出品; 邻苯二甲酸二丁酯 (DOP) 和癸二酸二丁酯 (DOS), 中国国药集团化学试剂有限公司出品; 其余助剂均为市售。

### 1.2 基本配方

NBR 100 份; N330 变量; N550 20 份; N774 20 份; 氧化锌 5 份; 硬脂酸 1 份; 防老剂 RD 1 份; 硫黄 (S) 0.5 份; 硫化促进剂 3 份; 增塑剂 变量; DCP 1 份。

### 1.3 主要设备和仪器

6 寸两辊开炼机, 无锡江南橡胶机械厂出品; M2000A 型橡胶无转子硫化仪, 高铁检测仪器有限公司出品; 100 t 真空平板硫化机, 台湾磐石油压工业股份有限公司产品; XCY 型低温脆性测试仪, 天津市建议试验机有限责任公司产品; LX-A 型邵 A 硬度计, 上海市轻工业局标准计量管理所实验工厂产品; 老化箱, 成都天宇试验设

备有限公司产品; INSTRON 3367 万能试验机, 美国英斯特朗公司产品。

### 1.4 试样制备

在开炼机上先将 NBR 薄通 3 次, 包辊后依次加入硫黄、炭黑、增塑剂、活性剂、促进剂和 DCP, 吃料均匀后, 左右割刀 3 次, 薄通打三角包 6 次, 排气下片。

混炼胶停放一段时间后采用无转子硫化仪测定 T90, 试片在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为  $170\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times\text{T90}$ 。

### 1.5 测试分析

1) 硫化特性: 采用无转子硫化仪按 ASTM D 2084-2007 《用振荡盘式硫化计测定橡胶硫化特性的试验方法》进行测试, 测试温度为  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 转子转动角度为  $\pm 1^{\circ}$ , 频率为 1.67 Hz。

2) 拉伸性能: 按 GB/T 528-2009 《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试, 拉伸速率为  $500\text{ mm}/\text{min}$ , 测试温度为  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

3) 压缩永久变形: 按 GB/T 7759-1996 《硫化橡胶、热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试, 试验条件为:  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 70\text{ h}$ , 压缩率为 25%。

4) 耐油性: 采用 85W/90 齿轮油浸泡的方法, 试验条件为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 70\text{ h}$ 。

5) 耐低温性能: 按 GB/T1682-1994 《硫化橡胶低温脆性的测定 单试样法》进行测试, 其中冷却介质为工业酒精, 测试起始温度  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯腈 (ACN) 含量对 NBR 复合材料性能的影响

采用 2 种不同丙烯腈含量的 NBR 生胶进行对比实验, 以确定主体生胶, 不同牌号 NBR 的基本参数和性能对比如表 1 所示。从表 1 中可以发现, NBR 1846F 的 ACN 含量要低于 NBR 2870F。不同 ACN 含量对 NBR 复合材料的硫化特性参数以及基本物理机械性能的影响如表 2 和图 1 所示。

表1 不同丙烯腈含量 NBR 生胶的基本性能  
Tab. 1 Basic properties of NBR rubber with different acrylonitrile contents

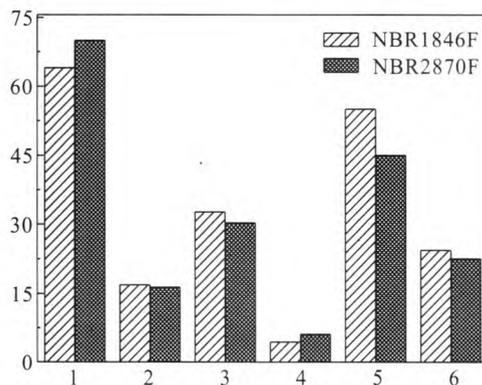
| 材料                       | NBR1846F | NBR2870F |
|--------------------------|----------|----------|
| ACN 含量/%                 | 18       | 28       |
| 门尼粘度                     | 45       | 70       |
| 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.93     | 0.96     |

表2 不同丙烯腈含量对硫化特性的影响  
Tab. 2 Influence of different acrylonitrile contents on curing property

| 材料       | ML/dNm | MH/dNm | T <sub>91</sub> /s | T <sub>90</sub> /s |
|----------|--------|--------|--------------------|--------------------|
| NBR1846F | 1.51   | 20.19  | 208                | 513                |
| NBR2870F | 2.11   | 22.73  | 166                | 432                |

从表2可以看出,随着ACN含量的升高,NBR复合材料的焦烧时间以及正硫化时间都在减少。这是由于ACN的含量越高,大分子主链上的活泼氢的数目增多,能够参与交联反应的双键的含量增大,使得NBR2870F复合材料的硫化速度要比NBR1846F的硫化速度快<sup>[4]</sup>。此外,从图1中可以发现,除了邵A硬度以及脆性温度这两个性能上有较大差别外,其余的各项性能的差别都比较小。然而,邵A硬度以及脆性温度都与NBR橡胶大分子链的主链结构有关,由于丙烯腈含量的增多,分子间的相互作用力增大,链段的运动能力下降,分子链的运动性下降,从而使橡胶的柔顺性,耐寒性都会降低。由于NBR 2870F的丙烯腈含量较高,分子间的作用力要比NBR 1846F大,宏观表现为复合材料的硬度较高,与此同时,NBR 1846F分子间的作用力较小,链段比较容易运动,分子链的柔顺性较好,即使在较低温度下链段都能够保持良好的运动性,NBR 1846F复合材料的耐寒性要比NBR 2870F优异,宏观

表现为NBR 1846F复合材料的低温脆性(-55℃)较NBR2870F的低温脆性(-45℃)低。因此,NBR 1846F被选为复合材料的主体材料。



1-邵A硬度; 2-拉断强度/MPa; 3-拉断伸长率(经数据处理); 4-永久变形/%; 5-低温脆性温度(绝对值); 6-压缩永久变形(100℃\*70h\*25%, B型样)

图1 不同丙烯腈含量对NBR复合材料物理机械性能的影响

Fig. 1 Influence of different acrylonitrile contents on physical and mechanical properties of NBR composite material

## 2.2 增塑剂种类对NBR复合材料性能的影响

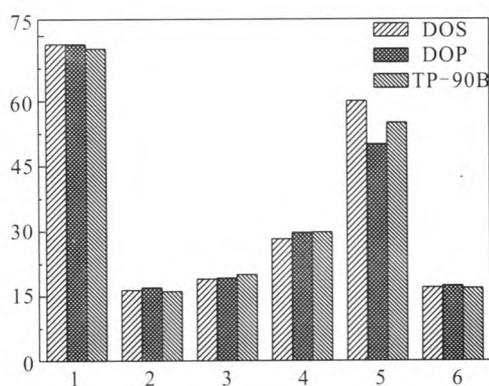
为了进一步制备耐低温效果更好的NBR复合材料,采用癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)以及聚醚类的TP-90B这3种不同种类的增塑剂进行了实验。不同增塑剂种类对胶料硫化特性参数的影响如表3所示。3种不同种类增塑剂对胶料焦烧时间以及正硫化时间几乎无影响,但是填充不同增塑剂后胶料的最低扭矩有着较大的差别,填充DOP胶料的最低扭矩最高,DOS次之,TP-90B最低。填充TP-90B胶料的流动性最好,有利于橡胶制品成型加工。TP-90B为聚醚类增塑剂,分子结构与橡胶大分子比较接近,与橡胶大分子链相互作用较强<sup>[5-6]</sup>,能够较好的起到润滑作用,大分子的链段较容易运动,所以填充TP-90B胶料的最低扭矩较低。不同增塑剂种类对硫化胶物理机械性能的影响如图2所示,不同增塑剂对胶料的拉断强度、拉断伸长率、撕裂强度以及压缩永久变形的影响较小,然而不同增塑剂种类对胶料的低温性能的影响

响比较明显, 填充 DOP 胶料的脆性温度 ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 最高, 填充 DOS 胶料的脆性温度 ( $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 最低。增塑剂对橡胶耐寒性的影响与其分子结构和相对分子质量关系密切, 相较之下, 所含环状结构或支链越少时, 增塑剂耐寒性越好<sup>[7]</sup>。由于 DOP 中含有苯环, 故其耐寒性最差。而 TP-90B 与 DOS 相比, DOS 的相对分子质量要比 TP-90B 高, 其烷烃直链长度要远远高于 TP-90B, DOS 的耐寒性要更好。因此, 填充 DOS 胶料的脆性温度要更低。因此将 DOS 选作为制备耐低温丁腈橡胶复合材料的增塑剂。

表 3 不同增塑剂种类对硫化特性的影响

Tab. 3 Influence of different plasticizers on curing property

| 增塑剂    | ML/dNm | MH/dNm | $T_{90}/\text{s}$ | $T_{50}/\text{s}$ |
|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| DOS    | 2.16   | 30.89  | 53                | 516               |
| DOP    | 2.21   | 29.91  | 51                | 517               |
| TP-90B | 1.85   | 28.26  | 152               | 508               |



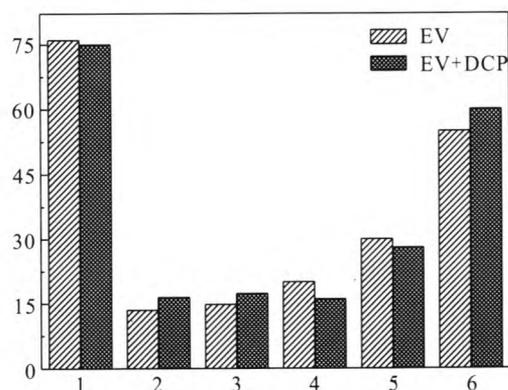
1-邵 A 硬度; 2-拉断强度/MPa; 3-拉断伸长率 (经数据处理); 4-撕裂强度 (N/mm); 5-低温脆性温度 (绝对值); 6-压缩永久变形 (100 °C\*70 h\*25%, B 型样)

图 2 不同增塑剂种类对 NBR 复合材料物理机械性能的影响

Fig. 2 Influence of different plasticizers on physical and mechanical properties of NBR composite material

### 2.3 硫化体系对 NBR 复合材料性能的影响

在确定选用增塑剂 (DOS) 的基础上, 进一步研究了硫化体系对胶料低温性能的影响, 对比了有效硫磺硫化体系 (EV) 以及复合硫化体系 (在 EV 的基础上并用 DCP) 对 NBR 复合材料性能的影响。将着重分析硫化体系对胶料物理机械性能的影响。硫化体系对胶料物理机械性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以发现, 除了撕裂强度以外, 采用复合硫化体系的胶料的整体性能都要优于采用硫磺硫化的。特别是脆性温度, 采用硫磺硫化的胶料脆性温度要比采用复合硫化体系胶料的脆性温度要高  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 硫磺硫化胶料的耐低温型要劣于复合硫化体系硫化的胶料。造成这一现象的原因是由于测定低温脆性温度是采用冲击试验的方法, 除了跟胶料本身的低温弹性有关系之外, 还与胶料的本身的强度有关。众所周知, 采用复合硫化体系最终形成的交联键为 C-C 键和 C-S<sub>x</sub>-C 键, 而硫磺硫化体系只有 C-S<sub>x</sub>-C 键。C-C 键的键能要远远高于 C-S<sub>x</sub>-C 键, 破坏所需要的能量要更高。而当外界的能量一样的情形下, 只有温度越低, 橡胶材料越脆, 才能越容易被破坏。因此, 复合硫化体系所制备的胶料的脆性温度才更低。因此, 将复合硫化体系选为制备复合材料的硫化体系。



1-邵 A 硬度; 2-拉断强度/MPa; 3-拉断伸长率 (经数据处理); 4-永久变形 (经数据处理); 5-撕裂强度 (N/mm); 6-低温脆性温度 (绝对值);

图 3 不同硫化体系对 NBR 复合材料物理机械性能的影响

Fig. 3 Influence of different curing system on physical and mechanical properties of NBR composite material

## 2.4 增塑剂用量对 NBR 复合材料性能的影响

为了研究增塑剂用量对复合材料性能的影响,研究了填充不同份数的增塑剂胶料性能的变化。通过上述实验在确定生胶主体、增塑剂种类以及硫化体系的基础上,改变了增塑剂在胶料中的填充份数,分别选取 5 份、10 份、15 份、20 份以及 25 份 5 个实验点。不同增塑剂用量对胶料性能的影响如表 4 所示。随着增塑剂用量增加,橡胶的硬度以及拉伸强度都在降低,而伸长率以及压缩永久变形均增大。特别是随着增塑剂用量的增多,复合材料的脆性温度降低。这可以由增塑机理来解释,由于增塑剂的加入导致高分子链间相互作用的减弱,从而达到增塑的效果。按其作用机理可分为 3 种作用方式,非极性增塑剂溶于非极性高聚物的增塑作用是由于增塑剂介于大分子之间,增大分

子间距离,削弱其间的作用力,也称之为隔离作用。屏蔽作用是指增塑剂的非极性部分隔离聚合物的极性基不发生相互作用。而极性增塑剂的极性基团能与聚合物的极性基团发生耦合,破坏原来聚合物分子间的极性联结,称之为耦合作用<sup>[8]</sup>。越多的增塑剂的加入,起到的增塑效果越好,链段越容易运动,冻结链段所需的温度也更低,因此随着增塑剂用量的增加,复合材料的耐低温性也越好。除此之外,还对复合材料的耐油性进行了考察,从表 4 中可以发现,随着增塑剂用量的增加,体积和重量变化率逐渐减小,这是由于橡胶材料在介质中不可避免的会发生溶胀,同时 DOS 会被介质抽出,从实验结果中可以看出,当添加 15 份的增塑剂时,两者达到动态平衡,表现为抽出油量和溶胀吸油量相等,综合表现出良好的耐油性。

表 4 不同增塑剂种类对硫化特性的影响

Tab. 4 Influence of different dosage of plasticizer on curing property

| 增塑剂用量                  | 5     | 10    | 15    | 20     | 25     |
|------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 硬度                     | 71    | 69    | 67    | 66     | 62     |
| 拉断强度                   | 16.9  | 14.1  | 13.9  | 13.0   | 12.0   |
| 伸长率/%                  | 219   | 203   | 194   | 206    | 248    |
| 永久变形/%                 | 3.2   | 2.4   | 2.0   | 2.4    | 2.4    |
| 脆性温度                   | -60 好 | -55 好 | -60 好 | -65 好  | -65 好  |
| 齿轮油老化后的物性参数 (100*70 h) |       |       |       |        |        |
| 硬度                     | 65    | 64    | 62    | 63     | 58     |
| 拉断强度                   | 13.2  | 15.5  | 14.0  | 13.4   | 12.6   |
| 伸长率/%                  | 181   | 217   | 229   | 207    | 253    |
| 永久变形/%                 | 2.0   | 2.4   | 2.4   | 1.6    | 2.4    |
| 压变 (100 °C*70 h)       | 14.1  | 13.9  | 14.3  | 15.0   | 17.5   |
| 重量变化率/%                | 5.203 | 3.102 | 0.692 | -1.786 | -3.286 |
| 体积变化率/%                | 6.951 | 4.398 | 1.539 | -1.468 | -3.257 |

### 3 结论

1) 橡胶材料中丙烯腈的含量越低, 复合材料的耐低温性越好。

2) 采用 DOS 制备得到的复合材料的耐低温性要优于填充 DOP 以及 TP-90B 复合材料。

3) 复合硫化体系制备得到的复合材料的耐低温性要优于采用硫磺硫化制备得到的复合材料。

4) 随着增塑剂用量的增加, 复合材料的耐低温性变得越来越好, 但拉伸强度以及压缩永久变形变得越来越差。

#### 参考文献:

[1] 刘莉, 李荣勋等. 低温耐油橡胶的研究进展 [J]. 弹性体,

2008, 18 (2): 69-74.

[2] 陈翔, 肖凤亮, 杨晨. 反式聚辛烯橡胶/丁腈橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (3): 330-334.

[3] 董添, 冷传东, 李桂娟, 等. 丁腈橡胶 / 顺丁橡胶 - 接枝马来酸酐共混物的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 165-170.

[4] 张传贤. 合成橡胶技术丛书[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.

[5] 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册(第三分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.

[6] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州: 华南工学院出版, 1982.

[7] 陈立军, 陈丽琼, 张欣宇, 等. 耐寒增塑剂的应用和发展 [J]. 塑料科技, 2007, 4(35): 76-79.

[8] 吕世光. 塑料橡胶助剂手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995.

(编辑: 马 杰)

(上接第 61 页)

[3] 李健. 产品设计的 BOTTOM-UP 和 TOP-DOWN 设计方法研究[J]. 机械工程师, 2013(12):47-48.

[4] 崔琼瑶, 齐从谦. 基于参数化技术的自顶向下设计及其应用[J]. 同济大学学报, 2002, 30(9):1087-1090.

[5] 张书亭. 自顶向下协同产品设计框架和方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

[6] 柯常忠, 谢少波. 基于参数化技术的自顶向下设计[J]. 中国制造业信息化, 2007, 36(3): 50-53.

[7] 毛君, 陈洪月, 谢苗. 基于 Pro/E 的自顶向下的产品参数化设计[J]. 机械研究与应用, 2007, 20(4):102-103.

[8] 甘屹, 齐从谦. 基于顶层基本骨架装配模型的产品并行设计[J]. 机械设计, 2006, 23(5): 5-7.

[9] 程奇峰, 马胜利, 向路, 等. 液体火箭发动机协同设计开发环境研究[J]. 火箭推进, 2003, 29(2): 17-23.

CHENG Qifeng, MA Shengli, XIANG Lu, et al. Study on the development environment for collaborative design of liquid rocket engine[J]. Journal of rocket propulsion, 2003, 29(2): 17-23.

[10] 李亚杰, 何阳. 三维工艺与 MES 在航天发动机数字化制造中的应用研究[J]. 火箭推进, 2015, 41(2): 90-97.

LI Yajie, HE Yang. Application of 3D process and MES in digitalization manufacture of space engine [J]. Journal of rocket propulsion, 2015, 41(2): 90-97.

(编辑: 王建喜)