

WCB/HNBR/NBR 耐热密封复合材料的 制备与性能研究

张兆红 李培培 邢立华 袁霄宇

(徐州工业职业技术学院, 徐州 221140)

摘 要 通过直接共混法制备了白炭黑/氢化丁腈橡胶/丁腈橡胶(WCB/HNBR/NBR)耐热密封复合材料,研究了不同 HNBR/NBR 共混比、不同硫化体系对复合材料力学性能、压缩永久变形、耐油性能、耐热性能的影响。结果表明,当 WCB/HNBR/NBR 为 30/25/75,在过氧化物/硫磺的共硫化体系下,复合材料综合性能最好,硬度、拉伸强度、压缩永久变形、150℃热空气老化后拉伸强度、浸油后体积变化率分别为 58(邵 A)、20.97MPa、12%、6.92MPa、11%;随着 HNBR 用量的增加,复合材料的耐热性能提高,而耐油性和压缩永久变形变化不大;在过氧化物/硫磺的共硫化体系下,复合材料的耐热性、耐油性、压缩永久变形、力学性能都较优异。

关键词 白炭黑,氢化丁腈橡胶,丁腈橡胶,耐热密封复合材料

Preparation and property of WCB/HNBR/NBR heat-resisting sealing composite

Zhang Zhaohong Li Peipei Xing Lihua Yuan Xiaoyu

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140)

Abstract The heat-resisting sealing composites of white carbon black(WCB)/hydrogenated nitrile rubber(HNBR)/nitrile rubber(NBR) was prepared by mechanical blending method, and effects of different HNBR/NBR blend ratio, different curing systems on the mechanical properties, compression set, oil resistance, heat resistance(150℃)of the composites were studied. The results showed that, when the WCB/HNBR/NBR blend rate was 30/25/75, curing system was peroxide/sulfur, the properties of composites were the best. Its hardness, tensile strength, compression set, tensile strength after hot air aging test, and volume change rate after immersion oil were 58(share A), 20.97MPa, 12%, 6.92MPa, 11% respectively. As the increase of the amount of HNBR, the heat resistance was improved, and the oil resistance and compression set had a little chang. The heat resistance, oil resistance, compression permanent set and mechanical properties of the composites by cocuring system of peroxide/sulfur were excellent.

Key words white carbon black, hydrogenated nitrile rubber, nitrile rubber, heat-resistant sealing composite material

橡胶密封圈具有结构简单、密封可靠、成本低的特点,故其应用非常广泛。随着现代化技术的发展,各种机械设备、车辆的运转速度越来越高,密封件的工作环境、工作条件也越来越苛刻^[1-2]。因此,研究苛刻条件下使用的高性能密封圈胶料是目前一大热点。

丁腈橡胶(NBR)作为一种典型的耐油橡胶,在密封领域的应用已经相当成熟,但 NBR 密封件的耐热老化性能差,高温下使用寿命会降低^[3-4]。氢化

丁腈橡胶(HNBR)是一种 NBR 部分或完全氢化而得的橡胶,其分子链上的双键较少,改善了耐臭氧性能和耐热老化性能,可在 150℃下长期使用^[5-7],可制作耐高温、耐介质的密封制品^[8-9]。HNBR 因在合成过程中工艺复杂、耗费溶剂较多,因而价格非常昂贵。

本实验研究了白炭黑(WCB)/HNBR/NBR 耐热密封复合材料中不同 HNBR/NBR 的共混比对复合材料性能影响,并对比了不同硫化体系对复合材

料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

NBR(N41,ACN 质量分数为 28%~30%),中国石油兰州石化公司;HNBR(牌号 3446,丙烯腈质量分数为 34%),朗盛化学中国有限公司;促进剂 TT,中国石化南京化工厂;促进剂 DM,中国石化南京化工厂;沉淀法白炭黑(WCB),山东国海化工有限公司;过氧化二异丙苯(DCP)、氧化锌、硬脂酸、促进剂 TMTD、防老剂 RD、防老剂 MB、丙三醇、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等原料均为市售品。

1.2 仪器与设备

开炼机(X(S)K-160 型),无锡市第一橡塑机械有限公司;平板硫化机(QLB-50D/Q 型),无锡市第一橡塑机械有限公司;无转子硫化仪(GT-M2000-A 型),高铁科技股份有限公司;门尼粘度仪(GT-7080S2 型),高铁科技股份有限公司;拉力试验机(JDL-2500 型),江都市真威试验机械有限公司;老化试验箱(401B 型),上海实验仪器总厂。

1.3 基本配方

HNBR/NBR,100 份(质量份,下同);氧化锌,5 份;硬脂酸,2 份;促进剂 DM,1 份;防老剂 RD,2 份;硫磺/DCP/促进剂 TT,变量,1.5/0/0.5;WCB,30 份,DBP,10 份;丙三醇,2 份。

1.4 试样制备

将 HNBR、NBR 分别塑炼 1min,在开炼机上混合均匀;调整辊距和挡胶板以控制适宜的堆积胶,依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂 TMTD、促进剂 DM、防老剂 RD、防老剂 MB、丙三醇、DBP、补强剂(WCB 分批加入);最后加入硫化剂,薄通 5 次后下片,得到 WCB/HNBR/NBR 复合材料(以下简称复合材料);复合材料停放 16h 后测试其性能;在平板硫化机上进行模压硫化,硫化条件为 170℃/15MPa× T_{90} 。

1.5 性能测试

硫化特性按照 GB/T 16584 测试,测试温度为 170℃;硬度、拉伸性能、撕裂性能分别按照国标 GB/T 531、GB/T 528、GB/T 529 规定进行测试。

热空气老化性能按 GB/T 3512 进行测试,老化条件为 150℃×72h;压缩永久变形按 GB/T 7759.1 进行测定,试样类型为 A 型,压缩比为 15%,压缩时间为 144h,温度为常温;耐油性能按 GB/T 1690 测试,介质为机油,温度为常温,浸泡时间为 144h。

2 结果与讨论

2.1 HNBR/NBR 共混比对复合材料性能的影响

在 HNBR/NBR 总质量份为 100,硫化体系采用硫磺、过氧化物复合体系,硫磺/DCP/促进剂 TMTD 用量为 1/3/0.3,白炭黑为 30 份情况下,考查 HNBR/NBR 配比对复合材料性能的影响。

2.1.1 HNBR/NBR 共混比对复合材料硫化特性的影响

HNBR/NBR 共混比对复合材料硫化特性的影响见表 1。

表 1 HNBR/NBR 共混比对复合材料硫化特性的影响

HNBR/NBR 共混比	最大转矩/ (dN·m)	最小转矩/ (dN·m)	焦烧时间/ $m:s$	正硫化时间/ $m:s$
0/100	75.087	15.185	1:10	4:28
25/75	82.088	19.738	1:02	4:53
50/50	79.064	17.171	0:47	4:33
75/25	76.776	17.629	0:39	4:53
100/0	69.804	16.711	0:40	6:17

由表 1 可以看出,总体上随着 HNBR 用量的增加,复合材料的最大转矩下降,HNBR 为 100 份时的最大转矩最低。这是因为随着 HNBR 用量的增多,复合材料的双键不断减少,硫化时形成的交联键较少;随着 HNBR 用量的增大,胶料的加工性能变差;复合材料的正硫化时间整体随 HNBR 用量的增加而上升,这是因为在硫化温度下 HNBR 中的促进剂 TMTD 向不饱和橡胶 NBR 中迁移,促使复合材料的硫化速率加快^[10]。

2.1.2 HNBR/NBR 共混比对复合材料力学性能的影响

密封圈在使用过程中因受力的作用要求具备适当的机械强度,包括拉伸强度、撕裂强度和伸长率等。不同 HNBR/NBR 配比的复合材料力学性能见表 2。

表 2 HNBR/NBR 共混比对复合材料力学性能的影响

HNBR/NB 共混比	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
拉伸强度/MPa	9.77	11.68	12.65	18.81	24.32
扯断伸长率/%	409	420	458	564	682
300%定伸应力/MPa	5.89	5.83	5.30	4.41	2.29
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22.02	23.49	26.12	28.68	31.53
硬度(邵 A)	60	64	64	64	61

从表 2 中可以看出,复合材料的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度整体随 HNBR 用量的增大而提高,而定伸应力呈下降趋势。这是因为 HNBR 与 NBR 相比,主链上的 C—C 单键含量高,饱和度高,HNBR 分子链中的丙烯腈单元提供了高的拉伸强度;又因为丁二烯被聚乙烯链段结构所代替,有结晶的趋势,具有拉伸结晶性,因此强度较高。

2.1.3 HNBR/NBR 共混比对复合材料耐热空气老化性能的影响

耐热密封圈在使用过程中不停地进行往复运动,从而引起摩擦生热,并且使用环境温度较高,致使耐热密封圈的使用温度可能达到 150℃,引起密封圈胶料性能下降,最终导致密封圈被破坏,密封失效。因此,密封圈胶料的耐热性能是至关重要的指标。采用热空气老化实验是研究胶料的耐热性能的主要手段。在热和氧的共同作用下橡胶发生了老化现象,氧促进热降解,而热促进氧化,导致了橡胶分子链段的断裂,使其性能下降。将不同 HNBR/NBR 配比的复合材料试片放置于 150℃×72h 的老化箱中,测得其老化后性能变化见表 3。

表 3 不同配比 HNBR/NBR 复合材料热空气老化后性能变化百分率

HNBR/NBR 共混比	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
拉伸强度/MPa	4.20	5.61	8.60	14.67	21.16
扯断伸长率/%	64	65	140	185	413
拉伸强度变化率/%	-57	-52	-32	-22	-14
扯断伸长率变化率/%	-87	-85	-69	-67	-39
硬度变化	18	15	18	18	16

从表 3 中可以看出,老化后复合材料的拉伸强度和扯断伸长率降低,硬度增大;随着 HNBR 用量增大,拉伸强度和扯断伸长率下降率减小。这是因为 HNBR/NBR 热空气老化主要以增加交联为主,交联密度增大;HNBR 分子结构中含有的饱和亚甲基链为其提供了优异的耐热性,因而 HNBR 的含量越高,共混胶的耐老化性能越好。

2.1.4 HNBR/NBR 共混比对复合材料耐油性能的影响

密封圈在使用过程中不可避免地要与各种油类长期接触,油能够深入橡胶内部使其溶胀,导致硫化胶的网状结构发生变化,因此油类介质对于密封圈的寿命和应用能力有重要影响。密封圈耐油性能取

决于橡胶和油类的极性,HNBR 和 NBR 分子中含有极性的氰基,与非极性油类接触时,因两者极性相差大,橡胶不易溶胀,因此 HNBR 和 NBR 都具有良好的耐油性。一般用浸油前后复合材料体积变化率、性能变化率等指标表示耐油性,体积变化率、性能下降率越小,对于密封圈越有利。HNBR/NBR 共混比对复合材料耐油性能的影响见表 4。

表 4 不同配比 HNBR/NBR 对复合材料耐油性能的影响

HNBR/NBR 共混比	$\Delta V^{\text{①}}/\%$	$\Delta\delta^{\text{②}}/\%$	$\Delta\eta^{\text{③}}/\%$	硬度变化
0/100	0.95	-22	-23	-2
25/75	0.83	-19	-29	-2
50/50	0.76	-19	-16	-1
75/25	0.72	-17	-11	-2
100/0	0.67	-12	-7	-1

注:① ΔV 为体积变化率;② $\Delta\delta$ 为拉伸强度变化率;③ $\Delta\eta$ 为扯断伸长率变化率。

从表 4 可以看出,在不同 HNBR/NBR 配比下,复合材料体积变化率不大,这是因为 HNBR 和 NBR 分子链中的丙烯腈基团有较高的极性,对非极性和弱极性油类基本不溶胀;随着 HNBR 用量的增大,共混胶的拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率降低,这是因为 NBR 分子链中双键含量高,易受油类破坏,所以 HNBR 用量越大,耐油性能越好。

2.1.5 HNBR/NBR 共混比对复合材料压缩永久变形的影响

密封圈由于在压缩状态下使用,会发生物理和化学变化,抵抗压缩变形的能力是影响密封效果的关键,压缩永久变形是考查密封圈胶料的耐压缩性能指标。当压缩力消失后,所发生的物理、化学的变化阻碍密封圈恢复原来的状态,这就是压缩永久变形。压缩永久变形越小,代表耐压缩性能越好。实验结果见表 5。

表 5 HNBR/NBR 共混比对复合材料压缩永久变形的影响

HNBR/NBR	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
压缩永久变形/%	50	64	79	90	103

从表 5 中可以看出,随着 HNBR 用量的增大,压缩永久变形值增大,抗压缩性能变差。这可能是因为未反应的硫化剂与橡胶大分子链又发生交联反应,使变形后的橡胶分子被新形成的交联键所束缚,除去应力后橡胶分子恢复受阻,产生较大永久变形;而 HNBR 含量越高,硫化时所消耗的硫化剂少,未

反应的硫化剂相对较多,致使高温压缩状态下所发生的交联反应越多,压缩永久变形变大。

综上所述,HNBR 用量越多,对复合材料的力学性能、耐热性能、耐油性能越有利,但压缩永久变形性能变差,硫化速度降低。由于 HNBR 的成本较高,选择 HNBR 用量为 25~50 份最为适宜,此时复合材料的综合性能较优。

2.2 硫化体系对复合材料性能的影响

实验配方采用 HNBR/NBR=25/75,考察过氧化物硫化(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=0/5/0)、硫磺硫化(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=1.5/0/0.5)和两种硫化剂并用(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=1/3/0.3)的硫化体系对复合材料的性能影响。

2.2.1 硫化体系对复合材料力学性能的影响

硫化体系(硫磺/DCP/促进剂 TMTD)对复合材料力学性能的影响见表 6。通过表 6 可知,在硫磺+过氧化物硫化体系(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=1/3/0.3)下,复合材料的拉伸强度、扯断伸长率最大;而在过氧化物硫化体系(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=0/5/0)下,复合材料的综合物理机械性能较低,但硬度最大;在硫磺硫化体系(硫磺/DCP/促进剂 TMTD=1.5/0/0.5)下,复合材料的撕裂强度最高,而拉伸强度稍低。这是由于硫化体系不同,橡胶硫化生成了不同的交联键,硫磺硫化生成的多硫键较多,表现出较高的力学性能;DCP 硫化时,过氧化物与橡胶均裂产生自由基,通过夺取橡胶大分子链上的活泼氢或自由基加成反应进行交联,从而在硫化过程中不断形成 C—C 交联键^[10]。当 DCP 用量为 5 份时,硫化速度很快,橡胶主链断裂反应加剧,造成主链变短、支化等,从而使复合材料性能变差。

表 6 硫化体系对复合材料力学性能的影响

硫磺/DCP/促进剂 TMTD	1/3/0.3	0/5/0	1.5/0/0.5
拉伸强度/MPa	20.97	6.59	11.11
扯断伸长率/%	461	113	420
300%定伸应力/MPa	4.90	—	5.88
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20.42	5.94	24.89
硬度(邵 A)	58	67	62

2.2.2 硫化体系对复合材料热空气老化的影响

表 7 为硫化体系对复合材料热空气老化性能的影响。根据表 7 可知,老化后复合材料的硬度都变

大,拉伸强度变化不一。过氧化物硫化体系(硫磺/DCP/TMTD=0/5/0)硫化的复合材料拉伸强度增大,说明复合材料在老化过程中发生了二次交联,交联密度增大;而存在硫磺的硫化体系(硫磺/DCP/TMTD=1/3/0.3,1.5/0/0.5)生成了多硫键,多硫键在老化过程中发生断裂,致使拉伸强度有所降低。综合分析表明,过氧化物硫化体系(硫磺/DCP/TMTD=0/5/0)的耐热空气老化性能最优异。

表 7 硫化体系对复合材料热空气老化性能的影响

硫磺/DCP/促进剂 TMTD 用量	1/3/0.3	0/5/0	1.5/0/0.5
硬度变化	19	16	17
拉伸强度变化率/%	-67	25	-52

2.2.3 硫化体系对复合材料压缩永久变形及耐油性能的影响

硫化体系对复合材料压缩永久变形及耐油性能影响见表 8。从表 8 可以看出,硫磺/DCP/促进剂 TMTD 为 1/3/0.3 及 0/5/0 时的压缩永久变形性能接近,数值较小,说明在过氧化物(DCP)硫化体系下,复合材料的体积变化率、质量变化率、拉伸强度变化率、扯断伸长变化率最小,耐油性能最好。

表 8 硫化体系对复合材料压缩永久变形及耐油性能的影响

硫磺/DCP/促进剂 TMTD 用量	1/3/0.3	0/5/0	1.5/0/0.5
压缩永久变形/%	12	13	22
体积变化率/%	11	8	15
质量变化率/%	8	5	11
拉伸强度变化率/%	60	23	71
硬度变化	21	29	21

3 结论

(1)随着 HNBR 用量的增加,WCB/HNBR/NBR 复合材料的耐热性能逐渐提高,在 HNBR/NBR 为 25/75 时复合材料的力学性能最优、耐油性能良好、压缩永久变形较小。

(2)在过氧化物硫化体系下,WCB/HNBR/NBR 复合材料耐热性、耐油性、压缩永久变形性能优异,但力学性能较差;而在硫磺硫化体系下,复合材料的耐热性、耐油性、压缩永久变形性能较差,力学性能好;在过氧化物+硫磺的共硫化体系下,复合材料的力学性能介于以上两种体系之间,耐热性、耐油性能好,综合性能优异。

(下转第 73 页)