

应用理论

辐照交联丁腈橡胶/氯醚橡胶共混胶的性能研究

姜朋飞, 徐红岩, 张文晶, 温得浩

[中广核高新核材科技(苏州)有限公司, 江苏 太仓 215400]

摘要:研究辐照敏化剂种类和用量对辐照交联丁腈橡胶(NBR)/氯醚橡胶(ECO)共混胶性能的影响,以及防护体系对共混胶耐热老化性能的影响。结果表明:与辐照敏化剂TAIC相比,辐照敏化剂TMPTMA对NBR/ECO共混胶的交联效果更佳;随着辐照剂量的增大,共混胶的交联度增大,邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,但当辐照剂量大于140 kGy后,共混胶的交联度变化很小;采用防老剂RD/NBC并用(并用比为1/1)的共混胶的耐热老化性能最佳。

关键词:辐照交联;丁腈橡胶;氯醚橡胶;共混胶;辐照敏化剂;辐照剂量;防护体系;交联度

中图分类号:TQ333.7/.91

文章编号:1000-890X(2022)06-0410-06

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0410



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

半导体胶辊是激光打印机的核心成像元件。为了实现良好、稳定的打印质量,半导体胶辊胶料需要具备均匀和稳定的导电性、优异的环境稳定性以及非污染性等^[1]。丁腈橡胶(NBR)和氯醚橡胶(ECO)等极性橡胶常用于半导体胶辊制备,两种橡胶配合使用可保障胶辊拥有优异的弹性、导电稳定性、耐温性能、耐湿性能以及较小的压缩永久变形。目前胶辊常用的硫化方式是热硫化,其胶料的硫化剂一般为硫黄或过氧化物。但热硫化胶辊存在硫化体系复杂、易喷霜,生产过程能耗高、效率较低,批量生产时面临废气排放导致的污染等问题。

近些年来,电子束辐照交联技术被广泛用于橡胶的辐照硫化^[2-6]。相比于传统的化学硫化交联,电子束辐照交联具备以下优点:无需硫化剂或减小硫化剂用量,产品纯度高,不存在小分子助剂释放问题;交联在常温常压下进行,工艺简单;辐

照引发的胶料交联,其交联程度由射线穿透深度和吸收剂量有效控制,易于调节;辐照交联过程中生成C—C键,使得交联后的胶料具有良好的热稳定性和耐老化性能;辐照交联还具有生产效率高、环境污染小的优点。佟楠楠等^[7]研究发现,电子束辐照交联NBR/聚氯乙烯橡胶共混胶的凝胶含量高达97.2%,其截面较传统热硫化交联共混胶更加光滑,交联时间缩短了40 min,交联效率提高了66.5%。T. YASIN等^[8]研究了NBR中丙烯腈含量对电子束诱导交联NBR胶料物理性能的影响,试验选用乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)作为辐照敏化剂,结果显示胶料的交联密度受多官能辐照敏化剂的性质和丙烯腈含量的影响,交联密度随丙烯腈含量的增大而增大,溶胀相应减少。Z. G. LI等^[9]将氯化聚乙烯(CPE)/乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)/NBR共混物用电子束照射,结果表明,电子束辐照

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51803083)

作者简介:姜朋飞(1989—),男,河南孟津人,中广核高新核材科技(苏州)有限公司工程师,博士,主要从事辐照硫化橡胶、辐照改性高分子材料、超耐磨长寿命摩擦材料等的开发与应用研究。

E-mail:jiang_pf@foxmail.com

引用本文:姜朋飞,徐红岩,张文晶,等.辐照交联丁腈橡胶/氯醚橡胶共混胶的性能研究[J].橡胶工业,2022,69(6):410-415.

Citation:JIANG Pengfei, XU Hongyan, ZHANG Wenjing, et al. Properties of irradiation crosslinked NBR/ECO blend[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6): 410-415.

诱导氢提取反应,从而使共混物形成交联结构,增强其相界面键合,这与CPE增容EVA和NBR具有协同效应。孙彬等^[10]系统地对比了核电站用三元乙丙橡胶(EPDM)的硫化剂DCP硫化交联与电子束辐照交联的特点,结果表明硫化剂DCP硫化交联需要高温和一定的时间,而电子束辐照交联则是在室温下进行,交联反应几乎瞬间完成。

当前国内外针对NBR的辐照交联研究较多,但尚未有人针对NBR/ECO共混胶的辐照交联开展系统研究。本工作采用电子加速器对NBR/ECO共混胶进行辐照交联,对辐照交联NBR/ECO共混胶的物理性能及耐热老化性能进行了系统研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,丙烯腈质量分数为28%,意大利埃尼集团产品;ECO,环氧氯丙烷-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物,日本瑞翁株式会社产品;炭黑N550,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;辐照敏化剂TMPTMA,韩国KPX绿色化学公司产品;辐照敏化剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC),上海顿美新材料科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NBR 60, ECO 40, 炭黑N550 70, 氧化钙 4, 液体丁腈橡胶 20, 辐照敏化剂 变品种、变量(1[#]—3[#]配方分别采用1, 2和3份辐照敏化剂TAIC; 4[#]—6[#]配方分别采用1, 2和3份辐照敏化剂TMPTMA)。

1.3 主要设备与仪器

Kcm-20型密炼机,南通科诚橡塑机械有限公司产品;XH-401B型两辊开炼机,锡华检测仪器有限公司产品;D400XD0型平板硫化机,江苏明珠试验机械有限公司产品;MND-Ⅲ型门尼粘度计,扬州市天发试验机械有限公司产品;Phenom proX型台式扫描电子显微镜(SEM),荷兰PhenomWorld BV产品;TH200FJ型邵氏硬度计,北京时代锐达科技技术有限公司产品;CMT4104型电子万能试

验机,苏州卓旭精密工业有限公司产品;RL-100型热老化烘箱,常熟市环境试验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼采用分段式投料,首先将主体材料NBR和ECO投入密炼机中于90℃下密炼1 min,待充分混炼均匀后,投入炭黑N550和消泡剂氧化钙密炼3 min,随后投入增塑剂液体丁腈橡胶和辐照敏化剂,直至密炼完成,排胶温度不超过140℃。密炼后的团状胶料置于两辊开炼机上返炼并薄通,待胶料表面光滑且断截面无明显颗粒后下片。

将混炼胶片置于平板硫化机上,在100℃下预成型。将预成型胶片置于电子加速器下进行辐照交联,辐照剂量分别为60, 100, 140, 180 kGy,得到交联胶料。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度。胶料的门尼粘度[ML(1+4) 100℃]采用门尼粘度计测试。

(2) 断面形貌。将胶料置于液氮中冷却脆断,采用台式SEM观察断面形貌。

(3) 邵尔A型硬度和拉伸性能。胶料的邵尔A型硬度采用邵氏硬度计按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第一部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》测试,试样厚度为4 mm;拉伸性能采用电子万能试验机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,采用6 mm×115 mm哑铃形试样,拉伸速率为250 mm·min⁻¹。

(4) 交联度。采用溶剂浸泡抽提法测试胶料的交联度。取约3 g胶片,剪成小碎块并用74 μm的铁丝网包覆,置于索氏提取器中,烧瓶中加入至少500 mL二甲苯并加热到150℃,回流24 h后,将铁丝网上残留物置于200℃烘箱中干燥4 h后称量,用残留物干燥后的质量除以浸泡抽提前胶片的质量,即得胶料的交联度。

(5) 耐热空气老化性能。采用热老化烘箱对胶料进行100℃×168 h的热老化,然后测定胶料

的邵尔A型硬度和拉伸性能,以用于评价胶料的耐热老化性能。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

胶料混炼是通过适当的混合、剪切、分散等作用将配合剂与生胶均匀混合在一起,制成质量均一的混合物的工艺过程。因本研究配方体系中有增塑剂液体丁腈橡胶,如其在混炼前期投入,则胶料易打滑,因此需先投入橡胶和炭黑等硬质填料,待橡胶和填料在强剪切作用下充分混合后,再投入液体丁腈橡胶和辐照敏化剂,完全混匀后,得到混炼胶。此外,在开炼过程中进行充分薄通是为了使混炼胶中各组分分散均匀。

胶料的门尼粘度表征了橡胶相对分子质量的大小和胶料中炭黑和软化剂的多少。一般情况下,胶料的门尼粘度大,代表胶料的流动性差,但胶料在挤出后挺性好,半成品不容易塌陷变形。

1[#]—6[#]配方胶料的门尼粘度[ML(1+4)100

℃]分别为52,53,51,52,53和52,差别不显著。这是因为6个配方胶料中辐照敏化剂含量少,对胶料的门尼粘度影响不大,胶料的门尼粘度符合胶辊胶料的挤出加工要求。

2.2 断面形貌

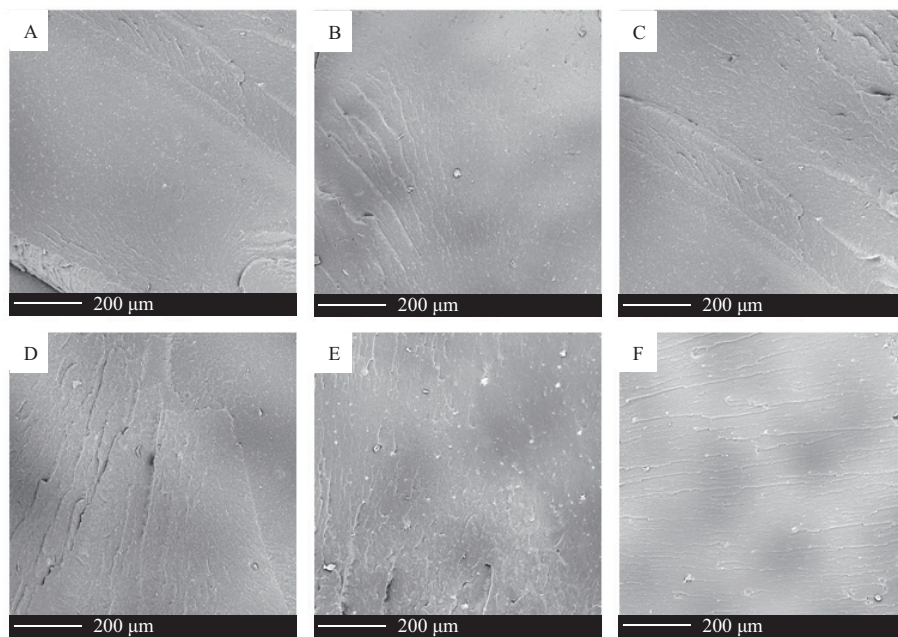
将混炼胶片预成型后置于电子加速器下进行辐照交联,辐照剂量统一设定为100 kGy。交联后NBR/ECO共混胶的断面形貌如图1所示。

从图1可以看出,胶料的断面光滑,未观测到不均匀分布的填料,且断面致密,无气孔,证明胶料中填料和其他配合剂均已实现良好的分散和混合。

2.3 物理性能

辐照交联NBR/ECO共混胶的物理性能如表1所示,辐射剂量为100 kGy。

辐照敏化剂TMPTMA和TAIC均为三官能度不饱和单体,在电子束辐照作用下,辐照敏化剂的存在可以使胶料在较小的辐照剂量下获得较高的交联度,从而有效降低大辐照剂量下胶料的裂解以及由此产生的胶料性能劣化^[11]。当辐照敏化剂



配方编号:A—1[#];B—2[#];C—3[#];D—4[#];E—5[#];F—6[#]。

图1 辐照交联NBR/ECO共混胶的断面形貌

Fig. 1 Section morphologies of irradiation crosslinked NBR/ECO blends

表1 辐照交联NBR/ECO共混胶的物理性能
Tab. 1 Physical properties of irradiation crosslinked
NBR/ECO blends

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	40	46	55	42	48	54
拉伸强度/MPa	3.75	5.48	5.95	4.65	6.75	7.15
拉断伸长率/%	435	387	316	415	358	310
交联度/%	65	72	80	76	82	83

的用量增大时,胶料的交联度显著增大,与之伴随的是邵尔A型硬度和拉伸强度的显著增大。但在不同胶种胶料中,辐照敏化剂的交联作用存在显著差异。从表1可以看出,本研究共混胶中,辐照敏化剂TMPTMA的交联作用更佳,当其用量达到2份时,胶料即可获得82%的交联度,而辐照敏化剂TAIC的用量达到3份时,相应胶料的交联度才能达

到80%。

从表1还可以看出:胶料的邵尔A型硬度随着辐照敏化剂用量的增大而显著增大,相同用量下,添加辐照敏化剂TMPTMA的胶料的邵尔A型硬度比添加辐照敏化剂TAIC的胶料更大;胶料的拉伸强度随着辐照敏化剂用量的增大而显著增大,与之对应的是拉断伸长率显著减小,相同用量下,添加辐照敏化剂TMPTMA的胶料的拉伸强度比添加辐照敏化剂TAIC的胶料更大,此外,当辐照敏化剂用量从2份增大到3份,胶料的拉伸强度增幅减小。

辐照剂量对辐照交联NBR/ECO共混胶物理性能的影响如表2所示,辐照敏化剂TMPTMA和

表2 辐照剂量对辐照交联NBR/ECO共混胶物理性能的影响
Tab. 2 Effect of irradiation doses on physical properties of irradiated crosslinked NBR/ECO blends

项 目	敏化剂							
	TAIC				TMPTMA			
辐照剂量/kGy	60	100	140	180	60	100	140	180
邵尔A型硬度/度	44	46	50	52	45	48	52	56
拉伸强度/MPa	3.50	5.48	6.89	7.05	4.38	6.75	8.35	8.80
拉断伸长率/%	456	387	299	285	420	358	285	265
交联度/%	68	72	78	79	75	82	88	86

TAIC的用量均为2份。

从表2可以看出:辐照剂量从60 kGy增大至140 kGy,胶料的邵尔A型硬度和拉伸强度显著增大,与之对应的是拉断伸长率显著减小;当辐照剂量从140 kGy增大至180 kGy时,胶料的交联度也变化不大,相应的拉伸强度增大不明显,这是因为在电子束的辐照作用下,高分子材料的交联和降解同时竞争存在,尤其是在大剂量辐照下,材料的降解趋势更加明显,这导致了180 kGy辐照剂量下胶料的交联度与140 kGy时相比变化不大,甚至略有减小。赵文伟等^[12]发现,随着Co-60辐照剂量增大,制备的ECO/TMPTMA复合材料的交联度和拉伸强度先增大后减小。赵雪娜等^[13]研究了氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料在不同辐照剂量下的性能,结果表明,随着辐照剂量的增大,HNBR胶料的拉伸强度先增大后减小,在辐照剂量为200 kGy时达到最大值。

2.4 耐热老化性能

用于制备胶辊的NBR/ECO共混胶需要具备一定的耐热老化能力。因辐照交联机理为自由基反应,常用的胺类与酚类防老剂易使自由基钝化^[14],降低交联效率,故选择了3种对自由基影响较小的防老剂N,N-二正丁基二硫氨基甲酸镍(NBC)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体(TMQ)和2-巯基苯并咪唑(MB)^[15]。除了采用单种防老剂外,还采用了两种防老剂并用的设计,考察防护体系对NBR/ECO共混胶耐老化性能的影响,具体配方如表3所示,老化前后NBR/ECO共混胶的物理性能如表4所示,辐照剂量选用140 kGy。

从表4可以看出:加入不同防护体系的辐照交联NBR/ECO共混胶老化前的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率差异不大;经过100 ℃×168 h老化后,胶料的拉伸强度和拉断伸长率均显著减

表3 不同防护体系的试验配方
Tab.3 Test formulas of different anti-aging systems

组 分	配方编号					
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
ECO	40	40	40	40	40	40
NBR	60	60	60	60	60	60
炭黑N550	70	70	70	70	70	70
氧化钙	20	20	20	20	20	20
辐射敏化剂						
TMPTMA	2	2	2	2	2	2
防老剂TMQ	0	2	0	0	1	1
防老剂NBC	2	0	0	1	0	1
防老剂MB	0	0	2	1	1	0

表4 加入不同防护体系的辐照交联NBR/ECO共混胶老化前后的物理性能

Tab.4 Physical properties of irradiated crosslinked NBR/ECO blends with different anti-aging systems before and after aging

项 目	配方编号					
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
邵尔A型硬度/度	52	51	53	51	52	51
拉伸强度/MPa	8.30	8.50	8.38	8.85	8.45	8.95
拉断伸长率/%	283	279	288	290	285	280
100 ℃×168 h老化后						
邵尔A型硬度/度	65	72	75	62	68	54
拉伸强度/MPa	5.96	4.95	5.35	6.96	6.06	8.25
拉断伸长率/%	230	215	185	245	223	267

小,邵尔A型硬度显著增大,加入不同防护体系的胶料性能变化程度则各有差异。

对比单种防老剂胶料的耐老化性能,分别按照邵尔A型硬度变化、拉伸强度变化率、拉断伸长率变化率对3种防老剂胶料的耐老化性能进行排序,邵尔A型硬度变化和拉断伸长率变化由大到小依次为防老剂MB、防老剂TMQ、防老剂NBC,拉伸强度变化率由大到小依次为防老剂TMQ、防老剂MB、防老剂NBC。对比两种防老剂并用胶料的耐老化性能,邵尔A型硬度变化、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率由大到小依次为防老剂TMQ/MB、防老剂NBC/MB、防老剂NBC/TMQ。综合来看,两种防老剂并用的防护效果要显著优于单种防老剂,其中采用防老剂NBC/TMQ并用的防护体系的胶料的耐热老化性能最佳,这是由于防老剂NBC与TMQ具备协同防护作用。秦颖等^[16]系统考察了多种防老剂单用及并用对EPDM

胶料力学性能及耐热老化性能的影响,结果显示防老剂NBC/TMQ并用的胶料的耐热老化性能较好,且随着老化时间的延长,该防护体系的防护效果越发明显。陈永军等^[17]也发现,耐老化机理不同的防老剂并用可有效抑制胶料的热老化与臭氧老化。

3 结论

本工作研究了辐照敏化剂种类和用量对辐照交联NBR/ECO共混胶性能的影响,并进一步研究了防护体系对共混胶耐热老化性能的影响,得出结论如下。

(1) 辐照敏化剂TMPTMA对辐照交联NBR/ECO共混胶的交联效果优异,当辐照敏化剂TMPTMA用量为2份、辐照剂量为140 kGy时,共混胶的综合性能最佳。

(2) 采用防老剂RD/NBC并用(并用比为1/1)的防护体系共混胶的耐热老化性能最佳。

参考文献:

[1] 水本善久. 半导体橡胶部件和由该半导体橡胶部件组成的显影辊[P]. 中国: CN 100547497C, 2009-10-07.

[2] 宋廷善. 电子束辐照交联技术的应用[J]. 橡塑资源利用, 2005 (6): 19-22.

SONG T S. Application of electron beam radiation crosslinking technology[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2005 (6): 19-22.

[3] 杨波, 赵榆林, 蒋丽红. 橡胶辐照硫化技术的研究及应用[J]. 云南化工, 2002, 29 (2): 20-23.

YANG B, ZHAO Y L, JIANG L H. Research and application of radiation vulcanization of rubber [J]. Yunnan Chemical Technology, 2002, 29 (2): 20-23.

[4] 左都文, 朱南康. 丁腈橡胶辐照硫化的研究[C]. 中国核科学技术进展报告——中国核学会2009年学术年会论文集(第一卷·第8册). 北京: 中国核学会, 2009: 8.

[5] 古振宏. 交联聚乙烯在供电通信电缆中的应用研究[J]. 塑料科技, 2021, 49 (5): 111-114.

GU Z H. Application of crosslinked polyethylene in power supply communication cable[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49 (5): 111-114.

[6] 成因贵. 电子束辐照预硫化技术及其应用研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (8): 608-614.

- CHENG Y G. Electron beam irradiation prevulcanization technology and its application[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 608–614.
- [7] 佟楠楠, 范雪荣, 高卫东, 等. 高能电子束辐照交联丁腈橡胶/聚氯乙烯胶辊生胶[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2021, 39(1): 41–50.
- TONG N N, FAN X R, GAO W D, et al. High energy electron beam irradiation for producing crosslinked nitrile butadiene rubber/polyvinyl chloride raw rubber cots[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2021, 39(1): 41–50.
- [8] YASIN T, AHMED S, YOSHII F, et al. Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile-butadiene rubber[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 57(2–3): 113–118.
- [9] LI Z G, ZHANG Y B, ZHAO H T. Effect of electron beam irradiation on chlorinated polyethylene/vinyl acetate/nitrile rubber blend system[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 782(2): 022110.
- [10] 孙彬, 单永东, 马芝森, 等. 交联方式对核电站用交联三元乙丙橡胶电缆料的影响[J]. 绝缘材料, 2017, 50(6): 32–36.
- SUN B, SHAN Y D, MA Z S, et al. Effect of crosslinking mode on crosslinked EPDM cable material for nuclear power plant[J]. Insulating Materials, 2017, 50(6): 32–36.
- [11] SHUKUSHIMA S, HAYAMI H, ITO T, et al. Modification of radiation cross-linked polypropylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 60(4–5): 489–493.
- [12] 赵文伟, 于黎, 钟晓光, 等. 氯醚橡胶/三丙烯酸三羟甲基丙烷酯的辐射交联[J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(6): 352–354.
- ZHAO W W, YU L, ZHONG X G, et al. Enhanced radiation crosslinking of polyepichlorohydrin rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1994, 17(6): 352–354.
- [13] 赵雪娜, 杨洪军, 矫阳, 等. γ 射线辐照对氢化丁腈橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1398–1401.
- ZHAO X N, YANG H J, JIAO Y, et al. Effect of γ -ray irradiation on properties of HNBR vulcanizate[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(12): 1398–1401.
- [14] 杨雪梅, 陈福林, 刘晓暄, 等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(3): 79–84.
- YANG X M, CHEN F L, LIU X X, et al. Research progress of organic peroxide vulcanization system in rubber application[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(3): 79–84.
- [15] 吴丽娟, 罗权煜. 软化剂和防老剂对CO/ECO共混物性能的影响[J]. 广东橡胶, 2009(9): 1–4.
- WU L J, LUO Q Y. Effects of softener and antioxidant on properties of CO/ECO blends [J]. Guangdong Rubber, 2009(9): 1–4.
- [16] 秦颖, 马驹, 陈春花, 等. 胺类防老剂及其并用对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(4): 320–324.
- QIN Y, MA J, CHEN C H, et al. Effects of amine antioxidants and their blend on properties of ethylene-propylene-diene monomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(4): 320–324.
- [17] 陈永军, 邹华, 伍社毛, 等. 丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. 机械工程材料, 2017, 41(9): 61–67.
- CHEN Y J, ZOU H, WU S M, et al. Preparation and properties of nitrile rubber composite[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(9): 61–67.

收稿日期: 2021-12-16

Properties of Irradiation Crosslinked NBR/ECO Blend

JIANG Pengfei, XU Hongyan, ZHANG Wenjing, WEN Dehao

(CGN Advanced Materials Technology Co., Ltd, Taicang 215400, China)

Abstract: The effects of the type and amount of radiation sensitizer on the properties of irradiation crosslinked nitrile rubber (NBR)/epichlorohydrin rubber (ECO) blend and the effects of anti-aging systems on the heat aging resistance of the blend were studied. The results showed that the crosslinking effect of radiation sensitizer TMPTMA on NBR/ECO blend was better than that of radiation sensitizer TAIC. With the increase of radiation dose, the crosslinking degree of the blend increased, the shore A hardness and tensile strength were improved, and the elongation at break was reduced. However, when the radiation dose was higher than 140 kGy, the crosslinking degree of the blend changed little. The heat aging resistance of the blend with antioxidant RD/NBC blend (blending ratio was 1/1) was the best.

Key words: irradiation crosslinking; NBR; ECO; blend; radiation sensitizer; radiation dose; anti-aging system; crosslinking degree