

# 热空气老化对丁腈橡胶交联密度的影响

柳 荣<sup>1</sup> 王 爽<sup>2</sup> 尹文华<sup>2\*</sup> 熊国鸿<sup>3</sup> 季启政<sup>3</sup>

(1.中国商飞上海飞机设计研究院,上海 201210;2.广州合成材料研究院有限公司,广州 510665;  
3.北京东方计量测试研究所,北京 100086)

**摘 要** 对丁腈橡胶(NBR)进行热空气老化,通过溶胀法和核磁法(NMR)测试老化后样品的交联密度,结果发现 NBR 硫化胶核磁法交联密度随着老化时间的增加而增大;溶胀法交联密度随着老化时间的增加先减小后增大。此外,NBR 硫化胶核磁法交联密度随着老化温度的增加而增大;溶胀法交联密度随着老化温度的增加先减小后增大。最后研究了 NBR 硫化胶力学性能与交联密度间的关系,结果发现 NBR 硫化胶的 100%定伸应力随核磁法交联密度的增大而增大;拉伸强度随核磁法交联密度的增大先增大后降低;断裂伸长率随核磁法交联密度的增大而降低。

**关键词** 丁腈橡胶,热空气老化,溶胀,核磁共振,交联密度

## Influence of hot air aging on the crosslink density of NBR

Liu Rong<sup>1</sup> Wang Shuang<sup>2</sup> Yin Wenhua<sup>2</sup> Xiong Guohong<sup>3</sup> Ji Qizheng<sup>3</sup>

(1.COMAC Shanghai Aircraft Design and Research Institute,Shanghai 201210;  
2.Guangzhou Research Institute of Synthetic Materials Co.,Ltd.,Guangzhou 510665;  
3.Beijing Orient Institute of Measurement and Test,Beijing 100086)

**Abstract** The hot air aging test of nitrile rubber (NBR) was carried out.Then the crosslink density of the aged samples was tested by swelling and nuclear magnetic resonance (NMR).It was found that the crosslink density measured by NMR of NBR vulcanizate increased with the increase of aging time.The crosslink density measured by swelling decreased first and then increased with the increasing aging time.Besides,the crosslink density measured by NMR of NBR vulcanizate increased with the raise of aging temperature,the crosslink density measured by swelling decreased first and then increased with the raise of aging temperature.Finally,the relationship between the mechanical properties of NBR vulcanizate and the crosslink density was studied.It was found that the 100% fixed extension stress of NBR vulcanizate escalated with the increase of crosslink density of NMR method.The tensile strength increased first and then decreased with the raise of crosslink density measured by NMR,the elongation at break reduced as the crosslink density measured by NMR increased.

**Key words** NBR,hot air aging,swelling,NMR,crosslink density

橡胶材料在热氧条件下会发生老化反应,在老化过程中,橡胶材料内部会产生交联或断裂等化学反应,这些化学变化对材料的交联密度和力学性能有很大影响。交联密度可以很好地表征橡胶材料内部的交联结构,包括化学交联和物理交联<sup>[1-2]</sup>。

交联密度微观上与硫化胶内部分子网络模型密切相关,如图 1<sup>[3-5]</sup>所示,(a)表示交联链段,由于两端均受到约束,其运动性很差;(b)表示悬垂链段,只有一端链段受到了约束,因此运动性比交联链段好;(c)表示自由链段和溶剂小分子,运动能力很好。硫化胶的交联密度一般是其物理交联和化学交联的

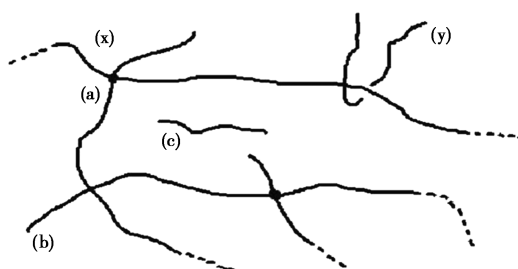


图 1 高分子网络模型图

[(a)交联链;(b)悬垂链;(c)自由链(溶剂小分子);  
(x)化学交联;(y)物理交联(缠结)]

总体贡献。此外,交联密度在宏观上与橡胶材料的

**基金项目:**2017 年广州合成材料研究院研究开发基金(KJ06201713113);北京东方计量测试研究所刘尚合院士专家工作站静电研究基金(BO-IMTSLSHJD20161007)

**作者简介:**柳荣(1975-),女,硕士,主要研究方向为航空密封材料设计。

**联系人:**尹文华,男,博士,高级工程师,主要从事高分子材料老化、寿命试验方法和机理研究。

硬度、定伸应力、拉伸强度和断裂伸长率等力学性能也有着密切关系。本研究通过核磁法和溶胀法两种交联密度测试方法考察了热空气老化对丁腈橡胶(NBR)硫化胶交联密度的影响。此外,进一步研究了在热空气老化过程中,交联密度与 100%定伸应力、拉伸强度和断裂伸长率之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

丁腈橡胶(NBR);环己酮,分析纯国产试剂。

电子天平(ME104E型),瑞士梅特勒-托利多公司;高温试验箱(PHH101型),广州爱思佩克环境仪器有限公司;核磁共振交联密度成像分析仪(VTMR20-010V-1型),苏州纽迈分析仪器股份有限公司;电子拉力机(AG-IC 20KN型),岛津国际贸易(上海)有限公司。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 热空气老化

将 NBR 裁切成 I 型的哑铃型试样,选择 90℃、80℃、70℃ 进行长期热空气老化试验。然后选取老化温度为 80℃,老化时间为 0h、245h、618h、894h、1007.5h、1203.5h 和 1774.5h 以及老化时间为 1007.5h,不同老化温度的样品进行交联密度测试。

#### 1.2.2 溶胀法测试交联密度

(1)将称量瓶烘干并称取其质量,记为  $m_0$ ,精确至 0.1mg。

(2)称取溶胀前样品质量(40~50mg,两个平行样),并记录质量为  $m_1$ 。

(3)将上述已知质量的试样放入广口磨砂玻璃瓶中,倒入 50mL 环己酮,轻摇,使试样完全浸没于溶剂中,盖紧瓶盖,置于标准环境下,放置 120h,使其充分达到溶胀平衡。

(4)用镊子从广口玻璃瓶中夹取溶胀试样放入洁净干燥的滤纸,迅速合拢滤纸并轻轻擦去表面的溶剂后,立刻用镊子将样品转入已烘至恒重的质量为  $m_0$  的称量瓶中并马上盖紧瓶盖,在 30s 内称量,称量瓶加溶胀试样的总质量记为  $m_2$ 。

#### (5)交联密度计算

表观交联密度的计算公式<sup>[6]</sup>如式(1)所示。

$$V_r = \frac{1}{1 + \left( \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} - 1 \right) \frac{\rho_s}{\rho_r}} \quad (1)$$

式中, $\rho_s$  为环己酮的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\alpha$  为硫化胶中生胶的质量分数, %;  $\rho_r$  为生胶的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 1.2.3 核磁法测试交联密度

交联密度测试采用核磁共振交联密度成像分析

仪,探头线圈直径 10mm, 90° 和 180° 脉宽分别为 2.52 $\mu\text{s}$  和 5.12 $\mu\text{s}$ ,重复采样的间隔时间和累加采样次数分别为 1.5s 和 16 次,实验温度为 90℃。

#### 1.2.4 拉伸性能

按照标准 GB/T 528—2009 进行拉伸性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热空气老化对交联密度的影响

在 80℃ 下,考察老化时间对核磁法及溶胀法所测 NBR 交联密度的影响,结果见图 2。由图 2(a)可知,核磁法测试的交联密度随着老化时间的增加而增大。由图 2(b)可知,溶胀法测试的交联密度随着老化时间的增加先减小后增大。

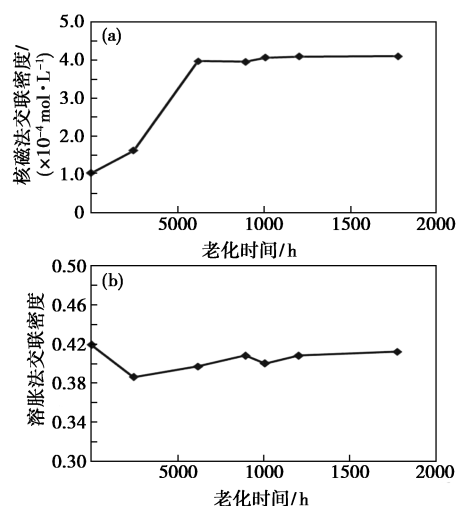


图 2 在 80℃ 下,老化时间对核磁法(a)及溶胀法(b)所测 NBR 交联密度的影响

两种测试方法获得结果的不同是由于其测试原理造成的。核磁共振法主要是通过硫化胶中分子链段的运动来研究其交联密度,包括化学交联和物理缠结,是化学交联密度和物理交联密度的总和。而溶胀法测试橡胶的交联密度主要是通过溶胀前后样品的质量变化来衡量其溶胀程度,进一步计算其交联密度。一方面,在硫化胶的溶胀过程中,溶剂分子进入交联网络后会导致部分物理缠结解开,因此其测量结果是硫化胶化学交联和部分物理缠结密度的和<sup>[7]</sup>;另一方面,溶胀过程中,硫化胶中的添加助剂等小分子会被溶剂溶出,导致其质量减小,也会使测试结果偏小。根据两种测试结果可知,在老化过程中,NBR 硫化胶内部主要产生了化学交联。

老化时间为 1007.5h 时,考察老化温度对核磁法及溶胀法所测 NBR 交联密度的影响,结果见图 3。由图可知,核磁法交联密度随着老化温度的增加而增大。溶胀法交联密度随着老化温度的增加

先减小后增大。根据两种测试结果可知,随着老化温度的增加,NBR 硫化胶内部主要产生了化学交联。

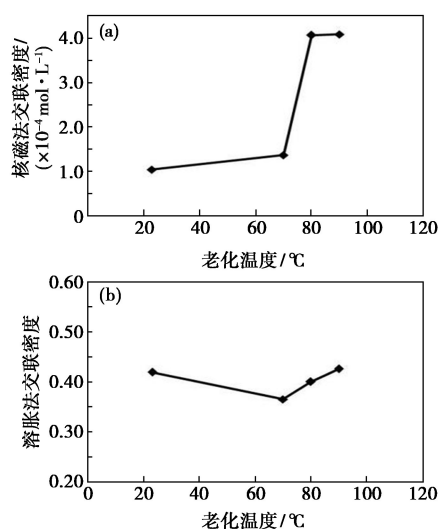


图3 老化时间为1007.5h时,老化温度对核磁法(a)及溶胀法(b)所测NBR交联密度的影响

## 2.2 交联密度与力学性能间的关系

在 $80^{\circ}\text{C}$ 下,NBR 硫化胶100%定伸应力、拉伸强度和断裂伸长率随核磁法交联密度的变化曲线见图4。由图可知,随着核磁法交联密度的增加,NBR 硫化胶的100%定伸应力逐渐增加。这主要因为定伸应力是表征硫化胶刚度的指标,体现了其产生形

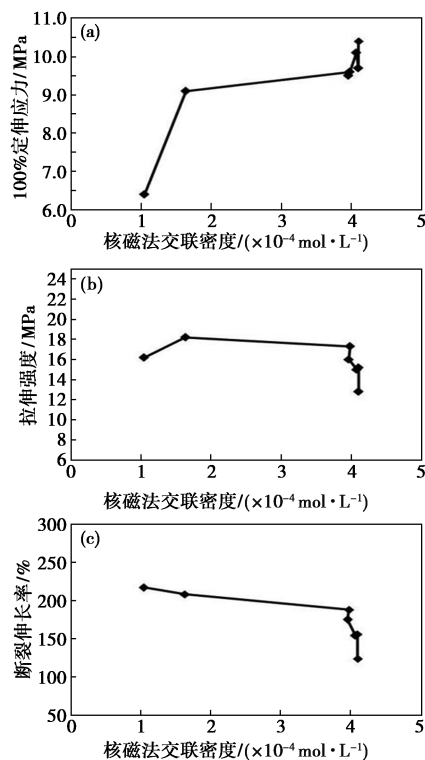


图4 在 $80^{\circ}\text{C}$ 下,NBR 硫化胶100%定伸应力(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)随核磁法交联密度的变化曲线图

变需要的力,交联密度增加,限制了分子链的运动,使得硫化胶的100%定伸应力增加。而NBR 硫化胶的拉伸强度随核磁法交联密度的增加先升高后降低。当交联密度在一定范围内时,外界施加的应力均匀分散在硫化胶网链上,硫化胶的拉伸强度随交联密度的增加而增加;当交联密度达到临界值后,过高的交联密度使得硫化胶内部的交联网链太过密集,网链的均匀性变差,易产生应力集中点,易发生断裂,硫化胶的拉伸强度随之降低<sup>[8-9]</sup>。另外,NBR 硫化胶的断裂伸长率随着核磁法交联密度的增加而逐渐降低。这是由于交联密度增大使得分子链的运动受到了限制,导致硫化胶的断裂伸长率降低。

## 3 结语

(1)在老化温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 时,NBR 硫化胶核磁法交联密度随着老化时间的增加而增大;溶胀法交联密度随着老化时间的增加先减小后增大。

(2)在老化时间为1007.5h时,NBR 硫化胶核磁法交联密度随着老化温度的增加而增大;溶胀法交联密度随着老化温度的增加先减小后增大。

(3)在老化温度为 $80^{\circ}\text{C}$ 时,NBR 硫化胶的100%定伸应力随核磁法交联密度的增大而增大;拉伸强度随核磁法交联密度的增大先增大后降低;断裂伸长率随核磁法交联密度的增大而降低。

## 参考文献

- [1] 梁纪宇,冯纳.交联密度对BIIR 硫化胶阻尼和机械性能的影响[J].中国皮革,2014,43(8):133-135.
- [2] 童彬.聚合物交联密度定性和定量表征的讨论[J].高分子通报,2015(12):112-115.
- [3] Heuert U,Knörger M,Menge H,et al.New aspects of transversal  $^1\text{H}$ -NMR relaxation in natural rubber vulcanization[J].Polym Bull,1996,37(4):489-496.
- [4] Simon G,Birnstiel A,Schimmel K H.Network characterization of end-linked poly(dimethyl siloxane) by  $^1\text{H}$ -NMR spin-spin relaxation[J].Polym Bull,1989,21(2):235-241.
- [5] 高鹏飞,褚琳琳,杨翼,等.三种测量橡胶交联密度的核磁共振方法比较[J].波谱学杂志,2017,34(4):19-31.
- [6] 特雷劳尔 RGL.橡胶弹性物理学[M].王梦蛟译.北京:化学工业出版社,1982,117-119.
- [7] 高鹏飞.硫化天然橡胶交联密度与溶胀过程的核磁研究[D].上海:华东师范大学,2018.
- [8] 董慧民,李敏婷,刘晓丹,等.交联密度对氢化丁腈橡胶热性能的影响[J].特种橡胶制品,2010,31(5):19-21.
- [9] 张作鑫,于祥,邓涛.老化时间对EPDM/FKM 共混胶交联密度和力学性能的影响[J].特种橡胶制品,2018,39(1):15-18.

收稿日期:2019-05-13

修稿日期:2019-05-23