

丁苯橡胶辐射硫化和硫黄硫化的硫化胶性能比较

许云书

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 610003)

H. A. Youssef

(国家辐射研究技术中心 开罗 埃及)

吉井文男 幕内惠三

(日本原子力研究所高崎研究所 群馬县高崎市绵贯町 370-12 日本)

摘要 用各种多官能团单体(PFM)作丁苯橡胶(SBR)的辐射硫化的敏化剂,试验表明四羟甲基甲烷四丙烯酸酯(A-TMMT)作敏化剂,在降低 SBR 胶料辐射硫化必要剂量方面效果显著。所得硫化胶的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率及硬度等均优于硫黄硫化胶,且动态力学特性也与硫黄硫化胶相似。

关键词 丁苯橡胶,辐射硫化,敏化剂,辐射剂量,电子束

通过高能辐射引发交联反应而得到的橡胶类高聚物的硫化产物,由于不可避免的辐射降解,使其物理机械性能较差^[1]。因此,尽管辐射硫化具有很多优点,如快速、灵活、节能和节省空间等^[2],但除轮胎部件预硫化外,未能在橡胶工业中得到广泛应用。然而,近年来对亚硝胺类致癌物的关注,促进了橡胶辐射硫化技术的发展,因为这种硫化技术不使用会致癌的硫化促进剂如 TMTD 和 NS。

在以前的工作^[3,4]中,曾考察了各种多官能团单体(PFM)对不含添加剂的丁苯橡胶(SBR)辐射硫化的敏化效应。本文则着重研究添加氧化锌、炭黑以及 PFM 等添加剂后 SBR 胶料的辐射硫化条件,通过降低硫化必需的辐射剂量来抑制辐射降解对硫化胶性能的影响;并与硫黄硫化的 SBR 硫化胶的物理性能作比较。

1 实验

1.1 原材料

SBR,含 23.5% 苯乙烯,日本合成橡胶公司产品。本试验采用的 PFM 如表 1 所示。

表 1 试验所用的 PFM

商品名	化学名称	官能度 ⁴⁾	SU 值 ⁵⁾
TMPT ¹⁾	三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯	3	0.89
A-TMMT ¹⁾	四羟甲基甲烷四丙烯酸酯	4	1.14
TAC ²⁾	三烯丙基氰酸酯	3	1.2
UA101H ³⁾	六亚甲基二异氰酸酯	4	0.64
UA306T ³⁾	甲代亚苯基二异氰酸酯	6	0.77
DPE6A ³⁾	六亚甲基二异氰酸酯	6	1.02

注:1)Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd. 产品; 2)Musahino Chemical Co. Ltd. 产品; 3)Kyoisha Chemical Co. Ltd. 产品; 4)单体分子中所含双键数目; 5)比不饱和度,即每 100g 单体所含双键的摩尔数。

1.2 试验步骤

按照 ASTM D3185 所述配方(丁苯橡胶 100;氧化锌 3;硬脂酸 1;炭黑 50)和方法制备混炼胶样品,然后将样品分成两批,分别用于辐射与硫黄硫化。

用密炼机于 80℃ 将 PFM 混入用于辐射硫化的胶料中。尔后将样品夹在两张厚为 0.1mm 的聚酯膜间,在液压机上于 100℃ 和 15MPa 条件下压成厚 0.5mm 的试片。辐照所用的加速器为 Cockroft-Walton 类 EPS 型(日本日新高压公司),工作条件为 1.00MeV

电子能量和 1.00mA 电子束。通过调整样品小车(车速 $1.17\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)通行次数以控制辐射剂量。单次辐射剂量经标定为 10kGy。

通过双辊开炼机将硫黄和促进剂 NS 混入用于硫黄硫化的样品中。硫黄硫化条件根据 ASTM D3185 方法确定。

1.3 试验仪器

根据日本工业标准 JIS K6310 方法,使用 Storograph R-1 型拉伸试验仪(Toyoseiki Ltd. 产品)测试试片的拉伸强度、定伸应力及扯断伸长率。试验所用的哑铃试样颈部尺寸为 $5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$,拉伸速度为 $500\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。动态力学试验用仪器为 Rheometrics RSA-Ⅱ 型粘弹仪,升温速率为 $2\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 多官能团单体的敏化效率

SBR 属于辐射交联类高聚物,即在受到高能辐射时主要发生交联反应^[5]。然而,达到实用水平的交联密度所需的辐射剂量很高。在此高剂量下的高聚物辐射降解又很严重,致使产物性能劣化。这是辐射交联未能广泛用于橡胶硫化的重要原因之一。曾尝试许多途径以降低硫化必需的剂量。近年来有文献报道^[4,6],PFM 这类化合物是橡胶辐射硫化的良好敏化剂。将 PFM 物混入高聚物后,可以有效地敏化辐射硫化反应,使之在低剂量下能达到高交联密度。

图 1 所示结果为含有 5 份各种 PFM 的 SBR 胶料的拉伸强度随辐射剂量的变化关系。这一结果表明,添加 PFM 后,SBR 胶料的拉伸强度随剂量增加而迅速提高,其中含有 A-TMMT 和 UA306T 的样品具有最高的拉伸强度,即这两种 PFM 对 SBR 胶料辐射硫化的敏化效应最高。作者^[4]通过大量的实验证明,PFM 的 *SU* 值与其在高聚物中的溶解度是决定敏化效率的主要因素。据表 1 所示的数据,A-TMMT 的 *SU* 值很高(1.14),所以有高的敏化效率。但 TAC 的

SU 值也很高,添加这一单体的 SBR 胶料的拉伸强度却最低(见图 1),这可能是由于其溶解度小的原因,有待于进一步研究。

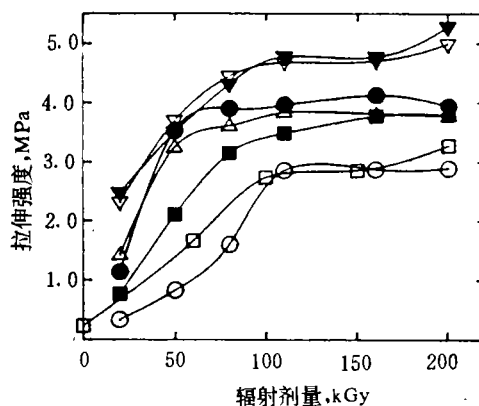


图 1 PFM 对 SBR 胶料辐射硫化的敏化效率

▼—UA306T; ∇—A-TMMT; ●—TMPT; △—DPE6A;
■—UA101H; ○—TAC; □—无敏化剂

2.2 添加剂对 SBR 辐射硫化的影响

根据以上讨论,选用 A-TMMT 作为 SBR 辐射硫化的敏化剂。除 PFM 之外,其它添加剂如炭黑、氧化锌等对 SBR 胶料的辐射硫化也有敏化作用(如图 2 所示)。但当添加 PFM,尤其是同时添加 PFM 和炭黑、氧化锌

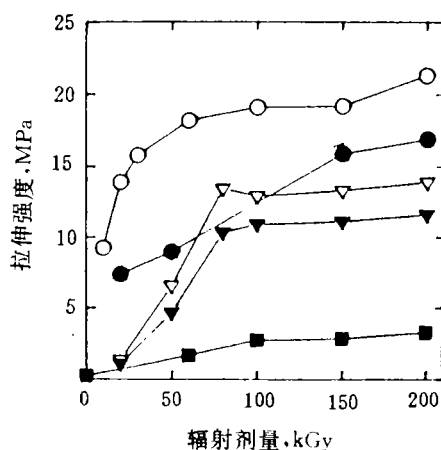


图 2 添加剂对 SBR 胶料性能的影响

○—炭黑+氧化锌+PFM; ●—炭黑+PFM; ∇—炭黑+氧化锌; ▼—炭黑; ■—无添加剂
炭黑 50 份;氧化锌 3 份;PFM:A-TMMT 9.2 份

时, SBR 胶料的拉伸强度显著提高。这进一步表明, PFM 是 SBR 胶料辐射硫化工工艺的重要添加剂。

关于炭黑、氧化锌对辐射硫化的敏化效应反应机理, 目前尚无定论。一般认为 PFM 的敏化反应涉及两个过程^[4,6]: ①PFM 在分子链上的接枝反应, 引入大量不饱和键。②高度不饱和高分子链的链式聚合反应, 形成交联键。通常的交联反应为自由基的两两结合过程, 形成一个交联键将消耗两个自由基。PFM 的作用在于将这一过程转变为链式反应, 因而可以在不消耗自由基的条件下形成交联键。

以前的工作^[3]表明, SBR 中合适的 A-TMMT 添加量应为 9.2 份 (0.025 mol A-TMMT/100g 橡胶)。图 2 所示结果表明, 添加炭黑、氧化锌及 A-TMMT 的样品, 其拉伸强度在辐射剂量较低 (小于 80kGy) 时随辐射剂量的增加而迅速地提高, 但提高速率在高剂量下逐渐降低。

2.3 辐射硫化和硫黄硫化的硫化胶性能比较

根据以上试验结果, 通过电子束来辐射含有 A-TMMT 9.2 份的 SBR 胶料至剂量达 180kGy, 制得辐射硫化试样。硫黄硫化 SBR 试样则通过 ASTM D3185 所述方法制备。两种硫化工艺制得的硫化胶性能列于表 2。

表 2 辐射硫化和硫黄硫化的 SBR 硫化胶物理性能比较

物理性能	辐射硫化	硫黄硫化
硬度 (JIS A), 度	75	67
拉伸强度, MPa	21.8	19.7
扯断伸长率, %	398	360
50%定伸应力, MPa	2.5	1.6
100%定伸应力, MPa	4.6	2.5
200%定伸应力, MPa	9.0	7.2
300%定伸应力, MPa	16.3	14.7
撕裂强度, N·m ⁻¹	4.0	4.7

表 2 所示结果表明, 电子束辐射硫化的 SBR 硫化胶其拉伸强度、扯断伸长率、定伸

应力及硬度都优于硫黄硫化的硫化胶。这说明通过选择合适的辐射硫化条件, 完全有可能将辐射硫化法应用于 SBR 胶料的硫化工艺中。其硫化胶的撕裂强度略低于用硫黄硫化胶, 这可能是由于交联键不同所致。

图 3 为电子束辐射硫化和硫黄硫化的 SBR 硫化胶的动态力学热分析 (DMTA) 谱图。橡胶类高聚物的基本特性之一即为能量损耗或阻尼 ($\text{tg}\delta$)。高阻尼值的弹性体具有良好的消除振动、降低噪声和增大摩擦系数的性能, 但同时又伴有尺寸稳定性下降和生热增加。阻尼值是工程上选择材料的重要参数。图 3 所示结果表明, 电子束辐射硫化的 SBR 硫化胶具有与用硫黄硫化者类似的阻尼特性, 两者的 $\text{tg}\delta$ 值随温度变化的曲线相类似。杨氏模量 E' 则是材料强度与弹性的直接反映。如图 3 所示, 电子束辐射硫化的 SBR 硫化胶与用硫黄硫化者有着类似的模量-温度特性。

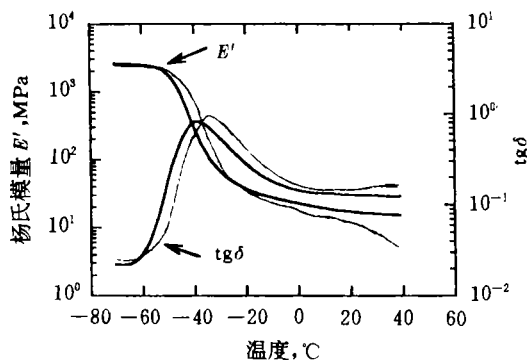


图 3 两种硫化方法的 SBR 硫化胶的 DMTA 谱 (10Hz)

——电子束辐射硫化; ----硫黄硫化

3 结语

(1) 使用适当的 PFM 作为辐射硫化 SBR 胶料的敏化剂, 通过电子束辐照所得的硫化胶的性能与传统硫黄硫化的硫化胶相当。辐射硫化的硫化胶的交联程度可以方便地通过调节辐射剂量而加以控制, 因而克服

了在传统的硫黄硫化工艺中必须改变配方和硫化条件来调节交联程度的不足之处。

(2) SBR 胶料辐射硫化的关键因素是选择与使用 PFM, 降低必要的辐射剂量, 以获得最佳性能。在本文考察过的 PFM 中, A-TMMT 是 SBR 胶料的最佳辐射硫化敏化剂。

致谢 本试验所用的含有填充剂的 SBR 样品由日本化学品检查协会监制, 辐射硫化与硫黄硫化的硫化胶主要物理性能指标的分析与测试也由该协会承担, 在此谨表谢意。

参考文献

- 1 Furukawa J *et al.* Effect of chemical crosslinks on the strength of rubber vulcanizates. In: Japan Rubber Society, Proceedings of the 7th Japanese Meeting on Elastomer, Tokyo, 1993. Tokyo: Japan Rubber Society,

1993; 118—121

- 2 Bly J H. Radiation curing of elastomers. *J. Indust. Irradiation Technol.*, 1983; (1): 51—55
- 3 Youssef H A *et al.* Physical properties of styrene-butadiene rubber radiation vulcanized with polyfunctional monomer. *Macromolecular Reports*, 1993; A30 (Suppl. 3 & 4): 315—326
- 4 Xu Yunshu *et al.* Comparison of properties of poly (styrene-co-butadiene) and cis-1, 4-polyisoprene crosslinked by radiation and sulfur. In: Japan Rubber Society, Proceedings of the 7th Japanese Meeting on Elastomer, Tokyo, 1993. Tokyo: Japan Rubber Society, 1993; 58—61
- 5 Tabata *et al.* CRC Handbook of Radiation Chemistry. 1st edition, New York: CRC Press Inc., 1991; 742
- 6 Makunchi K *et al.* Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers (Ⅱ). *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984; 29(5): 965—970
- 7 Nielsen L E. Mechanical properties of polymers and composites. Vol 2. 1st edition, New York: Marcel Dekker Inc., 1974; 275—280

收稿日期 1994-10-10

1996 年橡胶行业生产经营透视

1996 年, 橡胶行业总体产量将有所增加, 同时, 减少亏损、提高经济效益仍是要着力解决的问题。

(1) 1996 年轮胎市场的需求量约为 6000 万套, 由于 1996 年汽车、农机生产形势平稳, 产量略有增长, 因此, 轮胎生产应与之配套, 不宜增长过快。根据预测, 1996 年汽车市场对轿车、轻型和微型汽车仍将保持旺盛的需求, 重型及中型载重汽车在市场中的占有率继续下降。而轮胎市场所面临的状况则是, 普通载重轮胎需求减少, 载重子午线轮胎供不应求, 轿车子午线轮胎销售价格过低。因此, 轮胎生产必须搞好结构调整, 生产适销对路的产品, 提高配套价格。

(2) 由于摩托车市场需求继续增加, 摩托车轮胎也相应有一定的增长, 预计 1996 年的摩托车轮胎增幅在 20% 以上。但效益差, 亏损严重, 因此, 除要申请国家免征消费税外,

应在产品畅销之际促进价格上浮。

(3) 预计输送带的增长速度不会太大, 总产量可望达到 7000 万 m²。钢缆带有较快的增长势头。

(4) 胶鞋产销形势仍然看好。胶鞋生产由于适应市场需求, 增加了花色品种, 竞争能力提高, 出口增加, 生产和效益将继续回升, 扭亏有望。预计 1996 年胶鞋生产将增长 8%—10%, 胶鞋出口增长 9%, 创汇增长 20%。

(5) 炭黑产量增加, 再生胶需求平稳。橡胶产品生产的生长, 推动了炭黑生产, 1996 年预计生产 43 万 t, 可满足橡胶行业需求。再生胶需求平稳, 增幅不大。

(6) 合成橡胶用量继续增加。目前, 国产合成橡胶产不足需, 进口合成橡胶逐年增加, 合成橡胶生产厂应努力扩大生产能力, 降低售价, 满足橡胶加工行业的需求。

(摘自《中国化工报》, 1995, 11, 6)