

NBR 胶料硫化体系的研究

曾凡伟¹, 宋浩宇², 常甲兵³

(1. 山东锐巴新材料科技有限公司, 山东 临沂 276400;

2. 山东省青岛第九中学, 山东 青岛 266432;

3. 苏州华旌航天电器有限公司, 江苏 苏州 215129)

摘要: 主要研究了不同硫化体系的 NBR 胶料的硫化特性、力学性能、耐老化性能、压缩永久变形性能、耐油性能和耐含醇燃油性能, 结果表明: 载硫体硫化体系的 NBR 硫化胶的综合性能最好, 该体系硫化的 NBR 具有焦烧时间适宜, 硫化速度快, 交联密度高, 耐老化性能好, 耐油性能与压缩永久变形性能优异等优点。

关键词: NBR; 硫化体系; 力学性能; 压缩永久变形; 耐老化性能

中图分类号: TQ330.67

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)12-0015-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.12.003

NBR 分子结构中含有强极性 —CN 基团, 耐油性优异, 可广泛用于耐油密封制品, 其中汽车用密封件约占密封制品总消费量的 50%^[1-2]。目前 NBR 主要采用硫磺或含硫化合物作为硫化剂, 也可用过氧化物或树脂等硫化。由于 NBR 的工作环境通常比较苛刻, 常常要求既耐油又耐高温, 所以通常情况下 NBR 在配合时常采用耐高温性能较好的硫化体系, NBR 作为最主要的密封橡胶材料, 在使用中密封性能的好坏与可靠性取决于 NBR 的压缩永久变形性能, 因此 NBR 的硫化体系配合往往非常注意胶料的耐老化性能与压缩永久变形性能。

NBR 最广泛使用的硫化体系是硫磺 / 促进剂体系, 其中低硫高促配合可提高硫化胶的耐热氧化性能, 降低压缩永久变形及改善其它性能, 因此 NBR 常采用低硫高促硫化体系。NBR 使用的促进剂主要是噻唑类和秋兰姆类促进剂, 其中使用秋兰姆类促进剂的硫化胶, 压缩永久变形性较好, 故应用较普遍。

采用载硫体无硫配合, 耐热性优异, 与促进剂 DM/CZ 并用, 胶料强伸性能较好; 采用高用量秋兰姆类与次磺酰胺类并用或秋兰姆类与噻唑类并用的无硫配方, 硫化胶的物理性能优异, 耐热性良好, 压缩永久变形小, 并且不易焦烧和喷霜。

过氧化二异丙苯 (DCP) 为 NBR 常用的过氧化物硫化剂, 特点是, 不易喷霜、耐热老化性能好、压

缩永久变形小, 但耐撕裂性能差^[3]。加入少量硫磺 (通常 0.5 份以下) 与 DCP 并用可在一定程度上改进撕裂性能, 采用 DCP 硫化时, 常配用 TAIC 等助交联剂来提高交联程度。

本文选取四种耐高温性能与抗压缩永久变形性能较好的 NBR 硫化体系进行对比研究, 分析各类硫化体系对 NBR 各项性能的影响规律, 旨在寻找耐油性、耐高温性能和压缩永久变形性能等综合性能优异的硫化体系。

1 实验部分

1.1 原材料

NBR, 牌号 1052, 丙烯腈质量分数 33%, 台湾南帝化学工业股份有限公司; 炭黑 N550, 欧励友工程炭 (青岛) 有限公司; 促进剂和硫化剂等预分散助剂, 由江苏锐巴新材料科技有限公司提供; 其他助剂均为橡胶工业常用工业级原材料, 由上海锐巴新材料科技有限公司提供。

1.2 主要仪器和设备

开炼机, X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 无转子硫化仪, GT-M2000-A, 台湾高铁科技

作者简介: 曾凡伟 (1986-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶助剂及橡胶配方的研发和技术服务工作。

收稿日期: 2024-07-25

股份有限公司；AI-7000S型电子拉力机，台湾高铁公司；电热式平板硫化机，HS100T-FTMO-90，佳鑫电子设备科技有限公司。

1.3 试验配方

NBR配方设计见表1，配方中出现的数据单位均为质量份。

表1 配方编号

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化体系配方组分	TMTD-80GE 2.5 CBS-80GE 2.5 S-80GE 0.4	TMTD-80GE 2 MBTS-75 2 S-80GE 0.6 DCP-40PC 5	TMTD-80GE 2 MBTS-75 2 CBS-80GE 2 DTDM-80GE 2.5	DCP-40PC 5 TAIC-70P 3
备注	有效硫化体系	并用硫化体系	载硫体硫化体系	过氧化物硫化体系

配方的其他组分为：NBR 100，氧化锌 5，硬脂酸 2，N550 炭黑 50，DOP 5，防老剂 RD 1.5，防老剂 4010NA 1.5。

1.4 试样制备

开炼机双辊上将 NBR 薄通后包辊 → 加入硫化剂以外的各种助剂小料 → 混炼 → 加入 N550 炭黑与 DOP → 混炼 → 加入促进剂和硫化剂 → 薄通 6 次 → 下片 → 停放 24 h → 硫化仪 → 硫化（胶料的硫化条件为：10 MPa × 170 °C × (T_{c90} + 3 min)，硫化后的试样在室温下停放 10 h 后，进行性能测试。

1.5 性能测试

耐含醇燃油性试验：浸泡液体为体积分数 90% 的无铅汽油与体积分数 10% 的无水乙醇混合物，试验条件为室温，浸泡 72 h 后取出，自然风干至质量恒定后，测其性能；其他各项性能均按相应最新国家标准测试。其中，压缩永久变形性能的测试，采用 B 型试样，压缩率 25%，经热空气环境加速老化处理。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对 NBR 混炼胶料硫化特性的影响

表 2 为硫化仪 170 °C × 20 min 测得的硫化特性数据，各硫化体系的最低扭矩 (M_L) 相差不大，过氧化物硫化体系的最低扭矩略大（可能与硫化剂载体含量高有关），最大扭矩与最低扭矩的差值 (M_H - M_L) 可以看出，各硫化体系的硫化程度相差不大，其中有效硫化体系的最低，载硫体硫化体系的最高，焦烧时间 (T_{S1}) 也非常相近，都在 1 min 左右，正硫化时间 (T_{C90}) 以过氧化物硫化体系最长，载硫体硫化体系的最短。

2.2 硫化体系对 NBR 硫化胶机械性能的影响

硫化胶的机械性能如表 3 所示，由此可以看出：

表 2 胶料的硫化特性数据

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
M _L /(dN·m)	1.1	1.2	1.1	1.5
M _H /(dN·m)	9.8	10.6	11.4	11.6
(M _H - M _L)/(dN·m)	8.7	9.4	10.3	10.0
T _{S1} /S	56	63	57	64
T _{C90} /S	170	323	148	631

各硫化体系硫化胶的硬度基本一致，在邵氏 A 硬度 66 度左右，硫化胶的拉伸强度以过氧化物硫化体系最高，载硫体硫化体系次之，其他两个体系基本相同；拉伸伸长率以过氧化物硫化体系最大，载硫体硫化体系最低；各配方的撕裂强度相差不大；100% 与 300% 定伸应力以载硫体硫化体系最高，其他硫化体系相差不大，这与载硫体硫化体系有着最高的交联密度有关。

表 3 NBR 硫化胶机械性能

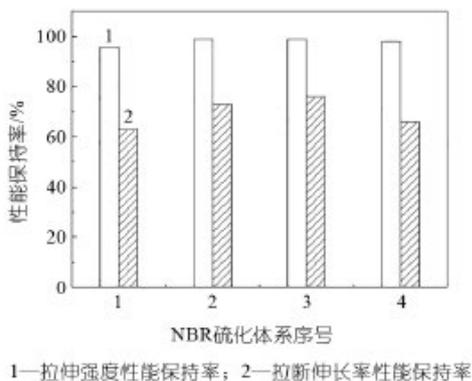
性能	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硬度 / 邵 A	66	65	68	65
拉伸强度 / MPa	14.1	14.3	15.2	18.5
拉伸伸长率 / %	455	425	391	486
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	48.6	52.4	49.2	50.4
100% 定伸应力 / MPa	2.3	2.1	2.7	2.2
300% 定伸应力 / MPa	9.1	9.6	11.4	9.9

2.3 硫化体系对 NBR 硫化胶耐老化性能的影响

经过 125 °C × 72 h 热空气老化后，拉伸强度和拉伸伸长率的性能保持率以载硫体硫化体系的最高，有效硫化体系最低。这说明载硫体硫化体系硫化胶的耐老化性能最好，甚至优于过氧化物硫化体系，如图 1 所示。

2.4 硫化体系对 NBR 硫化胶压缩永久变形性能的影响

经过 100 °C × 72 h 与 120 °C × 72 h 热空气环境下的压缩永久变形试验，两种环境下测得的压缩永久变形以载硫体硫化体系的最小，过氧化物硫化体系最大。这说明载硫体硫化体系的硫化胶有着最好的压缩永久



1—拉伸强度性能保持率；2—拉伸伸长率性能保持率

图1 NBR的耐老化性能(125 °C × 72 h)

变形性能,这一方面得益于它较高的交联密度,另一方面也与它优异的耐老化性能有关;过氧化物硫化体系也具有较高的交联密度和良好的耐老化性能,但是过氧化物硫化体系硫化后残余在硫化胶中的硫化剂含量较高,在高温的压缩永久变形试验环境下,硫化胶在压缩状态下还会发生一定量的交联反应,所产生的这些交联键在除去外力后阻碍了硫化胶的恢复过程,造成了较大的压缩永久变形,这可以通过制备试样硫化时间的延长或者二次硫化来改善,但是会明显的降低生产效率,如图2所示。

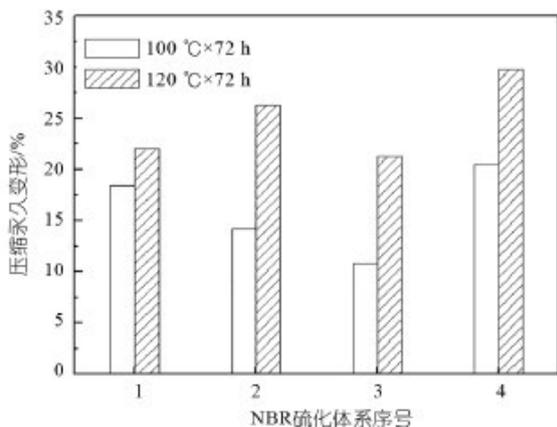
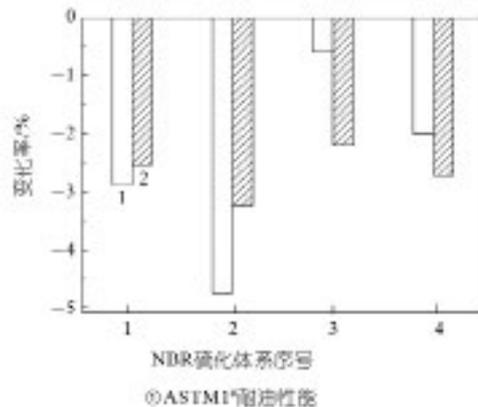


图2 NBR的压缩永久变形性能

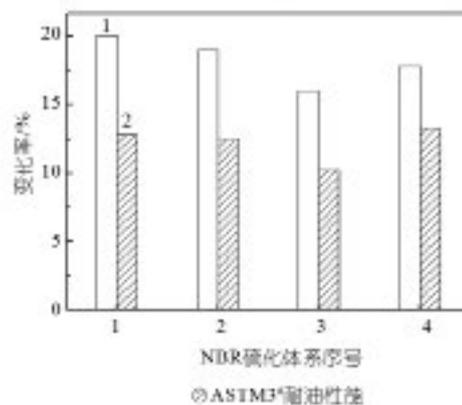
2.5 硫化体系对 NBR 硫化胶耐 ASTM 标准油性能的影响

在 ASTM1# 标准油实验后,硫化胶的体积与质量变化率可以看出:体积变化率和质量变化率的数值都是正值,说明各配方的硫化胶浸油后都发生体积膨胀,其中以并用硫化体系的硫化胶对 ASTM1# 的抗耐性最差,载硫体系硫化体系的硫化胶料对 ASTM1# 的抗耐性最好。在 ASTM3# 标准油实验后体积与质量变化

率可以看出:体积变化率和质量变化率的数值都是正值,说明各配方的硫化胶浸油后都发生体积膨胀,可以看出载硫体系硫化体系的硫化胶料对 ASTM3# 的抗耐性最好,有效硫化体系最差。综上可知:NBR 硫化胶耐 ASTM 标准油性能以载硫体系硫化体系为最好,这仍然与它较高的交联密度和优异的耐老化性能有关,如图3所示。



①ASTM1#耐油性能



①ASTM3#耐油性能

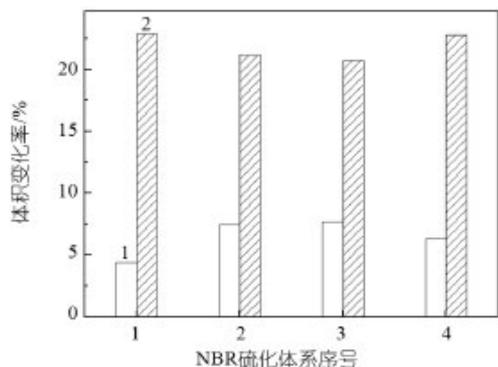
图3 NBR的耐 ASTM 标准油性能(100 °C × 72 h)

2.6 硫化体系对 NBR 硫化胶耐汽油与耐含醇汽油性能的影响

在汽油与含醇汽油实验后,硫化胶的体积与质量变化率可以看出:体积变化率和质量变化率的数值都是正值,说明各配方的硫化胶浸油后都发生体积膨胀,各硫化体系的耐油性性能相差不多,通过相对的比较可知:有效硫化体系的耐汽油性能最好但耐含醇汽油性能最差,载硫体系硫化体系耐汽油性能最差但是耐含醇汽油性能又是相对最好的,如图4所示。

3 结论

通过对 NBR 各种硫化体系的对比研究,综合各



1—汽油实验体积变化率；2—乙醇汽油实验体积变化率
图 4 NBR 的耐油性性能 (室温 ×72 h)

方面因素可以发现，载硫体硫化体系的 NBR 硫化胶的综合性能最好，该硫化体系的 NBR 胶料具有焦烧时间适宜，硫化速度快，交联密度高，耐老化性能好，耐油性能与压缩永久变形性能优异等优点。

参考文献：

[1] 曾凡伟, 余睿, 肖建斌 .NBR/AEM 并用比例对胶料性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2011,37(12):33-36.
[2] 张茂荣 .NBR 耐油密封制品胶料的研制 [J]. 橡胶工业, 1999,46(2):92-93.
[3] 肖建斌, 曾凡伟 .NBR/CM 并用胶性能的研究 [J]. 特种橡胶制品, 2011,32(3):30-33.

Research on the vulcanization system of NBR rubber compound

Zeng Fanwei¹, Song Haoyu², Chang Jiabing³

(1. Shandong Ruiba New Material Technology Co. LTD., Linyi 276400, Shandong, China;
2. Qingdao No.9 Middle School, Qingdao 266432, Shandong, China;
3. Suzhou Huazhan Aerospace Electrical Co. LTD., Suzhou 215129, Jiangsu, China)

Abstract: This article mainly studies the vulcanization characteristics, mechanical properties, aging resistance, compression set performance, oil resistance, and alcohol containing fuel resistance of NBR rubber compounds with different vulcanization systems. The results indicate that the comprehensive performance of NBR vulcanizing rubber with sulfur loaded sulfurization system is the best. The NBR vulcanized in this system has the advantages of suitable scorch time, fast vulcanization speed, high cross-linking density, good aging resistance, excellent oil resistance and compression permanent deformation performance.

Key words: NBR; sulfurization system; mechanical properties; permanent compression deformation; aging resistance performance

(R-03)

青岛两大国有地块准入轮胎项目

Two major state-owned land access tire projects in Qingdao

2024 年 10 月 29 日，青岛市黄岛区自然资源局，公示国有土地使用权挂牌出让信息。泊里镇集成路南、信阳路西两宗工业地块，拟 11 月 20 日拍卖，准入轮胎项目。

其中，HD2024-3042 地块面积 94 913 m²，出让起始总价 3 643 万元。准入年产 20 万套航空胎、30 万套地面特种胎与 20 万套航空胎翻新胎项目。

HD2024-3043 地块面积 123 918 m²，出让起始总价 4 757 万元。准入年产 5 万 t 橡胶半制品项目、年产 3 万条翻新胎项目以及年产 3 000 万套高性能子午胎与 15 万 t 非公路轮胎项目。

据了解，该项目拟投资 151.81 亿元，由赛轮集团分五期实施。

以上两个项目，均执行“青岛西海岸新区工业项目‘标准地’指导性控制指标”，最终以项目节能审查意见为准。

摘编自“轮胎世界网”

(R-03)