# 低温耐油蒙脱土/氢化丁腈的制备和性能研究

## 张继华 吴福迪 皂伟涛 王立峰 赵云峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用热机械共混的方法,制备了有机蒙脱土(OMMT)/低温氢化丁腈(HNBR)的橡胶材料。热混 炼工艺增强了 OMMT 在氢化丁腈中的分散性能,从而获得了性能优异的 HNBR 橡胶。SAXS、SEM 和 TEM 照 片展示了 OMMT 主要以插层结构和少量聚集体存在 HNBR 橡胶中。DSC 曲线和压缩耐寒系数测试表明,少量 添加 OMMT,可在不明显限制 HNBR 橡胶分子链的运动条件下,提高 HNBR 填料网络密度,增加橡胶内部的网 络协同密度,从而增强 HNBR 橡胶的低温弹性。少量 OMMT(<10 phr)可大幅度提高 HNBR 橡胶的力学性能, 但随着 OMMT 添加量继续增加,橡胶力学性能提高不明显。DMA 测试表明,添加 OMMT 可提高其和 HNBR 橡胶的结合力及分散效果,成为增强 HNBR 橡胶力学性能的主要原因;与纯 HNBR 相比可提高橡胶的耐油性能。因此 OMMT/HNBR 复合材料是一种具有低温液压密封应用前景的橡胶材料。

关键词 有机蒙脱土,橡胶,氢化丁腈,低温,耐油性能

## Preparation and Properties of Low-Temperature and Oil-Resistance OMMT/HNBR Rubber

Zhang Jihua Wu Fudi Zao Weitao Wang Lifeng Zhao Yunfeng (Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Using the methods of thermal twin roller mixing, the OMMT/HNBR rubber were prepared. The dispersion of OMMT in HNBR was enhanced by the preparations, thus good properties of HNBR were obtained. The results of SAXS, SEM and TEM showed that the OMMT layers were intercalated in the HNBR matrix and formed a few aggregations. DSC plots and cold-resistance coefficient results displayed that the addition of OMMT is not restricted the chain segment motions of HNBR, but increased the density of filler networks which thus improved their low-temperature elasticity. By the addition of OMMT into HNBR, the mechanical properties of nanocomposites increased. However, when the content of OMMT was beyond 10 phr, the amount of their aggregations increased and thus the mechanical properties slowly improved. DMA measurements showed that there are strong interfaces between HNBR and OMMT which lead to high mechanical properties of HNBR. In contrast with pure HNBR, the incorporation of OMMT is helpful to improve the oil-resistance of HNBR. Therefore, we believe that OMMT/HNBR rubber is a high-performance oil-sealing material at the low temperature.

Key words OMMT, Rubber, HNBR, Low-temperature, Oil-resistance property

#### 0 引言

由于橡胶具有优异的弹性特征,因此成为液压密 封产品中重要的聚合物材料之一。使用填料不仅可 以对橡胶进行补强,还可提高加工性能,降低成本。

炭黑是橡胶最常用的填料。除聚集体或大尺寸 的填料网络结构外,炭黑的表面活性是炭黑增强橡胶 (提高橡胶/填料界面性能)的关键因素。而与炭黑 相比,其他微米级尺寸无机填料如碳酸钙、云母和陶 土等,由于与橡胶的亲和力不足,因此易形成更大的 聚集体,成为内部的缺陷,通常的解决办法可依靠偶 联剂等增加填料/橡胶界面作用。纳米填料技术的出现极大推进了橡胶的增强效果<sup>[1-3]</sup>。填料的纳米尺度和高的形状比增大填料的比表面积,是造就纳米橡胶材料优良性能的原因。填料在聚合物中可形成一个玻璃化界面,通过界面的"粘接"作用,将载荷有效地从橡胶上传递到填料上,起到补强作用,将载荷有效微米级填料相比,纳米填料与橡胶间可形成更多的微界面,在小的体积填充量条件下,也起到明显的补强作用<sup>[4-7]</sup>。因此研究纳米复合作用是橡胶材料研究中的重要内容<sup>[4-10]</sup>。

收稿日期:2012-11-05

作者简介:张继华,1978年出生,博士,主要从事高分子材料及其应用研究工作。E-mail:zjhicca@iccas.ac.cn

目前氢化丁腈橡胶(HNBR)的主要制造商为日本 Zeon 公司和德国的拜耳公司。由于 HNBR 分子链 柔性增加,分子链更易堆砌、结晶,故虽然不会使橡胶 在非常低的温度下脆化(-60℃以下),但会使其在低 温下大幅增硬,失去弹性。Zeon 公司采用三元聚合 物工艺,打破了低 ACN 含量 HNBR 的乙烯链结晶过 程,并引入大侧基的第三单体,阻碍乙烯链的堆砌,从 而根本上解决了 HNBR 的低温柔性差的缺点。通过 加入增塑剂等配合剂, HNBR 最低使用温度可在一 定程度上满足工程应用需求<sup>[11-13]</sup>。虽然解决了 HNBR 的低温性能,但随之带来由于结晶能力下降, 低温 HNBR 的力学性能大幅下降,耐油性能和耐高 温性能也降低,因此开发兼顾低温、耐油和高强度的 HNBR 橡胶成为了高压油类密封技术中一个亟待解 决的问题。

本文采用混炼工艺,在低温品级 HNBR 中加入 有机改性蒙脱土(OMMT),构建 OMMT 填料网络,制 备 OMMT/HNBR 橡胶材料。通过分析 OMMT 在橡胶 材料中的微观形貌和作用机理,探索 OMMT 对 HNBR 的力学、低温和耐油性能的影响,旨在兼顾 HNBR 低 温弹性的基础上,提高其力学和耐油性能,为今后 HNBR 的低温耐油密封应用提供理论和基础数据。

## 1 实验

## 1.1 原材料

实验用 HNBR 橡胶, 日本 Zeon 公司(牌号 4320),丙烯腈含量 19% 左右。硫化剂为过氧化二异 丙苯(DCP),国药集团化学试剂有限公司。有机改 性 OMMT,美国 Nanocor 公司[牌号为 1.31ps,其中 OMMT 的分子结构为  $M_{+y}$ ( $Al_{2-y}Mg_y$ )( $Si_4$ ) $O_{10}$ (OH)<sub>2</sub>nH<sub>2</sub>O,表面改性剂为 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)16CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>和 硅氧烷改性的钠基 OMMT,电镜照片见图 1]。助硫 化剂三异丙基异氰脲酸酯(TAIC),湖南浏阳化工有 限公司。防老剂 MB,黄岩浙东橡助化工有限公司。 防老剂 RD,中国石化南化公司化工厂。硬脂酸、氧 化锌和氧化镁均市售。



▲ I OMMI 的扫抽电镜照片 Fig. 1 SEM image of OMMT

## 1.2 试样制备

为了保证 HNBR 的弹性,采用过氧化物硫化体

系。基本配方(按质量份)为:HNBR 100,DCP 3;防 老剂 3; ZnO 3;MgO 3;SA 1;TAIC 1.5。OMMT 的添 加量分别为 5、10、15 和 20 phr。

将 HNBR 塑炼 3~5 遍后,在 90℃以上的辊温 下,加入 OMMT,放置到室温后,再加入其他小料,在 常温上开炼机混炼,打三角包、薄通出片,直至混炼均 匀,下片。混炼胶在 160℃正硫化时间下于平板硫化 机上成型。硫化胶的二段于 150℃处理 4 h。

## 1.3 测试与表征

断面形貌及能谱分析(AES)由 SEM 观察(LEI-CA 公司,S440),扫描电压为 15 kV。

动态力学性能由黏弹谱仪(DMA)测试(法国 METRAVIB公司,VA 4000),测试标准为 GJB 981— 1990,扫描频率为 125 Hz,扫描温度范围为-30~ 150℃,扫描速率为 3℃/min。

小角衍射谱(SAXS)由 SAXSess 仪器(Anton Paar, Cu Kd, 波长λ为0.154 06 nm), 角度扫描范围为0°~40°。

硫化胶硬度按 GB/T 531.1—2008 测试。硫化胶 拉伸性能按 GB/T 528—2009 由电子万能拉力机测试。

傅里叶红外光谱仪为 BIO - RAD 公司的 FTS3000。测试波数为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,误差为 2 cm<sup>-1</sup>。

示差扫描量热仪 DSC,测试温度为-150~60℃, 扫描速率为 20℃/min。

## 2 结果与讨论

## 2.1 工艺的影响

图 2 是不同炼制工艺制备的 OMMT/HNBR 的液 氮脆断表面 SEM 照片。由图 2(a)可知,片状的 OM-MT 在高温炼制的 HNBR 橡胶内部分散较均匀,宽度 尺寸在 50~400 nm。为区别 OMMT 和其他填料,如 氧化锌和氧化镁等,除了考虑 OMMT 为片状形态外, 采用能谱观察也能分辨是否为 OMMT。由图 2(b)可 知,分析的主要元素为 C、O、Si、Mg 和 Al,判定观察的 片状填料为 OMMT。由图 2(c)可知,除分散均匀的 填料外,有明显的填料聚集体,该聚集体为 OMMT 聚 集体。由图 2(d)可知,OMMT 的聚集体主要为大量 的片层结构组成。因此,对比图 2(a)和(c),热混炼 工艺明显提高了 OMMT 的分散性。

表1是在10 phr OMMT 含量下不同工艺炼制胶料的力学、低温和耐油性能。由表可知,高温混炼工艺的 HNBR 橡胶的硬度、拉伸强度、抗撕强度和拉断伸长率均明显高于常温混炼的橡胶。与常温炼制的胶料相比,其拉伸强度超过了3倍。胶料的低温弹性用压缩耐寒系数表示。由图1可知,在-30和-35℃条件下,高温炼制的橡胶压缩耐寒系数均略高于常温炼制的橡胶。而对于胶料的耐油性能,两种工艺的胶料耐油性相当,体积变化率显示胶料对液压油有较明

显的溶胀作用。热混炼工艺制备的胶料具有更好的

综合性能。



表 1 在 10 phr OMMT 含量下不同工艺炼制胶料的力学、低温和耐油性能

 Tab. 1
 Mechanical, low temperature and oil-proof properties of the rubber composite refined by different technologies under 10 phr content of OMMT

泪床工士	硬度	拉伸强度	拉断伸长率	拉断永久变形	抗撕强度	压缩耐寒系数		压缩永久	体积变
化炼工乙	Shore A	/MPa	/%	/%	∕kN•m	−30°C	−35 °C	变形 <sup>1)</sup> /%	化率2)/%
高温	59	9.61	268	10.2	19	0.691	0.213	9.29	39.4
常温	55	2.28	110	2	13.8	0.666	0.202	-	39.6

注:1)100℃/70 h,10<sup>#</sup>液压油;2)100℃/72 h,10<sup>#</sup>液压油。

## 2.2 小角 X 射线衍射(SAXS)分析

通常 OMMT 在橡胶中以相分离、剥离、插层和插 层/聚集形态存在。相分离形态是橡胶与 OMMT 间 没有明显作用,OMMT 以微米级颗粒形式存在于橡胶 内部。而剥离形态是 OMMT 以纳米单片层形式存在 橡胶内部,达到最佳的分散效果。因此,从橡胶的应 用出发,OMMT 在橡胶中呈现剥离形态是最佳的分散 形式。为考察 OMMT 在 HNBR 橡胶中的分散情况, 采用小角衍射进行了 OMMT(001) 晶面的衍射角观 察。根据布拉格方程,X 射线入射光波长  $\lambda$  与衍射角 q 有关系: $\lambda = 2d \sin q$ 。其中 d 是晶面间距,可以计算 OMMT 在橡胶分子插层或剥离的情况。图 3 是不同 含量 OMMT 的 HNBR 的 SAXS 图。由图 3(a) ~ (e) 可知,衍射图案上出现多级衍射条纹,说明 OMMT 在 橡胶内部呈现多级插层结构分散。根据文献[2] 报 道,橡胶的极性与 OMMT 的存在形态有关。由于所 用 HNBR 的丙烯腈含量较少,极性略低,因此 OMMT 在 HNBR 橡胶中主要以插层形态为主<sup>[5]</sup>。图 3(f)是 测试的衍射图谱。明显观察到 OMMT 两级分散结 构。通过计算,5、10、15 和 20 phr 含量 OMMT 橡胶的 OMMT(001)晶面间距由纯 OMMT 的2.22 nm 增加到 3.21、3.41、3.42 和 3.45 nm,逐渐趋于恒定,且衍射 强度随 OMMT 含量的增加而增大。而橡胶中 OMMT 二级结构的晶面(002)则集中在 1.66 nm 左右,没有 明显间距变化,且衍射强度也随 OMMT 含量的增加 而增大。由图 3(g)可知,10 phr OMMT 含量的地刻 了晶面插层间距的最大值,随着 OMMT 含量的继续 增加,插层效果不明显。因此,10 phr OMMT 可能是 最佳填充含量。





Fig. 3 SAXD diagram of HNBR rubber material with different content of OMMT

## 2.3 TEM 分析

图 4 是 5 和 10 phr OMMT 含量的 HNBR 的不同 放大倍数的 TEM 图。可以看出,橡胶中明显存在两 相结构,OMMT 富集相和橡胶基体的连续相。OMMT 富集相中主要为 OMMT 单层剥离形态和少量聚集 体。OMMT 单层厚度在 1 nm 左右,宽度在 100 ~ 300 nm。随着 OMMT 含量的增加,橡胶基体中 OMMT 的 聚集体明显增加。由于 OMMT 良好的分散性,决定 橡胶有更好的物理性能。



(a) 5 phr OMMT
 (b) 10 phr OMMT
 图 4 不同含量 OMMT 的 HNBR 材料的 TEM 图
 Fig. 4 TEM diagram of HNBR rubber
 with different content of OMMT

## 2.4 DSC 和低温性能分析

图 5 是 5、10、15 和 20 phr OMMT 的 HNBR 材料 的 DSC 曲线图。由图 5 可知,随着 OMMT 含量增加, 橡胶的  $T_g$  几乎没有移动,在-27℃左右。对比文献 [8]报道,添加 OMMT 后的聚合物  $T_g$  向高温或低温 移动没有明确结论。这可能与聚合物基体的极性和 OMMT 表面基团的相互作用有关。虽然 OMMT 的纳 米插层效应会增加 OMMT 与 HNBR 的相互作用,限

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2013 年 第1期

制 HNBR 的分子链运动,使 HNBR 的  $T_g$  向高温移动,但同时 OMMT 表面的长链改性剂会与 HNBR 的分子链进行缠解,增加交联点间的距离,会减低 OM-MT 对分子链的约束,降低 HNBR 的  $T_g$ (增塑效应)。因此,在两种效应的共同作用下,OMMT/HNBR 的  $T_g$ 没有发生明显移动。





表 2 是不同 OMMT 含量下胶料在-30 和-35℃下 的压缩耐寒系数。由于 HNBR 橡胶的 *T<sub>g</sub>* 在-30℃ 附 近,因此在-35℃下,不同 OMMT 含量 HNBR 的压缩耐 寒系数已呈现较低值。而在-40℃温度环境下,所有的 胶料几乎丧失了回弹性能。在相同温度条件下,比较 不同 OMMT 含量的 HNBR 的压缩耐寒系数最大。由于 OMMT 含量的 HNBR 橡胶压缩耐寒系数最大。由于 OMMT 在 HNBR 中形成了较强的填料网络,虽然这种

网络作用不会造成上述 T<sub>g</sub>的移动,但是却明显增加了 微观交联点的数量,提高了整个橡胶的交联网络密度, 从而提高了其回弹性能。因此,OMMT/HNBR 具有良好的低温性能。

## 表 2 不同 OMMT 含量下胶料的压缩耐寒系数 Tab. 2 Coefficients of cold-resistance of rubber

with unlerent content of Owner	with	different	content	of	OMMT
--------------------------------	------	-----------	---------	----	------

OMMT 含量	压缩耐	寒系数
∕phr	−30°C	−35°C
0	0.544	0.125
5	0.654	0.204
10	0.691	0.253
15	0.658	0.202
20	0.658	0.219

### 2.5 DMA 分析

DMA 分析法特别适合检测聚合物纳米复合材料的分子动态,甚至可以判定填料/聚合物界面层的厚度。因此对 OMMT/HNBR 橡胶体系,用 DMA 进行了表征。图 6(a)是损耗因子  $tan\delta$  与温度的关系。由图可知,随着 OMMT 含量的增加, $tan\delta$ 峰位向高温方向移动。需要强调的是,正如 Huang 等人的研究结果<sup>[11]</sup>所示,不能把  $tan\delta$ 峰值直接当作是链段运动的  $T_g$ ,因为 $tan\delta$ 峰值不仅反映的链段运动,而且还反映出各种次级转变温度,在 OMMT/聚合物体系中,应更多的把 $tan\delta$ 峰位认为是两者的相互作用或者是基体的极性造成的。根据 K. Ziegel 和 A. Romanov 的研究,OMMT填充体系的  $tan\delta$ 峰 $(tan\delta_a)$ 可以用下式估算;

$$\tan \delta_{\rm c} = \tan \delta_{\rm R} / (1 + \Phi_{\rm OM} B) \tag{1}$$

式中, $\Phi_{OM}$  是 OMMT 的体积分数; *B* 是橡胶/OMMT 的作用参数; tan $\delta_{R}$  是纯橡胶的 tan $\delta$  峰。由式(1)可知,在 *B* 一定的条件下,随着体积分数  $\Phi_{OM}$  的增加, tan $\delta_{c}$  将降低,这与图 6(a) 所示的结果一致。在高速动态作用下,OMMT 表面改性剂的长链分子易与 HN-BR 的分子链缠解,因此 tan $\delta$  峰主要表现的是 OMMT 与 HNBR 的填料网络强相互作用,而不是由于分子链缠解造成增塑效应,因此随着 OMMT 含量增加,造成 tan $\delta_{c}$  峰位向高温方向移动。

由图 6(b) 可知, HNBR 橡胶的玻璃态向橡胶态 呈现一级转变。随着添加量的增加, HNBR 橡胶的玻

表 3

璃态模量逐渐增加,说明橡胶与 OMMT 之间产生强 相互作用,正如炭黑一样,填料网络提高了整个橡胶 的模量。





### 2.6 力学性能分析

表3 是不同 OMMT 含量 HNBR 橡胶的力学性 能。由表3 可知,随着 OMMT 含量的增加,HNBR 橡 胶的拉伸强度发生了明显的增加,而在超过 10 phr 后,增加趋势减慢。与纯橡胶相比,添加 20 phr OM-MT 的 HNBR 拉伸强度提高了约 10 倍,体现了明显 的纳米增强效应。抗撕强度和拉断伸长率随着 OM-MT 含量的增加呈现出类似拉伸强度相似的变化趋 势。硫化橡胶的硬度和拉断永久变形均随 OMMT 含 量的增加而增加。

Tub.9 Mechanical property of Infort Tubber with different contents of OMMIT								
OMMT 含量	硬度	拉伸强度	拉断伸长率	拉断永久变形	抗撕强度	体积变化率/%		
∕ phr	Shore A	/MPa	/%	/%	∕kN•m	(100℃/72 h,10 <sup>#</sup> 液压油)		
0	46	1.03	88.8	2.96	8.25	42.0		
5	53	1.94	100	2.20	11.3	40.3		
10	59	9.61	268	10.2	19.0	39.4		
15	61	8.29	237	9.52	19.0	38.5		
20	64	11.1	261	14.4	22.0	38.5		

## ab. 3 Mechanical property of HNBR rubber with different contents of OMMT

不同 OMMT 含量 HNBR 橡胶的力学性能

## 2.7 耐油性能

图 7(a)是 100℃下 10<sup>#</sup>液压油中放置 72 h 的不同含量 OMMT 的 HNBR 的体积变化率。由图可知,

随着 OMMT 含量的增加, HNBR 橡胶的体积含量降低,但超过 15 phr 含量后降低不明显。与纯橡胶相比,20 phr OMMT 的 HNBR 橡胶的体积变化率降低了

9.5%。图7(b)是 OMMT/HNBR 橡胶的耐油机理示 意图。由于 OMMT 的片层结构以及其在加工过程中 形成的片层取向使得油类分子在橡胶中的运动路径 大大增加,阻碍了油类分子的扩散,提高了复合材料 的耐溶剂性能。当 OMMT 含量较高时,OMMT 在橡 胶中的分散困难,OMMT 片层发生团聚,使得其阻隔 效果下降,耐油性能趋于恒定。因此,填料网络对于 HNBR 的耐油性能起到了重要的作用。



(b) 耐油机理示意图

图 7 OMMT/HNBR 耐油性能



### 3 结论

(1) 热混炼工艺提高了 OMMT 在 HNBR 橡胶内 部的分散效果,因而有利于提高橡胶的性能。

(2)OMMT 在 HNBR 内部以插层和聚集体存在。 随着 OMMT 含量增加,OMMT 在 HNBR 中的聚集体 数目增多。

(3)添加 OMMT,不会造成 HNBR 的  $T_g$  的明显 移动,而 OMMT 与 HNBR 间形成了强烈的填料网络 作用,提高了橡胶的力学性能。 (4) OMMT 在 HNBR 橡胶中有明显的阻隔效应, 提高了橡胶的耐油性能。

(5)综合力学、耐油和低温性能,10 phr OMMT 是 HNBR 最佳的填充含量。

(6) 通过在低温品级的 HNBR 中构建了 OMMT 填料网络, 与主交联网络协同作用, 平衡了橡胶的低 温、力学和耐油性能, 是一种具有良好应用前景的橡 胶密封材料。

## 参考文献

[1] Kim J T, Lee D Y, Oh T S, et al. Characteristics of nitrile-butadiene rubber layered silicate nanocomposites withsilane coupling agent [J]. J Appl. Polym. Sci. ,2003,89(10): 2633–2640

[2] Yen V, James M. Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4
 -polyisoprene and epoxidized natural rubber [J]. J. Appl. Polym.
 Sci., 2001,82(6):1391-1399

[3] Changwoon N, Hyune J, Joong H L, et al. Barrier property of clay/acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposites [J]. Polym. Adv. Technol. ,2002,13(3):649-652

[4] 范文春, 邬润德, 童筱莉, 等. 乳液插层法制备聚合物/ OMMT 纳米复合材料[J]. 化工新型材料, 2004, 32(1):7-11

[5] 吴友平,张立群,王中一,等.粘土/羧基丁腈橡胶纳米复合 材料的结构与性能研究[J].材料研究学报,2000,14(2):188-192

[6] 王益庆,张惠峰,吴友平,等.累托石/NR 纳米复合材 料结构与性能研究[J].橡胶工业,2006,53(3):133-138

[7] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 黏土/天然橡胶纳米复合 材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2005,28(2):135-139

[8] 黄安民,王小萍,贾德民. 原位聚合插层法制备 HNBR 橡胶/OMMT 纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业,2007,30(3);234

[9] Gatos K G, Sawanis N S, Apostolov A A, et al. Nanocomposite formation in hydrogenated nitrile rubber(HNBR)/organomontmorillonite as a function of the intercalanttype[J]. Macro. Mater. and Eng. ,2004,289:1079–1086

[10] Wu J, Huang G, Wang X, et al. molecular dynamic in chlorinated butyl rubber containing organophilic montnorillonite nanoparticles[J]. J. Polym. Res., 2011,18: 2213-2220

[11] 刘霞. 低温 HNBR 技术[J]. 橡胶参考资料, 2005, 35(5):15-20

[12] 郝富森. 改善低温使用性能的氢化丁腈橡胶研究 [J]. 橡胶参考资料,1996,26(1):12-16

[13] 刘霞.改善了低温性能的过氧化物硫化 HNBR/甲 基丙烯酸盐复合材料[J].橡胶参考资料,2006,36(2):12-18

(编辑 李洪泉)