

研究简报

丁腈橡胶和丁腈酯橡胶对比研究

汤怀国¹, 丁方政²

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 空装装备部驻北京地区军事代表局
驻北京地区第六军事代表室, 北京 100013)

摘要:对丁腈橡胶和丁腈酯橡胶的物理机械性能和动态力学性能进行对比研究, 讨论了分子结构对材料热氧老化和动态力学性能的影响。结果表明, 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶物理机械性能相当, 热氧老化试验后丁腈酯表现出更优异的力学性能。在动态力学性能试验中, 腈基极性强于酯基, 侧基极性愈强, 其相互间作用力愈大, 单键内旋转愈困难, 链的柔顺性愈差, 同时丁腈酯的酯基具有柔性, 可起到增塑剂的作用, 综合因素导致丁腈酯橡胶在低温下的动态力学性能优于丁腈橡胶。热氧老化后, 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶交联度进一步提高, 分子链之间的相互作用力变大导致剪切模量增大。丁腈橡胶的损耗因子偏大是由于丁腈橡胶有极性较强的侧腈基, 链段运动时内摩擦阻力大内耗高, 热氧老化后损耗因子进一步提高。

关键词:丁腈酯橡胶; 玻璃化转变温度; 热氧老化; 动态力学性能

丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈经乳液共聚而制得的一种高分子弹性体, 其分子量为 70 万左右, 丁腈橡胶化学结构式如图 1 所示。丁腈橡胶具有优异的耐油、耐高低温及耐磨等性能, 广泛用于制造胶管、胶带、胶辊、胶囊、密封制品、垫圈等制品, 其应用领域是多方面的, 在航空航天等领域也成为不可替代的材料^[1]。丁腈酯是由丁二烯、丙烯腈、丙烯酸酯通过乳液聚合得到的一种丁腈橡胶改进的新品种^[2], 丁腈酯橡胶除含有腈基外还含有酯基, 与丁腈橡胶相比, 丁腈酯在性能上有一些新的特点, 丁腈酯橡胶化学结构式如图 2 所示。目前, 未见国内外对丁腈酯橡胶的力学性能和动态力学性能的研究报道, 本文针对丁腈橡胶和丁腈酯橡胶分子结构特点, 对比研究了这两种橡胶物理机械性能和动态力学性能的差异。

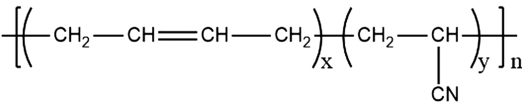


图 1 丁腈橡胶的化学结构式

Figure 1 Chemical structure formula of NBR

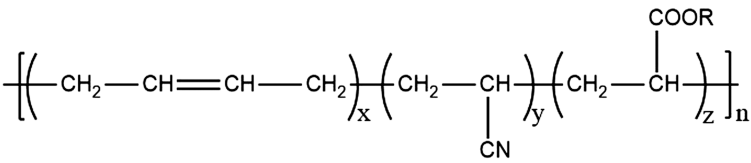


图 2 丁腈酯橡胶的化学结构式

Figure 2 Chemical structure formula of BNBR

1 实验部分

1.1 原材料和配方

丁腈橡胶:2707,中国石油兰州石化公司产品,结合丙烯腈含量 20%~27%,门尼粘度 70;丁腈酯橡胶:中国石油兰州石化公司样品,结合丙烯腈含量 20%~25%,酯基含量 5%,门尼粘度 120;炭黑:N330,河南鑫东之圣化工科技有限公司;二硫代二苯并噻唑:DM,上海成锦化工有限公司;其它填料,市售。

表 1 配方
Table 1 Formula

名称	重量/g
丁腈橡胶/丁腈酯橡胶	100
氧化锌	5
硬脂酸	1.5
炭黑 N330	20
促进剂 DM	2
促进剂 CZ	1
硫磺	2

1.2 试样制备

首先在双辊炼胶机上塑炼丁腈橡胶,按次序加入硬脂酸、氧化锌混炼,再加入炭黑 N330、促进剂 CZ 和 DM 的混合物,最后加入硫磺。再次混炼后薄通,薄通 5 遍后均匀下片,常温静置 24h 后用平板硫化机进行硫化,硫化温度 150℃,硫化压力 10MPa,硫化时间 30min。丁腈酯橡胶和丁腈橡胶的配方和试样制备工艺相同。

1.3 分析与测试

物理机械性能 采用北京友深电子仪器有限公司生产的 T2000E 型电子式拉力机,按照 GB/T 528 和 GB/T 529 测试拉伸强度、撕裂强度、伸长率,力学性能实验一律用 6.0mm 宽裁刀制哑铃片,拉伸速率为 500mm/min,测试温度为 23℃±2℃。采用上海六菱仪器厂生产的 LX-A 型邵氏硬度计按照 GB/T 531.1 测试邵尔 A 硬度。

红外光谱分析(IR) 采用德国 BRUKER OPTIK GMBH 公司的 VECTOR22 型傅立叶红外光谱仪,扫描范围 400~4000cm⁻¹。

动态热机械性能分析(DMA) 采用法国 01dB-Metravib 公司生产的 DMA 450+型动态热机械分析仪按照 GJB 981 的规定测试,薄膜剪切模式;样品尺寸:2mm×5mm×7mm(厚×宽×长);温度:−60℃~室温;位移:10μm;频率:30Hz。

差示扫描量热分析(DSC) 采用美国 TA 公司的 DSC Q10 型示差量热分析仪进行玻璃化转变温度 T_g 以及热性能测定,温度范围:−80℃~80℃;升温速率:5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶力学性能对比研究

从表 2 和表 3 的结果可以得出,配方相同的两种硫化胶常温下的力学性能基本相同,包括硬度、拉伸强度和撕裂强度均相近,丁腈橡胶的扯断伸长率略大于丁腈酯橡胶。在 125℃ 经过 168h 的热氧老化试验后,可以看出丁腈橡胶和丁腈酯橡胶的硬度均有较大幅度提高,其中丁腈橡胶的硬度提高了 10 度,丁腈酯橡胶的硬度提高了 8 度;拉伸强度方面,热氧老化后丁腈橡胶和丁腈酯橡胶的拉伸强度均有下降,丁

腈橡胶的拉伸强度降低了 59.4%，丁腈酯橡胶的拉伸强度降低了 40%，老化后丁腈酯保持了更高的拉伸强度；扯断伸长率方面，热氧老化后丁腈和丁腈酯橡胶的扯断伸长率均下降明显，丁腈酯扯断伸长率下降幅度偏小；撕裂强度方面，热氧老化后丁腈和丁腈酯的撕裂强度下降亦很明显，丁腈的撕裂强度下降了 40.3%，丁腈酯的撕裂强度下降了 21.5%，热氧老化后丁腈酯保持了更高的撕裂强度。综上，可以看出相对于丁腈橡胶，丁腈酯橡胶具有更优异的耐热氧老化性能^[3~5]。

表 2 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶力学性能
Table 2 Mechanical properties of NBR and BNBR

性能	丁腈橡胶	丁腈酯橡胶
硬度/Shore A	60	59
拉伸强度/MPa	13.8	14.0
拉断伸长率/%	355	319
撕裂强度/kN/m	34.7	35.4

表 3 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶热氧老化性能
Table 3 Thermo-oxidative aging properties of NBR and BNBR

性能	丁腈橡胶	丁腈酯橡胶
硬度/Shore A	70(+10)	67(+8)
拉伸强度/MPa	5.6(−59.4%)	8.4(−40%)
拉断伸长率/%	125(−64.8%)	132(−58.6%)
撕裂强度/(kN/m)	20.7(−40.3%)	27.8(−21.5%)

备注：热氧老化条件为 125℃×168h。

丁腈酯橡胶比丁腈橡胶有更为优异的耐热性，这与它们的分子结构有密切的关系，图 3 和图 4 分别为丁腈橡胶和丁腈酯橡胶的红外光谱图。从两张图可以看出在波数为 2220cm⁻¹、917cm⁻¹ 和 962cm⁻¹ 附近都有一C≡N(腈基)、—CH=CH₂ 和反式—CH=CH—，丁腈酯的红外光谱图中在 1530cm⁻¹ 和 1720cm⁻¹ 附近还有 O=CH—OR(酯基)，酯基热稳定性好，这可能是丁腈酯橡胶耐热性优于丁腈橡胶的原因^[6]。

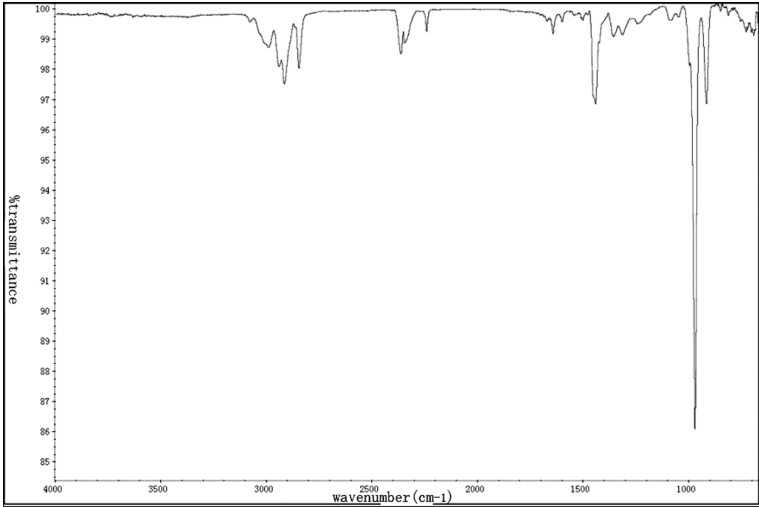


图 3 丁腈橡胶的红外光谱
Figure 3 Infrared spectrum of NBR

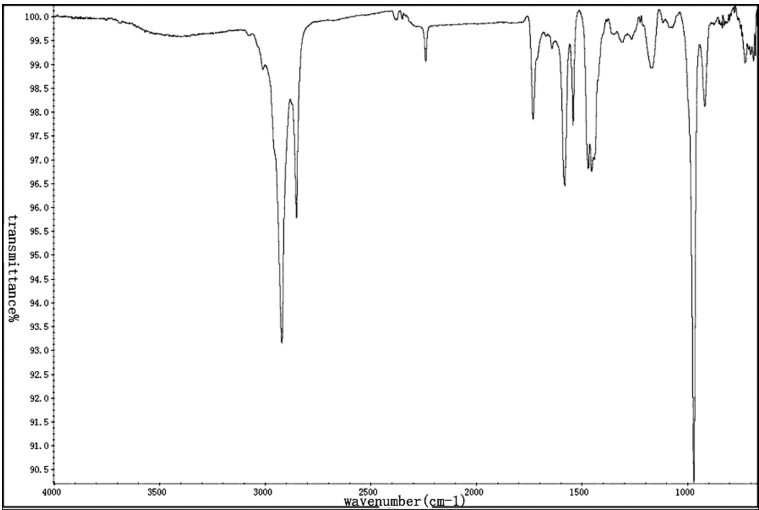


图 4 丁腈酯橡胶的红外光谱

Figure 4 Infrared spectrum of BNBR

2.2 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶动态力学性能对比研究

对丁腈橡胶和丁腈酯橡胶进行动态力学性能试验,采用动态热机械分析仪在 2Hz、10 μ m 的条件下进行温度扫描,扫描范围为-50 $^{\circ}$ C~室温。从图 5 看出,丁腈橡胶的损耗峰在-12 $^{\circ}$ C,对应的损耗因子为 1.5;丁腈酯橡胶的损耗峰在-18 $^{\circ}$ C,对应的损耗因子为 1.4,丁腈酯有更低的玻璃化转变温度,在-30 $^{\circ}$ C~-15 $^{\circ}$ C具有更高的损耗因子。这种动态力学性能的差异与两种材料本身的结构特点密切相关,两种材料主链柔顺性差异不大,丁腈橡胶侧基具有强极性导致链的柔顺性变差,丁腈酯的酯基具有柔性,起到增塑剂的作用。因此,丁腈酯橡胶比丁腈橡胶柔顺性好,其阻尼峰相对于丁腈橡胶向低温方向偏移^[6],这也导致丁腈酯具有更优异的低温动态力学性能。

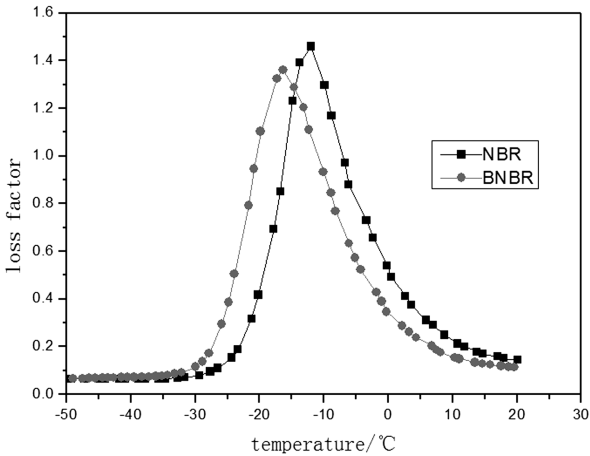


图 5 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶损耗因子与温度的依赖关系曲线

Figure 5 Temperature dependence curve of loss factor for NBR and BNBR

从图 6 和图 7 的 DSC 曲线可以看出,丁腈橡胶玻璃化转变温度 T_g 为-31.88 $^{\circ}$ C,丁腈酯橡胶玻璃化转变温度 T_g 为-41.49 $^{\circ}$ C,两种材料的 T_g 相差 10 $^{\circ}$ C;而图 5 的测试结果显示丁腈橡胶的 T_g 为-12 $^{\circ}$ C,丁腈酯的 T_g 为-18 $^{\circ}$ C,两种测试方法都表明丁腈橡胶的 T_g 高于丁腈酯橡胶的 T_g 。相对于丁腈橡胶,丁腈酯橡胶因存在酯基而具有更好的柔性,因此具有更低的 T_g 。玻璃化转变温度 T_g 存在差异与试样、测试方法以及测试原理均有关。差示扫描量热分析试验(DSC)是利用物质在相变过程中的吸热和放热

效应测试的,在相变过程中生胶随温度的升高,分子热运动加快,挣脱了分子间作用力的束缚而转化为无定形态物质;DMA 试验是在程序控温过程中给硫化胶施加一个周期正弦波动的动态振荡力,硫化胶产生相应的周期性波动形变,该形变被位移传感器记录,结合所施加的动态力可以测试硫化胶损耗因子曲线,该试验方法测试玻璃化转变反映聚合物材料的动态力学性能^[7,8]。DSC 在测试时,由于聚合物分子中刚性结构的影响可能会导致材料的玻璃化转变过程不明显或者不准确;DMA 是对硫化胶进行测试,玻璃化转变过程受分子间作用力束缚的同时,还受交联点的束缚,主链柔顺性差,因此测试的 T_g 会偏高。

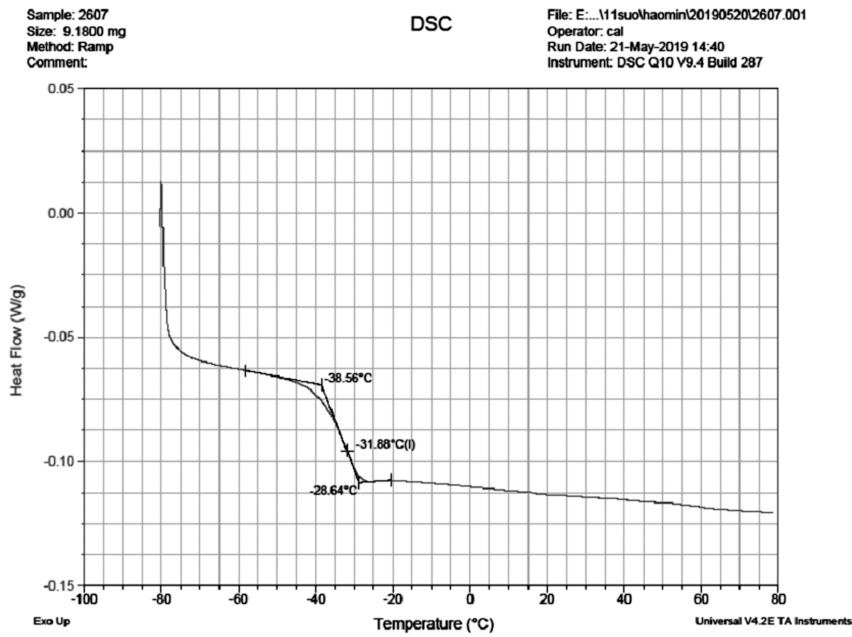


图 6 丁腈橡胶 DSC 曲线
Figure 6 DSC curve of NBR

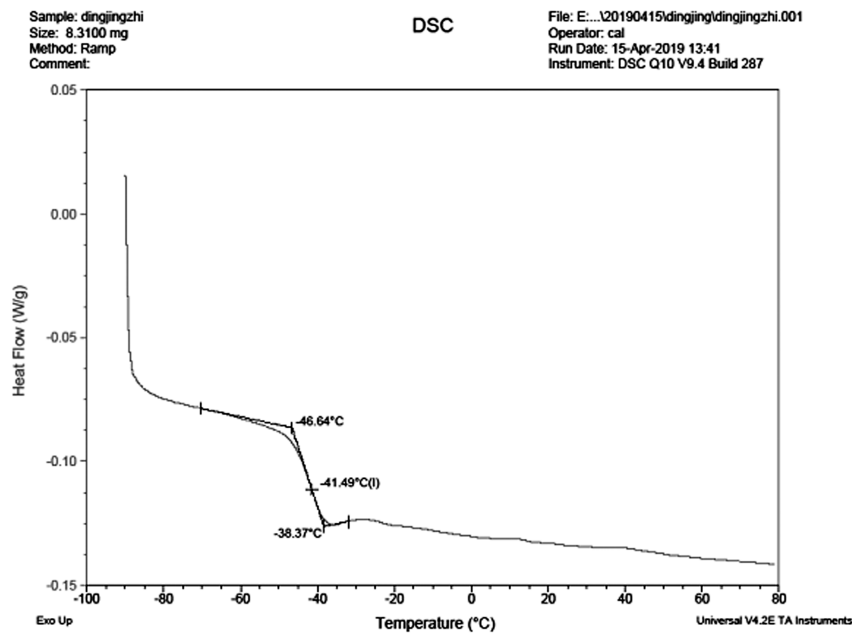


图 7 丁腈酯橡胶 DSC 曲线
Figure 7 DSC curve of BNR

2.3 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶热氧老化前后动态力学性能对比研究

对热氧老化后的丁腈橡胶和丁腈酯橡胶进行动态力学性能试验,在室温下进行频率扫描,扫描范围为 10Hz~200Hz。从图 8 的测试结果看出,在 10Hz~200Hz 的范围内两种橡胶剪切模量随频率的增大没有明显变化,丁腈橡胶剪切模量约为 0.14MPa,丁腈酯剪切模量约为 0.22MPa,丁腈酯的剪切模量明显高于丁腈橡胶;老化后丁腈橡胶剪切模量为 0.16MPa,丁腈酯剪切模量为 0.24MPa,两种橡胶在热氧老化后剪切模量均有提升。丁腈酯的剪切模量高于丁腈橡胶,原因可能是丁腈酯分子链间形成的氢键更多,分子间作用力大,强度高的同时耐热性好。两种橡胶在热氧老化后交联度进一步提高,也就是说相邻两个交联点之间链的平均分子量变小,分子链之间相互作用力变大,这导致两种橡胶在热氧老化后剪切模量增大。

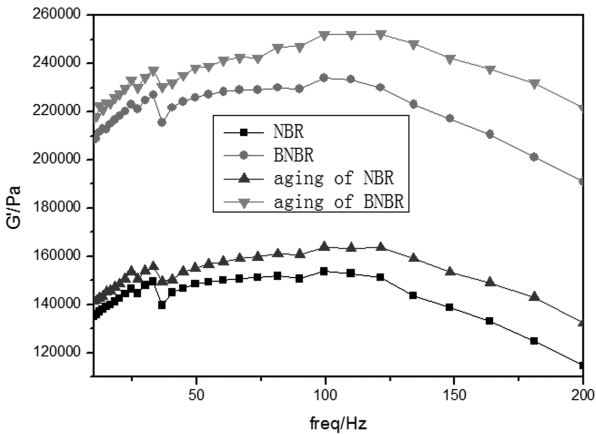


图 8 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶热氧老化前后剪切模量与频率的关系曲线

Figure 8 Variation of shear modulus with frequency before and after thermo-oxidation of NBR and BNBR

从图 9 的测试结果看出,在 10Hz~200Hz 范围内两种材料的损耗因子随着频率增加逐渐升高,老化前丁腈橡胶损耗因子大于丁腈酯橡胶,老化后两种材料的损耗因子均增大,丁腈橡胶损耗因子仍然高于丁腈酯橡胶。两种材料损耗因子随着频率增加而逐渐升高,是因为在 10Hz~200Hz 范围内,高分子链段运动经历了从跟得上外力变化到不完全跟得上外力变化的过程,内耗在该频率范围表现得很明显。丁腈橡胶损耗因子大于丁腈酯橡胶,原因是丁腈橡胶有极性较强的侧腈基,因而链段运动时内摩擦阻力较大,内耗高;丁腈酯橡胶中酯基体积较大,空间位阻较大,分子链内旋转位阻增加,将机械能转变成热能的能力差,所以损耗因子偏低。老化后损耗因子增大是由于老化过程中交联程度更高,交联点密度更大,分子链之间相互运动的作用力更强,内耗增加,导致损耗因子进一步提高。

3 结论

- (1)丁腈橡胶和丁腈酯橡胶物理机械性能相当,经过 125℃×168h 热氧老化试验后丁腈酯橡胶的物理机械性能优于丁腈橡胶;
- (2)在动态力学性能试验中,丁腈酯橡胶的损耗峰向低温偏移。这是由于丁腈橡胶的腈基极性强于酯基。另外,丁腈酯的酯基具有一定柔性,这种柔性侧基的存在相当于起了增塑剂的作用,综合因素导致丁腈酯橡胶在低温下的动态力学性能优于丁腈橡胶。采用 DMA 的方法考察高分子材料尤其是橡胶材料的模量、损耗因子和玻璃化转变温度等动态力学性能更有实际意义;
- (3)热氧老化后丁腈橡胶和丁腈酯橡胶交联度进一步提高,交联点的增加使分子链之间的相互作用力变大导致剪切模量增大。丁腈橡胶的损耗因子更大,原因是丁腈橡胶有极性较强的侧腈基,链段运动时内摩擦阻力较大内耗高。热氧老化后交联程度更高,交联点密度更大,分子链之间相互运动的作用力

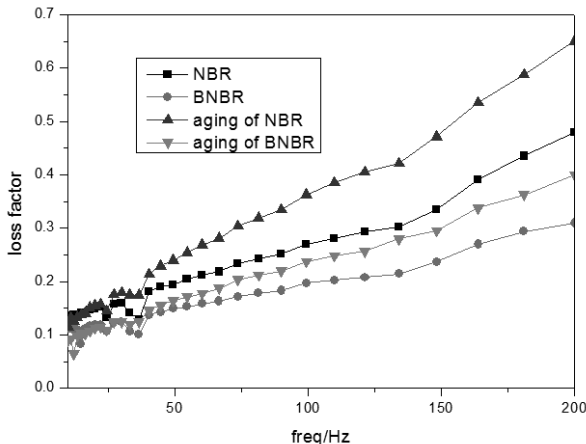


图 9 丁腈橡胶和丁腈酯橡胶热氧老化前后损耗因子与频率的关系曲线

Figure 9 Variation of loss factor with frequency before and after thermal aging of NBR and BNBR

更强,内耗增大,损耗因子进一步提高。

参考文献:

- [1] 游海军,张保岗,刘晓,刘莉. 弹性体,2015,25(5):60~64.
- [2] 魏新鹏,岳冬梅,张立群. 2010 年全国高分子材料科学与工程研讨会,2010.
- [3] Bystritskaya E V. Polymer Testing,2012,32(2):197~201.
- [4] 阙刚,彭旭东,沈明学,孟祥铠. 润滑与密封,2018,43(2):18~25.
- [5] 张建伟,熊英,郭少云,蒋成凯,朱忠猛,蒋晗. 高分子材料科学与工程,2015,31(11):56~59.
- [6] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,2000,37~42.
- [7] 卞正军. 世界橡胶工业,2013,40(8):42~44.
- [8] 王博,邹涛,苍飞飞,赵瑾等. 橡胶科技,2017,1:12~16.

Comparative Study on Properties of NBR and BNBR

TANG Huai-guo¹, DING Fang-zheng²

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. The Sixth Military Representative Office of the Airborne Equipment Department in Beijing, Beijing 100013, China)

Abstract: The physical mechanical properties and dynamic mechanical properties of NBR and BNBR during thermal-oxidative aging were compared, The effects of molecular structure on thermal-oxidative aging and dynamic mechanical properties were discussed. The results showed that the physical mechanical properties of NBR and BNBR were similar, and BNBR exhibited better mechanical properties after thermal oxidative aging test. In the dynamic mechanical properties test, the polarity of NBR is stronger than BNBR, the interaction force is greater, the rotation of single bond is more difficult, and the flexibility of chain is worse. At the same time, the BNBR has flexibility. The dynamic mechanical properties of BNBR at low temperature are better than that of NBR due to these two factors. The degree of crosslinking of the NBR and BNBR is further improved after thermal aging resulting in an increase in the shear modulus. The larger loss factor of NBR is due to the fact that the NBR has a more polar side nitrile group, The internal friction is further increased and the loss factor is further improved after thermal aging.

Key words: BNBR; Glass transition temperature; Thermo-oxidative aging; Dynamic mechanical properties