

丁腈橡胶 ANBR3305 与 NBR3305E 的 耐高温性能研究

张保岗^{1*}, 高志兴², 刘晓³, 张路晨¹, 冯晓萌³

(1. 青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042 ;

2. 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司, 甘肃 兰州 730060 ;

3. 青岛海晟泰材料有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要 : 本文主要对比研究了兰化 ANBR3305、NBR3305E 的微观结构和物理机械性能, 包括玻璃化转变温度、丙烯腈含量、各序列结构含量等微观凝聚态结构测试, 以及硫化胶的加工性能、硫化特性和物理机械性能、耐热氧老化性能测试。结果表明 : 未添加防老剂、加入防老剂 4010NA、RD、BLE 时, ANBR3305 优于 NBR3305E 的耐热氧老化性能 ; 防老剂 NAPM 可明显改善 NBR3305E 的耐热氧老化性能 ; 4010NA、RD 有利于改善 ANBR3305 的耐热氧老化性能 ; BLE 不利于其耐热氧老化性能。

关键词 : 丁腈橡胶 ; 微观性能 ; 物理机械性能 ; 耐热氧老化性能

引用论文 : 张保岗, 高志兴, 刘晓, 等 . 丁腈橡胶 ANBR3305 与 NBR3305E 的耐高温性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(9):55-59.

中图分类号 : TQ333.7

文献标识码 : B

文章编号 : 1009-797X(2026)09-0055-05

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2026.09.011

丁腈橡胶 (NBR) 是一种应用广泛的合成橡胶, 其分子链中含有的极性丙烯腈基团, 使得 NBR 的耐非极性介质性能十分优异, 被广泛应用于耐油胶管、胶带、O 型圈、油封等领域, 但是橡胶配方中的传统防老体系, 在使用过程中易因油、溶剂和热的作用抽出而导致其失效。针对此问题, 除了采用高丙烯腈含量的丁腈橡胶之外, 采用氢化丁腈橡胶也可以提高制品的耐热、耐氧化和耐油性能, 但价格昂贵, 往往限制了在普通橡胶制品中的应用。因此常将反应型防老剂通过共聚和接枝等方式聚合到橡胶分子链上。聚稳丁腈橡胶是将反应型防老剂 NAPM 在聚合阶段聚合到分子链上得到功能性橡胶, 在使用条件下是稳定的, 防老剂不会因油、溶剂和热的作用从制品中损失掉, 可延长丁腈橡胶的使用寿命^[1-2]。

本研究主要从生胶微观结构、胶料物理机械性能、耐热空气老化性能、耐热油老化性能等方面对兰化 ANBR3305、NBR3305E 进行对比, 并研究了防老体系对 ANBR3305、NBR3305E 耐热性能的影响, 为丁腈橡胶的高温工况应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ANBR3305, NBR3305E, 中国石油兰州石化公司产品 ; 炭黑 N330、氧化锌、硬脂酸、硫化剂、防老剂均为市售橡胶工业常用助剂材料。

1.2 主要仪器设备

X(S)K-160 型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品 ; Rheomix 3000 型转矩流变仪, 德国哈克公司产品 ; Av500 ¹H-NMR 型核磁共振波谱仪, 布鲁克科技有限公司产品 ; DSC 1/700 型差示扫描量热 (DSC) 仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品 ; RPA2000 橡胶加工分析 (RPA) 仪, 美国 TA 公司产品 ; XLB-D 平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品 ; GT-7017-URP 型热空气老化箱、GT-7080S2 型门尼黏度仪、GT-TCS-2000 型拉力试验机, 高铁

作者简介 : 张保岗 (1988-), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料工程化与性能化。

项目基金 : 甘肃省科技计划资助 (项目编号 : 23ZDGA001)

检测仪器有限公司产品。

1.3 实验配方

标准试验配方 (质量份):

NBR,100; ZnO,3; S,1.5; SA,1; N330,40; TBBS, 0.7。

防老体系配方 (质量份):

NBR,100; ZnO,3; S,1.5; SA,1; N330,40; TBBS, 1。

A-1[#] 空白; A-2[#] NAPM 1.75; A-3[#] RD 2, 40 10NA 1; A-4[#] BLE, 3。

B-1[#] 空白; B-2[#] RD 2, 40 10NA 1; B-3[#] BLE 3 (A 代表 ANBR3305, B 代表 NBR3305E)。

1.4 试样制备

混炼胶的制备: 在开炼机上塑炼 NBR 生胶, 在包辊的堆积胶上加入氧化锌、硬脂酸等小料, 待吃粉完成, 依次加入炭黑、防老剂、促进剂, 最后加入硫磺; 左右进刀切割翻炼均匀、混炼均匀, 调整辊距 1~2 mm, 辊间保持一定的胶量, 薄通 4~5 次、打三角包 5 次; 调整辊距至 2 mm 左右下片得表面光滑、无气泡的混炼胶。

混炼胶在室温下静置 16 h 以上, 在平板硫化仪上进行硫化, 硫化温度为 170 °C, 硫化压力为 10 MPa, 硫化时间为 $t_{90}+2$ min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶微观性能

2.1.1 生胶序列结构及相对含量

观察表 1 数据, 兰化 ANBR3305、NBR3305E 两种丁腈橡胶的序列结构差异不大, 主要以顺式 1,4 结构为主。且二者的 1,2 结构差异不大, NBR3305E 中 1,2 结构略高于 ANBR3305, NBR3305E 丙烯腈含量与 ANBR3305 差异不大, 略高于 ANBR3305。

表 1 三种 NBR 的生胶序列结构及相对含量

项目	ANBR3305	NBR3305E
BBB	34.7	34.3
BBA	11.4	11.4
ABA	32.8	32.8
BAB	21.1	21.6
结合丙烯腈含量 / %	34.9	35.6

2.1.2 生胶凝胶含量和玻璃化转变温度

由表 2 可以看出, NBR3305E 的 T_g 为 -27.59 °C,

ANBR3305 的 T_g 为 -25.63 °C。NBR3305E 的玻璃化转变温度更低, 这是由于 ANBR3305 在分子链中引入了苯环、氨基和酰胺基, 增大了分子间作用力, 阻碍了分子链的运动, 降低了分子链的柔顺性, 提高了玻璃化转变温度^[3]; 同时, ANBR3305 的凝胶含量低于 NBR3305E 的凝胶含量, 可能是因为反应型防老剂 NAPM 的加入, 抑制了聚合反应、降低了凝胶含量^[4]。

表 2 生胶凝胶含量和玻璃化转变温度

项目	ANBR3305	NBR3305E
凝胶含量, %	4.1	8.3
T_g / °C	-25.63	-27.59

2.2 标准配方胶料的加工性能

由表 3 可以看出, ANBR3305 的生胶门尼黏度较低 (47), NBR3305E 的生胶门尼黏度值较高 (52), 这与表 2 中凝胶含量对比结果一致。

表 3 混炼胶的硫化特性

项目	ANBR3305	NBR3305E
LM Mooney (生胶)	47	52
LM Mooney (混炼胶)	61	76
Δ LM	14	24
$F_L / (\text{ANBR} \cdot \text{m})$	1.61	1.54
$F_{\max} / (\text{ANBR} \cdot \text{m})$	14.79	17.63
$F_{\max} - F_L / (\text{ANBR} \cdot \text{m})$	13.18	16.09
t_{10} / min	1.84	2.19
t_{90} / min	5.97	7.63

t_{10} 为胶料的焦烧时间, t_{90} 为工艺正硫化时间, F_L 为最低转矩, F_H 为最高转矩。可以看出, NBR3305E 的 t_{10} 略高于 ANBR3305, NBR3305E 的 t_{90} 较大, 且硫化时间较长, 对比其 t_{90} 和 t_{10} 的差值, 可以看出, NBR3305E 的硫化速度较慢, ANBR3305 硫化速度较快。

F_L 反映胶料的流动性能, 可以看出, 两者流动性差异不大, F_H 最高扭矩与胶料的剪切模数、硬度、定伸强度和交联密度等有关。最大转矩值作为硫化后橡胶交联程度的表征之一, NBR3305E 的 F_H 较高, F_H 和 F_L 的差值反映胶料的硫化交联程度, 可以看出 NBR3305E 的交联程度较 ANBR3305 大。

2.3 标准配方硫化胶性能对比

由表 4 可以看出, 从两种橡胶老化前后性能可知, 120 °C × 24 h 老化后两种硫化胶的拉伸强度增加、伸长率降低, 进一步老化 72 h 后, 硫化胶的拉伸强度和伸长率均大幅下降。硫化胶在 120 °C × 24 h 条件下, 两种硫化胶均呈现了较好的老化性能; 在 120 °C × 72 h 条件下, 虽然 ANBR3305 的拉伸强度变化较小,

NBR3305E 的硬度变化较小,但两者的硬度变化接近 10,拉断伸长率变化接近 50%,说明胶料黏弹性能均已失效^[5]。

表 4 标准配方硫化胶性能对比

项目	ANBR3305	NBR3305E
常温物理性能		
邵尔 A 型硬度 / 度	61	64
拉伸强度 / MPa	17.3	18.5
拉断伸长率 / %	354	387
120 °C ×24 h 热空气老化后		
硬度变化 / 度	+4	+3
拉伸强度变化率 / %	1.3	5.4
拉断伸长率变化率 / %	-13.6	-6.7
120 °C ×72 h 热空气老化后		
硬度变化 / 度	+10	+8
拉伸强度变化率 / %	-15.0	-39.0
拉断伸长率变化率 / %	-44.3	-59.2

2.4 不同防老体系胶料的性能

分析表 5,表 6 数据,各配方硫化胶的硬度均变大、热氧老化拉伸强度变化率和断裂伸长率变化率均降低,对比分析如下:

(1) 对比 A-1[#] (NBR3305E) 与 B-1[#] (AN3305) 标准配方。

硬度变化: B-1[#] < A-1[#];

热空气老化 6 h 时, A-1[#] 的拉伸强度变化率、断裂伸长率变化率数值较小; 14.5 h、24 h、48 h 时, B-1[#] 的变化率较小;

两者 180° 脆断时间, B-1[#] > A-1[#];

即 B-1[#] (AN3305 标准配方) 的耐热氧化性能优于 A-1[#] (NBR3305E 标准配方)。

表 5 不同防老体系硫化胶性能对比

项目	A-1 [#]	A-2 [#]	A-3 [#]	A-4 [#]	B-1 [#]	B-2 [#]	B-3 [#]
邵尔 A 型硬度 / 度	66	66	65	67	67	66	68
拉伸强度 / MPa	16.9	17.3	17.2	18.5	20.5	21.3	22.9
拉断伸长率 / %	404	476	529	500	428	521	491
135 °C ×6h 热空气老化后							
硬度变化 / 度	+5	+5	+6	+5	+3	+4	+6
拉伸强度变化率 / %	-9.8	-8.4	-13.8	-17.1	-23.1	-7.3	-2.6
拉断伸长率变化率 / %	-11	-7.7	-21.9	-30.5	-24.2	-58	-31.2
135 °C ×14h 热空气老化后							
硬度变化 / 度	+13	+13	+7	+9	+6	+8	+8
拉伸强度变化率 / %	-28.8	-20.8	-19.9	-30.4	-23.7	-12.1	-18.6
拉断伸长率变化率 / %	-48.9	-49.7	-54.4	-58.2	-48	-42.5	-49.4
135 °C ×24h 热空气老化后							
硬度变化 / 度	+10	+9	+9	+11	+8	+8	+10
拉伸强度变化率 / %	-46.2	-34.3	-40.3	-50.8	-41.9	-22.4	-25
拉断伸长率变化率 / %	-59.5	-52.3	-59.8	-68.8	-54.3	-49.9	-51.9

表 6 胶料热空气老化 180° 对折现象

样品名称	脆断时间
A1	52 h, 55.5 h, 70 h
A2	83 h, 86 h
A3	86 h、94 h、96 h
A4	52 h、70 h
B1	77 h、94 h、102 h
B3	94 h、115 h
B4	86 h、90.5 h、108 h

(2) 对比 A-2[#] (NBR3305E+NAPM) 与 B-1[#] (AN3305 标准配方)。

硬度变化: A-2[#] < B-1[#];

6 h、14.5 h、24 h 时, A-2[#] 的变化率较小; 随着时间的延长至 48 h, B-1[#] 的变化率较小;

两者 180° 脆断时间, A-2[#] > B-1[#];

即 A-2[#] (NBR3305E+NAPM) 的耐热氧性能优于 B-1[#] (AN3305 标准配方)。

(3) 对比 A-3[#] (NBR3305E+RD、4010NA) 与

B-3[#] (NBR3305E+RD、4010NA)。

硬度变化: 两者相差不大;

B-3[#] 硫化胶拉伸强度变化率、断裂伸长率变化率数值较小;

两者 180° 脆断时间, B-3[#] > A-3[#];

即 B-3[#] (NBR3305E+RD、4010NA) 的耐热氧化性能优于 A-3[#] (NBR3305E+RD、4010NA)。

(4) 对比 A-4[#] (NBR3305E+BLE) 与 B-4[#] (AN3305+BLE)。

硬度变化: 两者相差不大;

B₄ 的拉伸强度变化率、断裂伸长率变化率数值较小;

两者 180° 脆断时间, B-4[#] > A-4[#];

即 B-4[#] (AN3305+BLE) 的耐热氧化性能优于 A-4[#] (NBR3305E+BLE)。

(5) 对比 B-1[#]、B-3[#]、B-4[#]。

硬度变化： $B-1^\#$ ， $B-3^\# < B-4^\#$ ；

$B-3^\#$ 、 $B-4^\#$ 的拉伸强度变化率较小；6 h 时，断裂伸长率变化： $B-1^\# < B-4^\# < B-3^\#$ ，14.5 h、24 h、48 h 的断裂伸长率变化相差不大；

180° 脆断时间， $B-3^\# > B-4^\# > B-1^\#$ ；

即 $B-3^\#$ 的耐热氧性能优于 $B-1^\#$ 、 $B-4^\#$ 。

表 7 耐热氧老化性能对比

标号	防老剂	排序
a	空白	$B1 > A1$
b	NAPM	$A2 > B1$
c	RD、4010NA	$B3 > A3$
d	BLE	$B4 > A4$
e	ANBR3305	$B3 > B1 > B4$

综上，由 a、c、d 组得出结论见表 7：未加防老剂或加入防老剂 4010NA、RD、BLE 后，ANBR3305 的热氧老化性能始终优于 NBR3305E 硫化胶；由 b 组得出结论：加入防老剂 NAPM，明显改善了 NBR3305E 的耐热氧老化性能，且优于加入 NAPM 的 ANBR3305 的耐热氧老化性能；由 c 组得出结论：4010NA、RD 有利于改善 ANBR3305 的耐热氧老化性能，BLE 不利于 ANBR3305 的耐热氧老化性能。

3 结论

(1) 兰化 ANBR3305、NBR3305E 两种丁腈橡胶的序列结构差异不大，且二者的 1,2 结构差异不大，NBR3305E 中 1,2 结构略高于 ANBR3305，NBR3305E 丙烯腈含量与 ANBR3305 差异不大，略高于 ANBR3305。

(2) ANBR3305 的分子链中引入了苯环、氨基和酰胺基，降低了分子链的柔顺性，提高了玻璃化转变

温度；同时，ANBR3305 的凝胶含量低于 NBR3305E 的凝胶含量。

(3) 标准配方下，经 120 °C × 24 h 热空气老化后，兰化 ANBR3305、NBR3305E 两种丁腈橡胶两种硫化胶均呈现了较好的老化性能；经 120 °C × 72 h 热空气老化后，胶料的综合物理机械性能已失效。

(4) 未添加防老剂时，耐热氧老化性能：ANBR3305 优于 NBR3305E，耐热油老化性能：NBR3305E 优于 ANBR3305。

(5) 加入防老剂 4010NA、RD、BLE 后，ANBR3305 的热氧老化性能始终优于 NBR3305E 相应配方硫化胶的热氧老化性能。

(6) 加入防老剂 NAPM，明显改善了 NBR3305E 的耐热氧老化性能：NBR3305E+NAPM 优于 ANBR3305。

(7) 各组防老剂比较，4010NA、RD 有利于改善 ANBR3305 的耐热氧老化性能；BLE 不利于其耐热氧老化性能。

参考文献：

- [1] 王文福，李伍民. 反应型不抽出防老剂 NAPM 在丁腈橡胶中的应用 [J]. 特种橡胶制品，2002,23(5):24-26.
- [2] 逯云玲. 反应性防老剂 NAPM 的合成及其在 NR 中的应用研究 [D]. 大连理工大学，2007.
- [3] 丁磊，丁晓冬. 丙烯腈含量对丁腈橡胶性能影响的分子动力学模拟研究 [J]. 合橡胶工业，2025,72(11):812-819.
- [4] 肖瑞，高卫光. 反应型防老剂对丁腈橡胶聚合反应的影响 [J]. 黏接，2012,33(08):54-56.
- [5] 周一帆，张怀宽，李晓强. 丁腈橡胶耐热空气老化因素的对比研究 [J]. 青特种橡胶制品，2019,40(03):20-22.

Study on the high-temperature resistance of nitrile rubber ANBR3305 and NBR3305E

Zhang Baogang^{1*}, Gao Zhixing², Liu Xiao³, Zhang Luchen¹, Feng Xiaomeng³

(1. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;

2. PetroChina Company Limited Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, Gansu, China;

3. Qingdao Haishengtai Materials Co. LTD., Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: This article conducts a comparative study on the microstructure and physical and mechanical properties of Lanzhou ANBR3305 and NBR3305E, including tests on micro-condensed structure such as glass transition temperature, acrylonitrile content, and content of various sequence structures, as well as tests

Key words: nitrile rubber; micro-properties; physical and mechanical properties; thermal-oxidative aging resistance

Two major tire intelligent renovation projects in Shandong complete filing

摘编自“中国轮胎商务网”