

基于溶解度参数分析方法的 IPN 密封材料研究

吴力力¹, 丁玉奎¹, 甄建伟¹, 陈思扬¹, 张伟光², 王霞³, 张国兴³

(1.军械工程学院, 石家庄 050003; 2.66352 部队, 北京 101508; 3.69223 部队, 拜城 842300)

摘要: **目的** 基于耐溶剂性原则选择硝酸异丙酯的密封材料。**方法** 通过溶解度参数的计算验证丁腈橡胶 (NBR) 与 IPN 会产生溶胀效应。根据聚合物的耐溶剂性原则, 选择三元乙丙橡胶 (EPDM) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 代替丁腈橡胶, 而后比较各材料与 IPN 的溶解度参数差值。**结果** IPN 在 NBR 的可溶球体范围内, 两者的三维溶解度参数十分接近; IPN, EPDM 与 PTFE 的一维溶解度参数分别为 8.6, 7.7, 5.14, EPDM 与 IPN 的溶解度参数较为接近; PTFE 与 IPN 的溶解度参数相差较大。**结论** EPDM 与 PTFE 均比 NBR 更适合密封 IPN, 其中 EPDM 最适合密封 IPN。

关键词: 丁腈橡胶; 三元乙丙橡胶; 聚四氟乙烯; 溶解度参数

中图分类号: TB489 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0083-05

IPN Sealing Material Based on Solubility Parameter Analysis Method

WU Li-li¹, DING Yu-kui¹, ZHEN Jian-wei¹, CHEN Si-yang¹,
ZHANG Wei-guang², WANG Xia³, ZHANG Guo-xing³

(1.The Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2.66352 Troops, Beijing 101508, China;
3.69223 Troops, Baicheng 842300, China)

ABSTRACT: The work aims to select the sealing material of isopropyl nitrate (IPN) based on the solvent resistance principle. The fact that nitrile rubber (NBR) and IPN would result in swelling effect was verified by calculating the solubility parameters. According to the principle of solvent resistance, EPDM rubber and polytetrafluoroethylene (PTFE) were selected instead of NBR. Then, the difference between the solubility parameters of each material and IPN was compared. IPN was within the range of NBR soluble sphere and the three-dimensional solubility parameters of both were very close. The one-dimensional solubility parameters of IPN, EPDM and PTFE were 8.6, 7.7 and 5.14, respectively. The solubility parameters of EPDM and IPN were close to each other; the solubility parameters of PTFE and IPN were quite different. EPDM and PTFE are more suitable for sealing IPN than NBR, and EPDM is the most suitable for sealing IPN.

KEY WORDS: nitrile rubber; EPDM; polytetrafluoroethylene; solubility parameters

单兵云爆弹是一种新型高能弹药, 通过燃料爆炸产生的冲击波超压与高温对目标造成杀伤^[1-2]。弹体所装配的云爆剂采用的是硝酸异丙酯 (IPN) 与镁粉的混合燃料, 并选择丁腈橡胶 (NBR) 作为密封材料来密封云爆剂。在长期贮存过程中, 云爆剂中的 IPN 不可避免地会与密封 NBR 接触, 常常会发生 IPN 渗漏挥发的现象, 对弹药的质量和毁伤性能产生不良影响^[3]。同时, IPN 是一种无色、有刺激性气味的有毒液体, 其挥发气体对弹药库房的管理人员也会造成危

害^[4], 因此有必要选择一种新的密封材料代替 NBR 来密封 IPN。

这里拟通过溶解度参数的计算, 来验证 NBR 与 IPN 会产生溶胀效应。根据聚合物的耐溶剂性原则中的极性相似原则, 选择与弱极性的 IPN 极性相差较大的 EPDM 与 PTFE。通过计算 EPDM 和 PTFE 与 IPN 的溶解度参数差值, 来验证 EPDM 和 PTFE 耐 IPN 性能是否优于 NBR, 最后分析比较 EPDM 与 PTFE, 选择一种最为合适的材料来密封 IPN。

收稿日期: 2017-05-24

作者简介: 吴力力 (1993—), 男, 军械工程学院硕士生, 主攻弹药处理。

通讯作者: 丁玉奎 (1965—), 男, 军械工程学院副教授, 主要研究方向为弹药处理。

1 聚合物的耐溶剂性原则

1.1 极性相似原则

极性相似原则即极性大的溶质易溶于极性大的溶剂, 极性小的溶质易溶于极性小的溶剂, 这一原则对于判断高分子的耐溶剂性同样具有一定的适用性^[5]。极性高分子材料如聚醚、聚乙烯醇缩醛、聚酰胺、聚乙烯醇等, 不溶或难溶于烷烃、甲苯等非极性溶剂中, 但可分别溶胀或溶解于水、醇、酚等强极性溶剂; 中等极性高分子材料如聚氯乙烯、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、氯丁橡胶等, 对溶剂具有选择性适应能力, 但大多数不耐酯、酮、卤代烃等中等极性溶剂; 非极性高分子材料如天然橡胶、无定型聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等, 可溶于汽油、苯、甲苯等非极性溶剂中, 但对醇、水、酸、碱、盐的水溶液等极性介质较耐腐蚀, 对中等极性的有机酸、酯等有一定的耐腐蚀能力; 交联型高分子材料如硫化橡胶、热固性树脂因大分子间的交联改变了耐溶剂能力, 且与交联程度相关; 含硫量低的天然橡胶在汽油、苯、甲苯等非极性溶剂中体积能够呈数倍地溶胀, 含硫的质量分数达到 30% 的天然橡胶在苯、卤代烃等非极性溶剂中溶胀程度则小很多。

1.2 溶解度参数相近原则

1.2.1 非极性的聚合物

对于非极性的聚合物混合时, 聚合物与溶剂的溶解度参数越相近, 越能产生溶胀效应, 甚至发生溶解^[6]。硫化橡胶在与溶剂溶胀过程当中, 其自由能的变化为: $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$ 。其中 ΔG_M , ΔH_M , ΔS_M 分别为高分子聚合物与溶剂分子混合的 Gibbs 混合自由能、混合热和混合熵; T 为溶胀体系温度 (K)。

在等温、等压条件下, 当交联聚合物能够自发地进行产生溶胀效应时, 必须满足 $\Delta G_M < 0$, 即 $\Delta H_M - T\Delta S_M < 0$ 。在一般情况下, 溶胀过程中体系分子趋于混乱, 故 $\Delta S_M > 0$, T 为非负值, 因此 ΔG_M 的正负取决于 ΔH_M 的正负和大小。若反应过程中放热, 即混合热变化值 $\Delta H_M < 0$, 则 $\Delta G_M < 0$, 反应就能自发进行。若反应过程吸热或无热量交换, 即 $\Delta H_M \geq 0$, 要使 $\Delta G_M < 0$, 就必须满足 $\Delta H_M < T\Delta S_M$ 。

20 世纪 60 年代, 人们在研究混合过程中没有体积变化过程 ($\Delta V = 0$) 的 2 种低分子液体的混合热时, 推导出一个相关公式^[7]。然后又将该规律应用于聚合物中, 得到了非极性 (或弱极性) 聚合物与溶剂分子混合时热量变化公式。根据 Hildebrand 与 Scott 溶液理论, 有:

$$\Delta H_M = V\varphi_1\varphi_2\left[(\Delta E_{M1}/V_1)^{1/2} - (\Delta E_{M2}/V_2)^{1/2}\right]^2$$

式中: V 为溶胀体系体积; φ_1 , φ_2 分别为硫化橡

胶与溶剂的体积分数; V_1 , V_2 分别为硫化橡胶与溶剂的摩尔体积; ΔE_{M1} , ΔE_{M2} 分别为硫化橡胶与溶剂的蒸发热。

由于 ΔE_{M1} , ΔE_{M2} 为硫化橡胶和溶质相应的摩尔凝聚能, 所以 $\Delta E_{Mi}/V_i$ 即凝聚能密度。令 $\Delta E_{Mi}/V_i = \delta_i$, 并定义为溶解度参数, 则有:

$$\Delta H_M = V_M\varphi_1\varphi_2(\delta_1^{1/2} - \delta_2^{1/2})^2$$

可知, ΔH_M 为非负值, 要使 $\Delta G_M < 0$, 则需要 ΔH_M 越小越好, 即 δ_1 和 δ_2 越接近越好, 因此可得硫化橡胶与溶剂两者的溶解度参数值越接近, 两者就越能够产生溶胀效应。

1.2.2 极性的聚合物

对于极性聚合物, 其溶解度参数需要做进一步修正。Hansen 建立三维溶解度参数体系, 将内聚能化为色散力、极性力和氢键这 3 种分子间作用力贡献之和, 即:

$$\begin{aligned} E_M &= E_{M,d} + E_{M,p} + E_{M,h} \\ E_M/V &= E_{M,d}/V + E_{M,p}/V + E_{M,h}/V \\ \delta^2 &= \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \end{aligned}$$

式中: E_d , E_p , E_h 分别为色散力、极性力和氢键的蒸发热; δ_d , δ_p , δ_h 分别为色散力、极性力和氢键的溶解度参数。对于极性聚合物与溶剂混合溶液体系, 不仅要求两者的溶解度参数相近, 而且还要求两者的 δ_d , δ_p , δ_h 也分别相近, 才能判断两者是否能够互溶。

Hansen 建立了一个由 δ_d , δ_p , δ_h 这 3 条轴构成的三维空间坐标系^[8]。由于 δ_d 相对于 δ_p 和 δ_h 对聚合物-溶剂混合体系是否相溶更为重要, 所以 δ_d 坐标轴的尺度是其他 2 条轴的 2 倍, 其权重因子为 2, δ_p , δ_h 权重因子为 1。在 Hansen 三维坐标系中, 每种聚合物或溶剂根据其 δ_d , δ_p , δ_h 都有固定的坐标点, 当聚合物与溶剂在 Hansen 坐标系中的坐标点距离越近时, 则两者越能够互溶。当聚合物和溶剂两点距离在一定范围内即可互溶, 可互溶的最大距离为 R_0 , R_0 的大小依据聚合物的类型不同而有所差异, 一般约为 6~14 个 δ 单位。聚合物点与溶剂点位置的距离为 R_A , 有:

$$R_A^2 = 4(\delta_d - \delta_{d0})^2 + (\delta_p - \delta_{p0})^2 + (\delta_h - \delta_{h0})^2$$

式中: δ_i , δ_{i0} 分别为聚合物与溶剂的部分溶解度参数贡献值。显然当 $R_A \leq R_0$ 时, 聚合物与溶剂可以互溶; 当 $R_A > R_0$ 时, 聚合物与溶剂难以互溶。

2 溶解度参数的计算

NBR 由于含有丙烯腈极性基团, 所以为极性聚合物; IPN 含有 $-\text{O}-\text{NO}_2$, 为弱极性溶剂。根据极性相似原则, 两者极性相似, NBR 易与 IPN 互溶,

产生溶胀效应,因此新的密封材料应该与 IPN 极性相差较大。三元乙丙橡胶 (EPDM) 是一种非极性且高度饱和的高分子聚合物,分子内没有极性取代基,对各种极性溶剂与酸、碱具有很强的耐性;聚四氟乙烯 (PTFE) 的分子链高度规整,是一种完全的非极性聚合物。EPDM 与 PTFE 均可替代 NBR 密封 IPN,通过计算 EPDM, PTFE 与 IPN 的溶解度参数并进行综合分析,最终在 EPDM 与 PTFE 中选择一种材料密封 IPN。NBR 为极性聚合物,EPDM 和 PTFE 为非极性聚合物,IPN 为弱极性溶剂。根据溶解度参数相近原则,NBR 与 IPN 需计算三维溶解度参数,EPDM, PTFE 与 IPN 需计算一维溶解度参数。

2.1 NBR 与 IPN 的三维溶解度参数计算

三维溶解度参数可根据基团贡献值进行计算,其计算公式为:

$$\delta_d = \frac{\rho \sum F_{di}}{M}$$

$$\delta_p = \frac{\rho \sqrt{\sum F_{pi}^2}}{M}$$

$$\delta_h = \frac{\rho \sum F_{hi}}{M}$$

式中: F_{di} 为摩尔引力常数 F_i 的色散力分量; F_{pi} 为摩尔引力常数 F_i 的极性力分量; F_{hi} 为摩尔引力常数 F_i 的氢键分量; ρ 为物质密度; M 为相对分子质量。

2.1.1 IPN 的三维溶解度参数

IPN 的结构式见图 1。通过查阅相关文献^[9]可以查到部分基团的摩尔引力常数 F_i 的各分量贡献值见表 1。

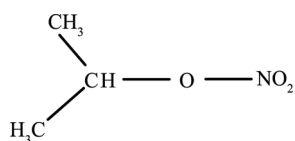


图 1 IPN 的化学结构式

Fig.1 The chemical structure of IPN

表 1 部分基团的摩尔引力值
Tab.1 The molar attraction of part of the groups

基团	F_{di}	F_{pi}	F_{hi}
—CH ₂ —	270	0	0
—CH=	200	0	0
>CH—	80	0	0
—CN	430	1100	2500
—O—	100	400	3000
—NO ₂	500	1070	1500

IPN 的密度为 1.04 g/cm³, 相对分子质量为 105.09, 则三维溶解度参数 $\delta_d=15.04$, $\delta_p=11.3$, $\delta_h=6.67$ 。

2.1.2 NBR 的三维溶解度参数

NBR 的典型结构式见图 2。以 N20 (丙烯腈质量分数 20%, N30, N40 含义同 N20) 为例, 丙烯腈质量分数 ω 为 20%, 密度为 1.056 g/cm³, 则三维溶解度参数计算过程为:

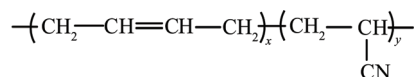


图 2 NBR 的典型结构式

Fig.2 The typical structure of NBR

丙烯腈的摩尔分数 $x_N = (\omega/53) / [(1-\omega)/54 + \omega/53] = 0.203$, N20 的平均摩尔质量 $M_N = 53x_N + 54(1-x_N) = 53.797$ g/mol, 可知 $\delta_{d20}=17.81$, $\delta_{p20}=9.73$, $\delta_{h20}=7.01$ 。

按照相同方法可以计算出 N30 (密度为 1.142 g/cm³, 相对分子质量为 53.696) 和 N40 (密度为 1.168 g/cm³, 相对分子质量为 53.596) 的三维溶解度参数值, 通过计算得到的三维溶解度参数值与查阅相关文献^[10]得到的可最大互溶距离 R_0 见表 2。

N20, N30, N40 与 IPN 在三维溶解度参数坐标系中距离 R_A 有: $R_{A20} = 5.77 < 9.2$, $R_{A30} = 8.26 < 9.5$, $R_{A40} = 9.02 < 9.7$ 。

由计算结果可知, 在三维溶解度参数坐标系中 IPN 与 NBR 的距离均小于最大可溶距离, 即 IPN 在 NBR 的可溶球体范围内。该结果证明 IPN 为 NBR 的良溶剂, 由于 NBR 属于交联聚合物, 则 NBR 在 IPN 中不会溶解, 只可产生溶胀效应。

表 2 NBR 与 IPN 的三维溶解度参数
Tab.2 Three-dimensional solubility parameters of NBR and IPN

物质	δ_d	δ_p	δ_h	R_0
N20	17.81	9.73	7.01	9.2
N30	18.96	13.83	7.29	9.5
N40	19.08	15.24	7.38	9.7
IPN	15.04	11.3	6.67	

2.2 EPDM, PTFE 与 IPN 的一维溶解度参数计算

2.2.1 IPN 一维溶解度参数

小分子有机化合物的溶解度参数可以根据其基本的物化数据来求其理论值。小分子的一维溶解度参数计算公式为:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E}{V} = \frac{N_0 v}{V} = \frac{\Delta H_v - W}{V}$$

式中: ΔE 为内聚能; V 为摩尔体积; N_0 为阿伏伽德罗常数; v 为一个分子的势能; ΔH_v 为摩尔汽化热; T 为热力学温度; W 为汽化时所做的膨胀功; δ 为溶解度参数。

IPN 在温度为 20 °C 时, 密度为 1.08 g/cm³, 相对

分子质量为 105.09, 蒸发焓为 7759.73 cal/mol^[11-13], 其中 1 cal=4.187 J, IPN 的溶解度参数的计算为:

$$\delta_{\text{IPN}} = \left(\frac{\Delta H - W}{V} \right)^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - 1.986(20 + 273)}{M / \rho} \right] = 8.6$$

2.2.2 EPDM 一维溶解度参数

常用的 EPDM 主要有 3 种单体, 分别为 1, 4-己二烯(1,4-HD)、双环戊二烯(DCPD)、亚乙基降冰片烯(ENB)。EPDM 最常加入第 3 单体为 ENB, 形成 ENB-EPDM, 又称为 E 型 EPDM, 其分子结构式见图 3。

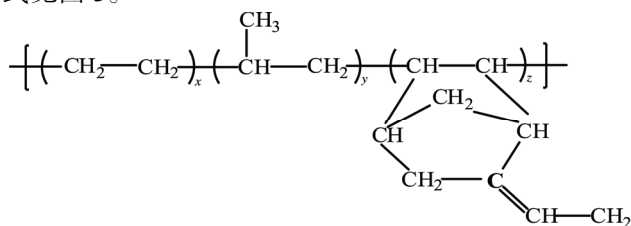


图 3 ENB-EPDM 的分子结构式

Fig.3 The molecular structure of ENB-EPDM

Small 认为溶解度参数与物质的化学结构有关, 于是提出通过化合物结构来估算物质的溶解度参数 δ 。Small 将物质的化学结构分割成适当的基团, 定义摩尔吸引常数 F_i 为各基团的内聚能 E_i 和摩尔体积 V_i 的组合量, 即 $F_i = (E_i V_i)^{1/2}$ 。当估算聚合物的溶解度参数时, F_i 为重复单元基团的摩尔引力常数。设定 ρ 为聚合物无定形态的密度, M 为重复单元的链节相对分子质量, Small 算法计算公式为:

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V} = \frac{\rho \sum F_i}{M}$$

以中国朗盛公司出产的 Keltan2070P 为例对 EPDM 的一维溶解度参数进行计算, Keltan2070P 的乙烯质量分数 ω_c 为 73%, ENB 的质量分数为 0, 无定型密度 ρ 为 0.86 g/cm³。

乙烯的摩尔分数 $x_E = (\omega/28)/[1 - \omega/42 + \omega/28] = 0.802$, Keltan2070P 的平均摩尔质量 $M_1 = 28x_E + 42(1 - x_E) = 30.772$ g/mol。

根据 Small 算法, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$, $-\text{CH}_3$ 的 F_i 值别为 269.0, 57.0, 303.4, 则 Keltan2070P 一维溶解度参数 $\delta_{\text{EPDM}} = 7.7$ 。

根据溶解度参数相近原则, 溶解度参数越接近越能够互溶, 而根据经验^[14]总结得知当两者的溶解度参数差值大于 1.0 时, 两者互溶度较小, 当溶解度参数差值大于 1.5 时, 两者很难互溶。经计算 IPN 的一维溶解度参数为 8.6, 两者一维溶解度参数接近 1.0。依据上述结论, 两者可能会产生溶胀, 但是溶胀程度较低。

2.2.3 PTFE 一维溶解度参数

PTFE 的分子结构式见图 4。PTFE 的密度为 2.2

g/cm³, 重复单元的链节相对分子质量为 100。 $>\text{C}<$ 与 $-\text{F}$ 的 F_i 值别为 65.5, 84.5, 则 PTFE 一维溶解度参数 $\delta_{\text{PTFE}} = 5.14$ 。

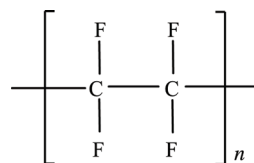


图 4 PTFE 的分子结构式

Fig.4 The molecular structure of PTFE

经计算 IPN 的一维溶解度参数为 8.6, 易知 PTFE 与 IPN 两者的溶解度参数值相差较大, 从聚合物耐溶剂性原则中的溶解度参数相近原则可证明 PTFE 与 IPN 不会发生溶解或者溶胀效应。

3 密封材料的选择

通过对 NBR, EPDM, PTFE 与 IPN 的溶解度参数计算可知, NBR 与 IPN 的溶解度参数十分接近, IPN 为 NBR 的良溶剂; EPDM 与 IPN 的溶解度参数较为接近, 根据经验总结, 两者可能会产生溶胀, 且溶胀程度会较小; PTFE 与 IPN 的溶解度参数相差较大, 两者几乎不会发生溶胀。根据各溶解度参数计算值的比较, EPDM 与 IPN 的溶解度参数差值大于 NBR 与 IPN 的溶解度参数差值, EPDM 与 IPN 的互溶程度要远低于 NBR 与 IPN 的互溶程度, 因此 EPDM 与 PTFE 都比 NBR 更适合密封 IPN。作为密封材料而言, PTFE 是工程塑料, 而 EPDM 是橡胶, PTFE 比较容易产生蠕变与应力松弛, 导致密封液体压力变大而泄露, 而 EPDM 密封性能良好, 不易产生蠕变与应力松弛。在密封方面, EPDM 要绝对优于 PTFE, 且从经济角度考虑, PTFE 价格要明显高于 EPDM。NBR, PTFE 和 EPDM 各方面性能的对比如表 3。

表 3 NBR, PTFE 与 EPDM 的性能对比

Tab.3 NBR, PTFE and EPDM performance comparison

项目	NBR	EPDM	PTFE
耐 IPN 溶胀性能	较差	一般	优
蠕变	不易产生	不易产生	容易产生, 不利于密封
应力松弛	不易产生	不易产生	容易产生, 不利于密封
价格	便宜	便宜	较贵

通过对比分析可知, 选择 EPDM 代替 NBR 作为 IPN 的密封材料更为合适。通过查阅相关文献可知^[15], 酚醛树脂的溶解度参数约为 12, 而 IPN 的溶解度参数

为 8.6, 两者溶解度参数相差较大, 不易产生溶胀效应。为了进一步提升 EPDM 对 IPN 的密封性能, 选择酚醛树脂制成的液态密封胶喷涂在 EPDM 的密封圈表面。

4 结语

根据对 NBR 与 IPN 的三维溶解度参数的计算, NBR 与 IPN 的三维溶解度参数接近, 两者易于互溶, 产生溶胀效应。根据对 EPDM 与 IPN 的一维溶解度参数的计算, EPDM 与 IPN 的一维溶解度参数较为接近, 两者可能会产生溶胀, 但是溶胀程度较低。根据对 PTFE 与 IPN 的一维溶解度参数的计算, PTFE 与 IPN 的一维溶解度参数相差较大, 两者几乎不会产生溶胀。根据各溶解度参数计算值的比较, EPDM 与 IPN 的溶解度参数差值大于 NBR 与 IPN 的溶解度参数差值, EPDM 与 PTFE 都比 NBR 更适合密封 IPN, 通过 PTFE 与 EPDM 在密封与价格等方面的综合分析, 得出 EPDM 更适合密封 IPN。

参考文献:

- [1] 王志军, 尹建平. 弹药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2012.
WANG Zhi-jun, YIN Jian-ping. Ammunition[M]. Beijing: Beijing Polytechnic University Press, 2012.
- [2] 阚金玲. 液固复合云爆剂的爆炸和毁伤特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
KAN Jin-ling. Study on the Explosive and Damage Characteristics of Liquid-Solid Composite Cloud Coatings[J]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [3] 陈永康, 陈明华, 张力. 硝酸异丙酯对单基发射药燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 84—87.
CHEN Yong-kang, CHEN Ming-hua, ZHANG Li. Effects of Isopropyl Nitrate on Combustion Performance of Single-base Propellant[J]. Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(4): 84—87.
- [4] 王阵, 李海广, 贲旭东. 储存条件下云爆火箭弹云爆剂质量变化研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 82—86.
WANG Zhen, LI Hai-guang, ZHU Xu-dong. Study on Quality Change of Cloud Explosion of Cloud Fire Rocket[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 82—86.
- [5] SUN C, ZHANG P, ZHAO S G. Studies of Multi-interaction in Carbon Black Filled Cis-polybutadiene[J]. Acta Polyme Rica Sinica, 2015(2): 204—213.
- [6] ZHANG Y Y, HOU J R, DUAN Y X. NBR/PLLA Thermoplastic Vulcanizates: Relationship between Mechanical Properties and Structure with Different NBR/PLLA Ratio[J]. World Rubber Industry, 2014, 41: 4—9.
- [7] ZHANG X H, YAN D D. Advances in Theory of Polymer Crystallization[J]. Acta Polyme Rica Sinica, 2014(8): 1041—1047.
- [8] LU Y Y, AN L J, WANG J. Classical Phenomenological Models of Polymer Viscoelasticity[J]. Acta Polyme Rica Sinica, 2016(6): 688—698.
- [9] SMALL P A. Some Factors Affecting the Solubility of Polymers[J]. Journal of Applied Chemistry, 1953, 3(2): 71—79.
- [10] HANSE C M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook[M]. New York: CRC Press, 2007.
- [11] LIU L, WANG B X, QU Y. Effects of Acrylonitrile Content on Thermal Degradation Properties of Nitrile-Butadiene Rubber Vulcanizates[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29: 103—107.
- [12] LIU L, WANG B X, QU Y. Effect of AN Content on Vulcanization Reaction of NBR Compounds[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28: 48—52.
- [13] WANG X X, ZHANG J C, ZHANG H. Structures and Properties of Benzoxazine/Cyanate Ester Copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31: 92—96.
- [14] MOSTAFA A, ABOUEL-KASEM A, BAYOUMI M R, et al. Effect of Carbon Black Loading on the Swelling and Compression Set Behavior of SBR and NBR Rubber Compounds[J]. Material and Design, 2009, 30: 1561—1568.
- [15] LYU X R, WANG H M, WANG S J. Effect of Swelling Nitrile Rubber in Cyclohexane on Its Ageing, Friction and Wear Characteristics[J]. Wear, 2015, 328: 414—421.