

氢化丁腈橡胶的辐射硫化及其性能研究

程安仁¹ 代培¹ 杨洪军² 袁科³ 矫阳¹ 陆永俊¹ 王连才¹ 鲍矛¹

¹(北京市射线应用研究中心 北京 100015)

²(63963 部队 北京 100072)

³(内蒙古第一机械集团有限公司科研所 包头 014032)

摘要 对无硫化体系的未硫化氢化丁腈橡胶 (HNBR) 进行 γ 射线辐照, 探讨了不同吸收剂量 (0~300 kGy) 下 HNBR 的交联行为, 对橡胶的动态黏弹性、力学性能、耐油性能及微观形貌进行了表征和分析。结果表明, γ 射线辐照可以起到交联效果, 随着吸收剂量增加, 弹性扭矩 (S') 逐渐增加, 充模形变降低, HNBR 的交联程度逐渐增加; 硬度、拉伸强度逐渐增加, 断裂伸长率有所下降; 当吸收剂量为 200~250 kGy 时, 材料实际应用性能最佳。对比辐射硫化和化学硫化对 HNBR 性能影响的研究表明, 在材料初始性能相当的条件下, 经过 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ h}$ 的热空气老化后, 与化学硫化 HNBR 相比, 辐射硫化 HNBR 的拉伸强度保持率增加了约 24%, 扯断伸长率保持率增加了约 39%, 而硬度只升高了 1 度; 在 903# 标准油中经过 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 条件下浸泡后, 辐射硫化 HNBR 的压缩永久变形为 46.20%, 明显低于化学硫化 HNBR (58.56%)。这说明在耐热空气老化和耐油性能方面, 辐射硫化具有化学硫化无可比拟的优势。通过辐射硫化技术有望同时实现 HNBR 的高性能和长寿命。

关键词 氢化丁腈橡胶, 辐射硫化, 力学性能, 老化

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2019.rj.37.010201

Radiation vulcanization and properties of hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber

CHENG Anren¹ DAI Pei¹ YANG Hongjun² YUAN Ke³ JIAO Yang¹ LU Yongjun¹

WANG Liancai¹ BAO Mao¹

¹(Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing 100015, China)

²(Troop 63963, Beijing 100072, China)

³(Inner Mongolia First Machinery Group Corporation, Baotou 014032, China)

基金资助: 国家自然科学基金(11805016)、中国博士后科学基金(2018M631377)和创新团队计划(IG201703N)资助

第一作者: 程安仁, 男, 1972 年 10 月出生, 1997 年于湖北工业大学获得学士学位, 高分子材料与工程专业, 现为高级工程师, 在北京市射线应用研究中心工作, 从事橡胶材料的辐射改性与应用研究, E-mail: rubbertire@163.com; **共同第一作者:** 代培, 男, 1987 年 7 月出生, 2016 年于北京化工大学获得博士学位, 化学专业, 现为北京市射线应用研究中心博士后, 从事功能高分子的辐射制备与性能研究, E-mail: daipei008@126.com

通信作者: 矫阳, 硕士, 研究员, E-mail: jiaoyang7171@sina.com

收稿日期: 初稿 2018-09-30; 修回 2018-11-16

Supported by National Natural Science Foundation of China (11805016), China Postdoctoral Science Foundation (2018M631377), and Building of Innovative Team Plan (IG201703N)

First author: CHENG Anren was born in October 1972, and received his bachelor's degree from Hubei University of Technology in 1997. Now he is a senior engineer at Beijing Research Center of Radiation Application, majoring in radiation modification and application of polymer materials. E-mail: rubbertire@163.com; co-first author: DAI Pei was born in July 1987, and received his doctoral degree from Beijing University of Chemical Technology in 2016. Now he is a post doctor at Beijing Research Center of Radiation Application, majoring in radiation preparation and properties of functional materials. E-mail: daipei008@126.com

Corresponding author: JIAO Yang, associate professor, E-mail: jiaoyang7171@sina.com

Received 30 September 2018; accepted 16 November 2018

ABSTRACT Vulcanized hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR) without the use of vulcanization reagents was cross-linked by γ -ray irradiation. The vulcanization behavior was investigated at the absorbed dose range of 0 ~ 300 kGy. The micromorphology and dynamic mechanical properties were characterized and analyzed by dynamic mechanical analysis and scanning electron microscope, respectively. The results indicated that the HNBR sample was vulcanized by γ -ray irradiation without vulcanization reagents. With an increase in the absorbed dose, the elastic torque simultaneously increased when the mold filling deformation decreased due to the cross-linked reaction of HNBR. The HNBR sample exhibited excellent mechanical properties and oil resistance when the absorbed dose of 200~250 kGy. Compared with the chemical-vulcanized HNBR, the retention rate of tensile strength and the elongation at break of radiation-vulcanized HNBR increased by 24% and 39%, respectively, in air at 150 °C for 70 h. Moreover, the compression set of the radiation-vulcanized HNBR (46.20%) was lower than that of chemical-vulcanized HNBR (58.56%) after being immersed in 903# oil at 150 °C for 24 h. The results prove that radiation vulcanization improves hot-air and hot-oil aging resistance and is, thus, expected to achieve both high performance and long service life.

KEYWORDS Hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber, Radiation vulcanization, Technical property, Aging

CLC TL13

氢化丁腈橡胶(HNBR)是对丁腈橡胶(NBR)中的丁二烯碳碳双键进行选择性的加氢制得的一种弹性体材料,由氰基、亚甲基链和少量的碳碳双键构成^[1-3]。HNBR在保留了NBR良好弹性的同时,具有优异的耐油密封性能和力学性能,在新型航空装备和核电等领域应用潜力巨大^[4]。但是在条件恶劣苛刻的环境中,如高压、热油等,HNBR会出现应力开裂,甚至密封泄露等问题,这主要是由于HNBR溶胀或降解导致的^[5]。为了解决这些问题,就必须提高材料的耐热能力、耐油耐腐蚀能力,保证材料的弹性。

研究发现,HNBR分子链断裂是导致降解的主要原因,在HNBR中引入纳米填料可以提高其热稳定性^[5-6]。将多壁碳纳米管(MWCNT)与HNBR复合,MWCNT形成的导热网络可以有效提高复合材料的耐热性^[5]。有机蒙脱土(OMt)也是性能优异的纳米填料,HNBR/OMt复合材料表现出了很好的耐热油老化性能^[7]。虽然纳米填料可以提高HNBR的耐老化性能,但是成本高而且制备工艺较为复杂^[8-9]。另一方面,这些HNBR的化学硫化过程需要硫化剂,而且在使用过程中,残余的硫化剂会起加速老化效果,不利于其使用寿命的延长;化学硫化能耗大、效率低;交联程度难以控制。

辐射硫化,可以取消硫化剂,提高硫化效率,是一种绿色、节能的生产工艺^[10-12]。辐射作用生成的原初化学产物中除了离子、电子和激发分子外,还应包括自由基和某些分子产物,这些原初产物都有较高活性,可以发生裂解、重排、电子转移、脱氢和

加成等反应^[13-14]。因此,橡胶的辐射效应是交联还是降解,取决于橡胶的分子结构和吸收剂量。乙烯基类单体形成的高聚物以辐射裂解为主,而只有一个侧基或无侧基的聚合物则以交联为主。HNBR主链主要由乙烯基和亚甲基构成,乙烯由于没有取代侧基,是典型的以交联为主的聚合官能团;同时,主链的亚甲基链上只有一个侧基,也是以交联为主的聚合官能团,因此,HNBR是以辐射交联为主的聚合物。

本文通过对HNBR进行 γ 射线辐照,研究不同的吸收剂量对交联程度、微观形貌和物理力学性能的影响,明确辐射硫化对HNBR材料性能的影响规律。通过与化学硫化HNBR样品性能的对比分析,突显出了辐射硫化对提高胶料的耐热油老化性能、减震阻尼性能和密封性能的作用,辐射硫化有望同时实现HNBR的高性能和长寿命。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

HNBR, 牌号 Therban3446, 朗盛化工的产品;其他原材料均为常用橡胶工业市售品。

1.2 配方

实验配方见表1。

1.3 混炼工艺

试验胶料分两段进行混炼。一段混炼在1.5 L

表1 实验基础配方
Table 1 Composition of the generic HNBR

原材料 Raw material	A	B	C
HNBR3446	100	100	100
ZnO	—	4	4
硬脂酸 SA	—	1	1
微晶蜡 Microcrystalline wax	1.5	1.5	1.5
防老剂 4020 Antiager 4020	1.5	1.5	1.5
防老剂 RD Antiager RD	1	1	1
C5 树脂 Resin C5	3	3	3
碳黑 Carbon black	75	75	75
硫磺粉 Sulphur	—	0.25	0.5
促进剂 Promoter	—	1.5	3
其它 Others	—	1.25	2.5
合计 In total	182	190	193

注：A 配方不含硫化活性剂、硫化剂和硫化促进剂；B 配方含硫化活性剂与 C 相同，但硫化剂和硫化促进剂为 C 配方的一半；C 配方含正常 HNBR 配方所需的硫化活性剂、硫化剂和硫化促进剂。

Note: A composition do not contain activator, vulcanizing agent and promoter. Vulcanizing agent and promoter of B composition is the half value of that of C composition, which contain normal dosage of activator, vulcanizing agent and promoter in HNBR sample.

密炼机(转子转速 40 r/min, 压砣压力 0.35 MPa)中进行, 加料顺序: 生胶→炭黑和小料→清扫→排胶。在开炼机上下片冷却, 停放 24 h 以上。二段混炼在 1.5 L 密炼机(转子转速 20 r/min, 压砣压力 0.35 MPa)中进行, 加料顺序: 一段母胶→硫磺、促进剂→清扫→排胶。在开炼机上下片冷却(配方 A 二段混炼也按此操作步聚进行, 只是不加入硫磺和促进剂)。

1.4 辐射硫化 HNBR(RV-HNBR)试样制备

根据要求, 采用平板硫化机, 框式模具两面采用耐高温聚酯膜隔离, 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ MPa} \times 120\text{ s}$ 条件下制备 $2\text{ mm} \times 160\text{ mm} \times 130\text{ mm}$ (延压方向) RV-HNBR 混炼胶 A 试样。

采用 γ 射线源对 RV-HNBR 试样进行辐照处理, 吸收剂量分别为 0、50、150、200、250、300 kGy。 γ 射线辐照由 $1.85 \times 10^{17}\text{ Bq}$ ^{60}Co 辐照装置完成(下同)。样品编号 AXX、BXX、CXX 中的“XX”代表此样品吸收剂量为 XX kGy。

1.5 化学热硫化 HNBR(HV-HNBR)试样制备

采用 RPA2000 对 HNBR 混炼胶进行硫化特性测试, 确定 T90, 进一步确定热硫化条件, 并采用平板硫化机硫化试片, 硫化机油压为 10 MPa。

对 HNBR 混炼胶 B 和 C 进行硫化特性测试, 确定强度试片硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ min}$; 压缩永久变形硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ 。采用平板硫化机硫化试样, 硫化机油压为 10 MPa。

由于 B 配方硫化剂和硫化促进剂用量较少, 其硫化胶的硫化程度较 C 配方低, 因此, 对配方 B 试样进行辐照处理, 补充交联。配方 B 的硫化试样采用 ^{60}Co 辐照装置产生的 γ 射线源进行辐照处理, 在前期实验的基础上将吸收剂量定为 100 kGy。

1.6 主要实验设备及测试表征

橡胶混炼采用 X(S)-1.5L 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; $\Phi 150\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机, 广东省湛江机械厂产品。低吸收剂量 RV-HNBR 的动态黏弹性能测试采用美国 Alpha 公司生产的 MDR2000 型橡胶加工分析仪(以下简称 RPA2000)进行, 测试不同吸收剂量下 RV-HNBR 的黏弹性能, 测试条件: 在温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、应变 7% 条件下, 进行频率扫描(0.5~30 Hz)。橡胶硫化采用 KY-3201-M50T 型平板硫化机, 开研精密机械设备厂产品。高吸收剂量的 RV-HNBR 和化学硫化胶的动态黏弹性能测试采用德国 GABO 公司生产的 EPLEX-OR500N 型动态热机械分析仪(Dynamic mechanical analysis, DMA)进行动态拉伸力学性能分析测试。DMA 测试条件: 150 N 传感器、应变 2%, 频率 10 Hz, 温度 $-15\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。扫描电子显微镜测试采用 JSM5000 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 JEOL 公司产品。交联密度测试采用 XLDS-15 交联密度谱仪, 德国 IIC Dr. Kuhn GmbH & Co KG 公司产品。力学性能测试采用 CMT4203 型电子万能试验机, 美斯特工业系统(中国)有限公司产品。耐油压缩永久变形测试采用 GHC-20 油浴恒温槽, 南京舜玛仪器设备有限公司; GT-7049-2H 压缩永久变形测试仪, 高铁检测仪器有限公司。

2 结果与讨论

2.1 RV-HNBR 交联密度

γ 射线可以使 HNBR 分子链产生 $\text{C}\cdot$, 两个 $\text{C}\cdot$ 可以形成共价键, 使 HNBR 形成三维交联网络结构。

通过核磁共振交联密度仪(NMR)对RV-HNBR进行交弛豫时间和交联密度的表征,结果见图1。由图1可知,弛豫时间随着吸收剂量的增加逐渐减小,说明RV-HNBR的分子链快速运动的能力逐渐降低,证明C-C交联结构的形成,束缚了分子链运动的能力;交联密度随吸收剂量的增加从 46.50×10^{-5} 增至 $60.69 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$,进一步表征了交联程度与吸收剂量的正相关关系,通过控制吸收剂量可以很好的控制交联密度。

2.2 RV-HNBR形貌

RV-HNBR经辐照至不同吸收剂量后,试样断面(液氮低温脆断)的微观形貌如图2所:A0显示未辐照的混炼胶断面光滑;A150断面略显粗糙,随着吸收剂量增大断面逐步变粗糙;吸收剂量250 kGy时,断面粗糙度达到最大,这是由于未交联试样脆裂时为脆性断裂,辐射交联试样由于大分子间互相

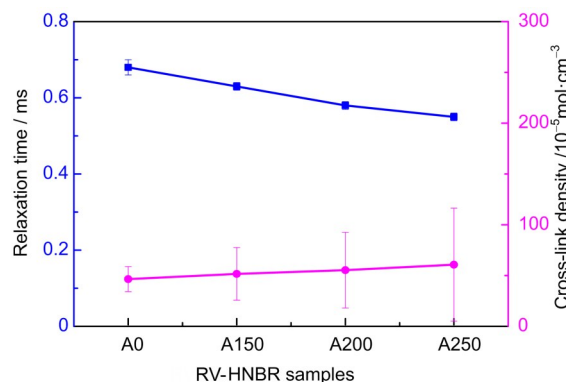


图1 RV-HNBR的交联密度与吸收剂量的关系
Fig.1 Relaxation and cross-link density of RV-HNBR samples with different absorbed doses

交联,具有一定的低温韧性,断裂时为韧性断裂,所以表面由光滑变粗糙^[15];吸收剂量达到300 kGy时,由于过度交联,试样硬化而又成脆性,断面粗糙度迅速下降,辐射交联对试样断面粗糙度存在一个最佳吸收剂量。

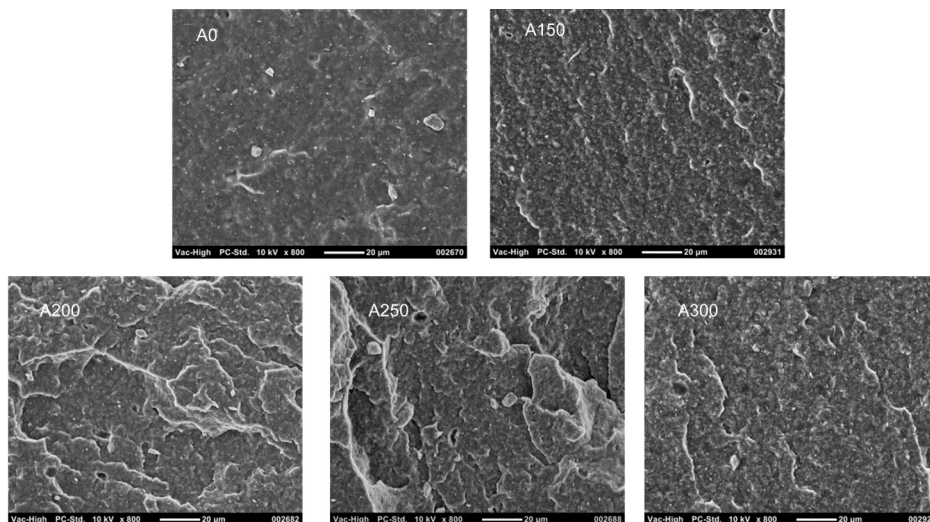


图2 不同吸收剂量A配方RV-HNBR的SEM图
Fig.2 SEM images of RV-HNBR samples with various absorbed doses

2.3 RV-HNBR动态黏弹性能

对RV-HNBR进行动态黏弹性实验以评价 γ 射线对HNBR的辐射效应。用RPA2000橡胶加工分析仪对辐照至不同吸收剂量的A配方RV-HNBR进行频率扫描(温度100 °C,应变7%),其损耗因子($\text{Tan}\delta$)和弹性扭矩(S')与频率的响应曲线如图3(a)和图3(b)所示。在未辐射交联的情况下(0 kGy曲线),其 $\text{Tan}\delta$ 比较大,而且随着频率增大, $\text{Tan}\delta$ 值下降幅度较大,说明 $\text{Tan}\delta$ 值对频率(或时间)的依赖性较大;随着吸收剂量的增加, $\text{Tan}\delta$ 值逐步下降,且对

频率的依赖性也逐步减小,说明随着吸收剂量的增加,分子量在逐步增大。从RPA2000实验后的试样形状(图3(c))可以得出同样的结论:随着吸收剂量的增加,胶料充模形变越来越小,交联程度越来越高。在吸收剂量达到200 kGy后, $\text{Tan}\delta$ 值对频率的依赖性基本可以忽略,而且试样基本上未发生变形,这说明200 kGy的吸收剂量可以使HNBR相对分子质量实现较高程度的交联。从图3(b)中可以看出,随着吸收剂量的增大,其 S' 的初始值增大,说明吸收剂量增大,交联密度增大,橡胶的弹性增强。

在相同吸收剂量下,随着频率增大,同一种胶料的 S' 呈上升趋势,且其弹性扭矩变化值 $\Delta S'$ 随吸收剂量的增大而变小,这是由于橡胶具有弹性松弛的特性,对频率有一定的依赖性。这种表征材料行为的频率依赖性对材料在服役中受到的动态应力作用,

特别是在振动环境中起减震功能的材料非常重要。从图3(a)和3(b)能看出,通过对RV-HNBR吸收剂量的控制,能很方便地控制胶料的交联程度,这是高温化学热硫化很难做到的。

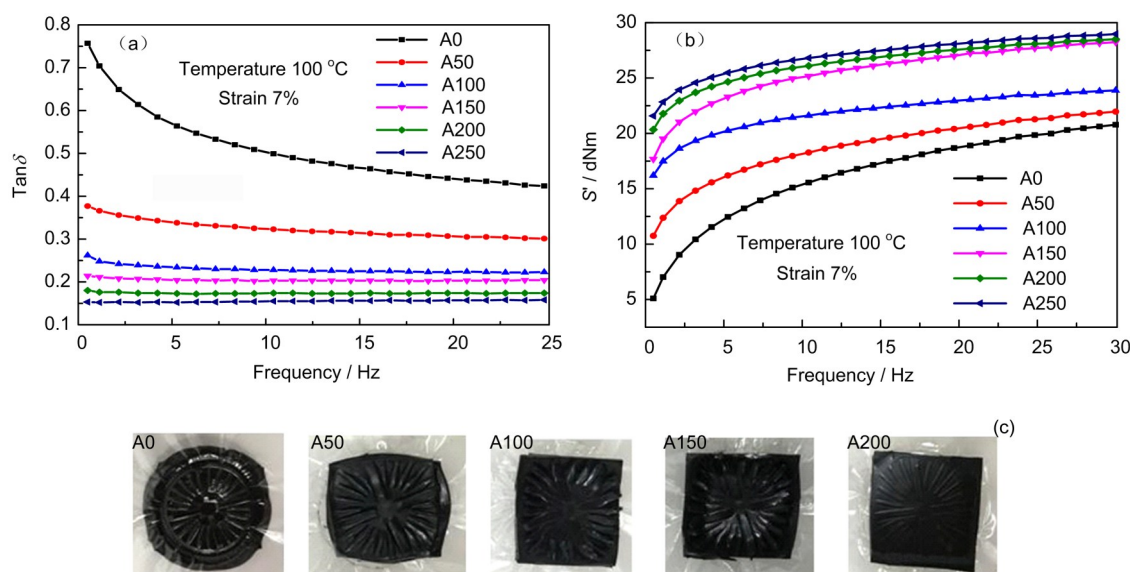


图3 不同吸收剂量RV-HNBR的RPA2000实验结果:(a) $\tan\delta$ 与频率的响应曲线;(b) S' 与频率的响应曲线;(c)充模变形情况
Fig.3 Frequency dependence of $\tan\delta$ (a), S' (b), and mold filling deformation (c) for RV-HNBR with different absorbed doses

图4是对辐照至不同吸收剂量的RV-HNBR试样进行拉伸模式下的DMA温度扫描(形变2%,频率10 Hz),其弹性模量(E')和 $\tan\delta$ 与温度的响应曲线。图4(a)中,随着吸收剂量的增加,其 E' 呈增大趋势,根据Flory弹性理论^[16],表示其交联密度增大。由于交联密度和 E' 增大,使试样的 $\tan\delta$ 随吸收剂量增加而呈下降趋势,如图4(b)所示。随着温度的增加,所有样品的 E' 呈下降趋势。这是由于在高温下分子运动加快,弹性松弛时间变短,因而 E' 随温度上升而呈下降趋势。图4与图3的不同之处是

DMA实验用的是温度扫描,一般说来,高聚物在低温下表现出来的力学行为相当于较高频率表现的力学行为,在高温下表现出来的力学行为相当于较低频率表现的力学行为^[17],DMA温度扫描实验与RPA2000频率扫描实验结果基本一致。

从RV-HNBR的黏弹性能和力学性能特性加以应用,根据RV-HNBR的交联密度可以采用吸收剂量进行控制的特点,利用材料对频率的依赖性,制作减振材料和阻尼材料,此外,可以将其应用于对强度和弹性要求不高,但要求具有一定的黏性和

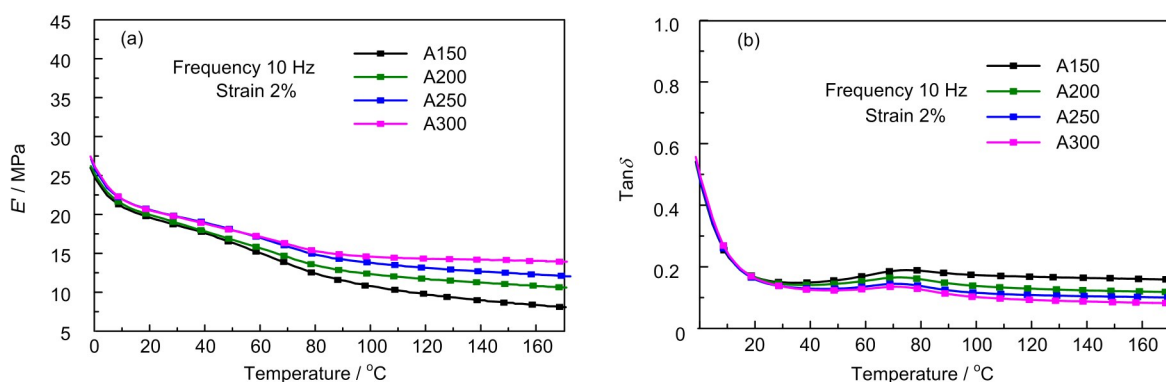


图4 不同吸收剂量RV-HNBR的DMA实验结果:(a) E' 与温度响应曲线;(b) $\tan\delta$ 与温度响应曲线
Fig.4 Temperature dependence of E' (a) and $\tan\delta$ (b) for RV-HNBR with different absorbed doses

松弛特性,以减小应力集中的场合,如:室外或辐射场等特殊场所用的电力密封胶、屋顶卷材和建筑密封材料等。

2.4 RV-HNBR 力学性能分析

混炼胶 A 试样的力学性能如表 2 所示:随着吸收剂量的增加,试样的硬度、100% 定伸应力和拉伸

强度均呈增加趋势,与 Zhao 等^[18]对 HNBR 辐射硫化的研究结果相似;吸收剂量超过 200 kGy 后,增加幅度逐步减小;扯断伸长率和浸泡后的体积变化率随吸收剂量增加而减小,吸收剂量超过 200 kGy 后,减小幅度逐步减小;从体积变化率可以看出,在吸收剂量达到 250 kGy 时,试样的力学性能基本达到最佳,而且该性能具有实际使用价值。

表 2 不同吸收剂量未硫化胶试样力学性能
Table 2 Mechanical properties of unvulcanized HNBR with different absorbed doses

实验编号 Sample number	A150	A200	A250	A300
硬度(邵 A) Shore A hardness / 度	79	81	83	84
100% 定伸应力 Tensile strength at 100% / MPa	8.74	10.72	12.68	14.38
拉伸强度 Tensile strength / MPa	15.04	17.09	17.3	18.87
扯断伸长率 Elongation at break / %	249	202.5	171.28	168.05
浸泡后体积变化率 Volume change rate / %	26.34	23.77	22.55	22.41

注:浸泡后体积变化率指在 150 °C 的 903# 标准油中浸泡 24 h 前后的体积变化情况,按 GJB250A-96 进行测试,下同。

Note: according to GJB250A-96, volume change rate of HNBR is measured after being immersed in 903# oil at 150 °C for 24 h (similarly hereinafter).

辐射效应的分析证明,HNBR 材料为辐射交联型材料,交联过程中不需要硫化剂、硫化促进剂和硫化活性剂的参与。辐照过程中,存在一个性能最佳剂量,超过该剂量会由于过度交联而导致性能下降。未完全硫化的 HNBR,既保证了强度,又便于使用时施工,能减少硫化产品出现的收缩和老化,符合辐射交联程度可控的特性。由于辐射交联在常温常压下进行,在辐射交联过程中并不影响材料的表面的黏性,便于施工。

2.5 辐射硫化橡胶与化学硫化橡胶性能对比

辐射硫化和化学硫化交联键的类型不同,辐射硫化后形成了键能较高的 C-C 键(键能 352 kJ/mol),而用硫磺硫化体系进行的化学热硫化主要形成 C-S-C 键(键能 285 kJ/mol)、C-S-S-C 键(键能 268 kJ/mol)和 C-S_x-C 键(键能小于 268 kJ/mol)^[19]。C-C 交联键

较短,而 C-S-C、C-S-S-C 和 C-S_x-C 的交联键较长,因此,在链的柔顺性也不同。无论是在交联结构还是在键能和键长,辐射硫化和化学硫化都存在较大差异。为了对辐射硫化和化学硫化进行比较,我们制备了完全辐射硫化,半辐射硫化/化学硫化和完全化学热硫化材料,3 种硫化方式试样断面(液氮低温脆裂)的 SEM 图如图 5 所示,这三种硫化条件下试样的粗糙度相似,均有被撕裂的痕迹,为韧性断裂,说明其交联程度相似,初始硬度和拉伸强度基本相同(表 3)。完全辐射硫化试样(A250)的 100% 定伸应力最高,而扯断伸长率最低;完全化学硫化试样(C0)则与之相反,100% 定伸应力最低而扯断伸长率最高;半辐射硫化/化学硫化试样(B100)性能居中,这是由 C-S_x-C 的应力疏导特性及交联键互换重排反应特性导致的^[20]。

保持率是指老化之后试样的性能与初始性能

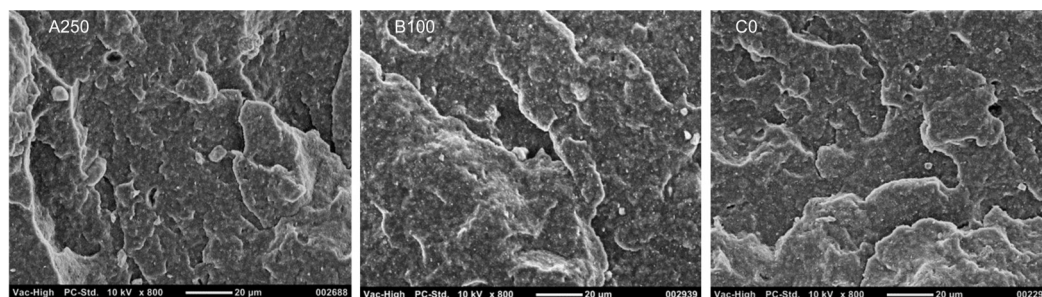


图 5 3 种方式硫化的 HNBR 扫描电镜图
Fig.5 SEM images of HNBR with different vulcanization methods

的百分比。经过 150 °C, 70 h 的热空气老化后, A250 的硬度和 100% 定伸应力增加最少, 拉伸强度和扯断伸长率保持率最高; 而 C0 的变化与之相反, 硬度和 100% 定伸应力增加最多, 拉伸强度和扯断伸长率保持率最低; B100 居于两者之间。与 C0 相比, A250 拉伸强度保持率增加了约 24%, 扯断伸长率保持率增加了约 39%, 而硬度只升高了 1 度, 说明辐射硫化在热空气老化方面具有化学硫化无可比拟的优势。在 903# 标准油中经过 150 °C, 24 h 浸泡后,

A250 硬度和 100% 定伸应力保持率最高, C0 最低、B100 居中; 拉伸强度和扯断伸长率保持率 B100 最高, A250 和 C0 相当; 体积变化率和压缩永久变形 A250 最低, C0 最高, 而 B100 居中。通过对比天然橡胶和三元乙丙橡胶的辐射硫化样品发现, 辐射硫化橡胶的耐老化性能比化学硫化橡胶的耐老化性能好^[21-22]。综合来看, 作为耐油密封材料, 辐射硫化比化学硫化具有明显的优势。

图 6 为 3 种硫化方式试样的 DMA 实验结果。

表3 不同交联条件试样老化前后力学性能
Table 3 Aging properties for HNBR with different vulcanization methods

试样编号 Sample number		A250	B100	C0
硫化条件 Vulcanization condition ⁽¹⁾		—	170 °C×10 min	170°C × 10 min +150°C × 4 h
初始性能 Initial properties	硬度(邵 A) Shore A hardness / 度	83	83	83
	100%定伸应力 Tensile strength at 100% / MPa	12.68	10.53	8.64
	拉伸强度 Tensile strength / MPa	17.30	17.34	17.74
	扯断伸长率 Elongation at break / %	171	284	290
热空气 老化后 ⁽²⁾ Hot air ageing	硬度(邵 A) / 度 Shore A hardness	+1	+4	+5
	100%定伸应力保持率 / % Retention rate of tensile strength at 100%	123.3	137.8	166.1
	拉伸强度保持率 / % Retention rate of tensile strength	130.6	121.2	106.7
	扯断伸长率保持率 / % Retention rate of elongation at break	89.0	65.5	49.7
	高温油 浸泡后 ⁽³⁾ Hot oil ageing	—	—	—
	100%定伸应力保持率 Retention rate of tensile strength at 100% / %	69.4	66.2	63.8
高温油 浸泡后 ⁽³⁾ Hot oil ageing	拉伸强度保持率 Retention rate of tensile strength / %	95.6	102.4	97.7
	扯断伸长率保持率 Retention rate of elongation at break / %	133.2	135.6	131.3
	体积变化率 Volume change rate / %	22.55	24.46	25.98
	压缩永久变形 Compression set / %	46.20	56.78	58.56

注: ⁽¹⁾B100 先进行 170 °C × 10 min 热硫化, 然后进行 100 kGy 的辐照补充交联处理; C0 先进行 170 °C × 10 min 一段热硫化, 然后进行 150 °C × 4 h 二段热硫化。 ⁽²⁾热空气老化条件: 150 °C × 70 h。 ⁽³⁾在 903# 标准油中, 150 °C 温度下浸泡 24 h。

Note: ⁽¹⁾B100 was vulcanizaed at 170 °C for 10 min and then was radiated at an absorbed dose of 100 kGy. C0 was vulcanizaed at 170 °C for 10 min and then at 150 °C for 4 h. ⁽²⁾Hot air ageing condition: at 150 °C for 70 h. ⁽³⁾Immersing in 903# oil at 150 °C for 24 h.

图 6 中, E' 在 65 °C 出现了变化, 在 -10~65 °C, C0 的 E' 最高, A250 最低, B100 居中; 而在 65~170 °C, 三者之间的 E' 大小出现了反转, 也就是说, C0 对温度变化更敏感, 依赖性更强, 而 A250 在低温下所承受的应力更小、高温下弹性更好。在实验温度范围内 (-10~170 °C) $\tan\delta$ 值 C0 最高, A250 最低, B100 居

中。也就是说, 无论是在低温还是在高温, 辐射硫化试样均比化学硫化试样表现要好。

对经过较高吸收剂量处理的试样, 其性能完全能达到硫化胶料性能的要求, 以制作形状简单的带状、卷材状的耐老化和耐油产品。另一方面, 这种产品采用电子加速器进行辐射硫化, 不但节省了

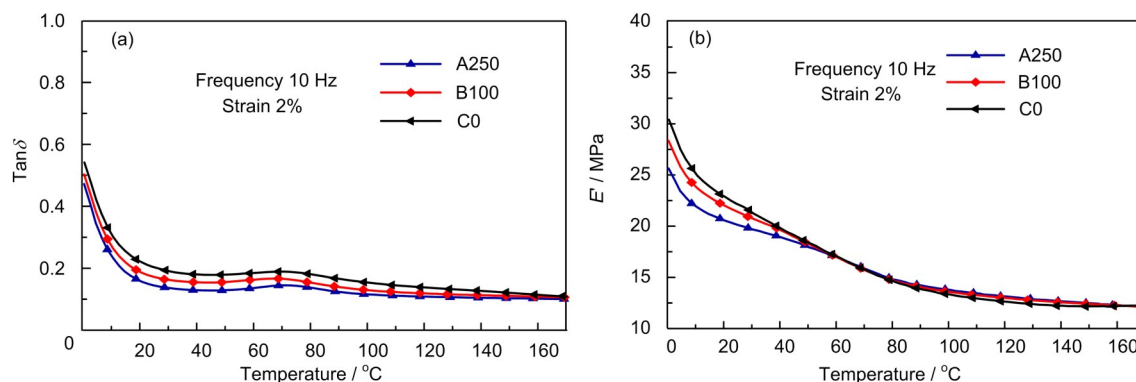


图6 不同硫化方式硫化的HNBR胶DMA实验结果:(a) $\tan\delta$ 与温度响应曲线;(b) E' 与温度响应曲线
Fig.6 Temperature dependence of $\tan\delta$ (a) and E' (b) for HNBR with different vulcanization methods

原材料、提高了产品的交联效率,还能节约生产过程中的能耗^[23];对于形状比较复杂的产品,需要采用B配方的交联方式,既能保证产品的形状,还能提供所需的耐老化性能和耐油性,为采用新的加工工艺提供了一种可能性。

3 结论

用 ^{60}Co γ 射线辐照HNBR未硫化橡胶和硫化橡胶,分析HNBR的辐射效应,并对不同交联方式的材料进行性能对比。结果表明:HNBR属于辐射交联型聚合物,硫化过程中不需要硫化剂、硫化促进剂和硫化活性剂的参与;对未硫化胶进行RPA2000和DMA分析,随着吸收剂量的增加,初始 S' 和 E' 逐步增大, $\tan\delta$ 值逐步下降,且对频率的依赖性也逐步减小,说明随着吸收剂量的增加,分子量在逐步增大,交联程度在提高;对未硫化胶进行的SEM分析说明,辐照过程中存在一个性能最佳剂量,超过该剂量会由于过渡交联而导致性能下降;通过对完全辐射硫化、半辐射硫化/化学硫化和完全化学硫化等3种不同交联方式的HNBR胶的初始性能、耐热空气老化性能、耐高温油性能实验、动态黏弹性和SEM分析,证明了3种硫化方式的可行性、辐射硫化在耐热空气老化和耐高温油浸泡等方面具有化学硫化不可比拟的优势。

参考文献

- Pan L, Tan J Z, Han X M, *et al.* Effects of elevated temperature and crude oil on the properties of a hydrogenated nitrile butadiene rubber elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, **133**(40): 44012. DOI: 10.1002/app.44012.
- Wang G Z, Wang Z L, Tian S C, *et al.* Morphology

evolution and mechanical properties of HNBR composites reinforced by HZMMA/carbon black during curing process[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, **740**: 23-27. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.740.23.

- Cao P, Su N, Li C, *et al.* Highly active and reusable rhodium catalyst for selective hydrogenation of nitrile-butadiene rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, **88**(4): 547-559. DOI: 10.5254/rct.15.84894.
- 梁滔. 氢化丁腈橡胶的加工技术与应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2017, **40**(2): 158-163. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1255.2017.02.018.
- LIANG Tao. Advances of processing technology and application of hydrogenated nitrile rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, **40**(2): 158-163. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1255.2017.02.018.
- Guo J H, Chen X M, Li Z C. Thermal oil aging behavior of hydrogenated nitrile butadiene rubber/multi-walled carbon nanotube composites under free or compression state[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2017, **50**(5): 448-462. DOI: 10.1177/0095244317731950.
- Norris C J, Hale M, Bennett M. Composition and property changes of HNBR and FKM elastomers after sour gas aging[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2016, **45**(6): 239-246. DOI: 10.1080/14658011.2016.1177271.
- Gu Z, Song G J, Liu W S, *et al.* Structure and properties of hydrogenated nitrile rubber/organo-montmorillonite nanocomposites[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, **58**(1): 72-78. DOI: 10.1346/CCMN.2010.0580107.
- Sanprasert P, Sombatsompop N, Sae-Oui P, *et al.* Cotton fibers reinforcement of hnbr: control of fiber alignment and its influence on properties of HNBR vulcanizates[J].

- Journal of Applied Polymer Science, 2015, **131**(22): 547-557. DOI: 10.1002/app.41090.
- 9 Psarras G C, Sofos G A, Vradis A, *et al.* HNBR and its MWCNT reinforced nanocomposites: Crystalline morphology and electrical response[J]. European Polymer Journal, 2014, **54**(1): 190-199. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.03.002.
 - 10 Ma H L, Zhang L, Zhang Y W, *et al.* Radiation preparation of graphene/carbon nanotubes hybrid fillers for mechanical reinforcement of poly(vinyl alcohol) films [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, **118**: 21-26. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.03.028.
 - 11 Wang W Z, Wang L C, Jiao Y, *et al.* Fine dispersion morphology of polystyrene/poly(ethylene terephthalate glycol) blending generation for controlled foaming behavior[J]. RSC Advances, 2017, **7**(62): 39138-39146. DOI: 10.1039/C7RA07297J.
 - 12 Yu H Y, Yan J, Ma H L, *et al.* Creating poly(ethylene glycol) film on the surface of niti alloy by gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, **112**: 199-202. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.03.004.
 - 13 杨明成, 朱军. 高分子材料辐射加工技术及应用[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2010: 135-138.
YANG Mingcheng, ZHU Jun. Polymer materials radiation processing technology and application[M]. Zhengzhou: Zhengzhou University Press, 2010: 135-138.
 - 14 翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 81-90.
ZHAI Maolin, YI Min, HA Hongfei. Polymer materials radiation processing technology and progress[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 81-90.
 - 15 Dai P, Cheng A R, Zhao X M, *et al.* Fabrication and mechanical properties of γ -ray radiation vulcanized hnbr with high recovery after compression[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, **151**: 271-275. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.03.012.
 - 16 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学:原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003: 79-83.
HA Hongfei, WU Jilan. Radiation chemistry of polymer: principle and application[M]. Beijing: Peking University Press, 2003: 79-83.
 - 17 何平笙. 新编高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 21-23.
HE Pingsheng. The structure and properties of polymer [M]. Beijing: Science Press, 2009: 21-23.
 - 18 Zhao W, Yu L, Zhong X, *et al.* Radiation vulcanization of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, **54**: 1199-1205. DOI: 10.1002/app.1994.070540902.
 - 19 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992: 229-231.
LIANG Xingyu, ZHOU Muying. Rubber industry handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1992: 229-231.
 - 20 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 387-389.
YANG Qingzhi. Modern rubber technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 387-389.
 - 21 胡国文, 刘碧, 杜纪富, 等. 辐射硫化对三元乙丙橡胶力学性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2012, **30**(2): 81-86.
HU Guowen, LIU Bi, DU Jifu, *et al.* Effect of radiation vulcanization on the mechanical properties of ethylene propylene dine terpolymer rubber[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2012, **30**(2): 81-86.
 - 22 程安仁, 张艳霞, 汪文昭, 等. 天然橡胶辐射预硫化技术的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2016, **37**: 45-48.
CHENG Anren, ZHANG Yanxia, WANG Wenzhao, *et al.* Application research of radiation pre-curing technology of NR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2016, **37**: 45-48.
 - 23 何小海, 董毛华, 谢春梅. 电子束辐射交联的原理及应用[J]. 轮胎工业, 2010, **30**: 42-45.
HE Xiaohai, DONG Maohua, XIE Chunmei. Principle and application of electron beam radiation vulcanization [J]. Tire Industry, 2010, **30**: 42-45.

