

新产品 新技术

橡胶材料辐射接枝共聚改性研究

周成飞

(北京市射线应用研究中心, 北京 100012)

摘要: 主要介绍了采用辐射接枝技术制备辐射接枝粉末橡胶、辐射接枝耐油橡胶和辐射接枝聚氨酯弹性体等研究成果, 并对橡胶材料辐射接枝共聚改性的研究进展作了简要的评述。

关键词: 辐射接枝; 橡胶; 粉末橡胶; 耐油橡胶; 聚氨酯弹性体

采用高能射线辐射接枝技术对橡胶材料进行改性研究, 是当今聚合物辐射加工的一个重要研究领域。简单地说, 辐射接枝共聚就是在 γ 射线和电子束等高能射线作用下聚合物主链上产生活性引发点(如自由基)引发单体的接枝聚合反应。辐射接枝聚合的特点有: (1)任何形状的聚合物都可以接枝; (2)任何形状的聚合物与单体都可使用; (3)接枝反应可以深入到聚合物内部; (4)在接枝产物中不残留催化剂; (5)可以进行工业规模生产。

近年来, 在 γ 射线辐照条件下, 北京市射线应用研究中心采用辐射接枝共聚方法研制粉末橡胶、耐油橡胶和聚氨酯等方面取得了进展, 以下是主要情况。

1 辐射接枝粉末橡胶

自上世纪 30 年代问世以来, 作为一种新型橡胶材料, 粉末橡胶(powdered rubber)一直受到橡胶界人士的重视。它既可以作为弹性体制品直接使用, 也可以作工程塑料、硬质材料和涂料等的改性剂。许多专家认为, 目前粉末橡胶具有很大的市场潜力, 应大力发展, 需加大开发力度。另外, 粉末接枝橡胶是目前国内外受人重视的新型粉末橡胶, 对橡胶进行接枝的目的有两个: 一是在胶乳粒子外部接上一层硬壳以后, 凝聚成粉时能防止粉末之间的粘连, 接枝层起到了粉末橡胶隔离剂的作用; 二是直接用纯橡胶粉改性聚合物时, 有时

相容性差, 难以起到改性作用, 在橡胶粒子上接上一层与被改性聚合物相容性好的聚合物或者接上一层与被改性聚合物组成、性质相同的聚合物再掺混, 其改性效果极佳。粉末接枝橡胶主要用于聚合物共混改性。

1.1 实验

1.1.1 原料

NR 胶乳, 固含量 60%, 北京胶乳制品厂生产; NBR 胶乳, 固含量 45%, 兰化公司胶乳研制中心生产; CSBR 胶乳, 固含量 48%, 吉林化学工业公司有机合成厂生产; β -环糊精, 分析纯, 南开大学精细化学实验厂生产; 气相法白炭黑, 4[#], 永新沈阳化工股份有限公司生产; PVC, 北京化工股份有限公司化工一厂生产; PS, 北京燕化石油化工股份有限公司化工一厂生产; MMA, 分析纯, 天津市化学试剂研究所生产; St, 分析纯, 天津市化学试剂一厂生产; AN, 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司生产。

1.1.2 辐射接枝粉末橡胶的制备

1)将已知固含量的胶乳, 用 1%氨水等稀释至所需浓度, 再在稀释后的胶乳中按一定浓度加入接枝单体, 搅拌混合均匀, 随后在 Co^{60} 辐射装置中按所需剂量进行辐照; 2)在辐照后的接枝改性胶乳中加入 β -环糊精和气相法白炭黑, 再用蒸馏水稀释到适合喷雾干燥的浓度, 搅拌混合均匀, 随后在电动高速离心干燥机上进行喷雾干燥, 即得辐射接枝粉末橡胶。

1.1.3 接枝率测定

将辐照后的接枝改性胶乳用稀盐酸破乳成块,剪碎凉干,随后再置于 70℃真空干燥箱中恒重。再用丙酮作溶剂,在索氏萃取器中连续萃取 48h,以除去均聚物(如 PMMA 等)。用称重法计算接枝率。

1.1.4 粒径大小、分布及形态分析

采用 JSM-35C 型扫描电镜检测辐射接枝粉末橡胶样品的粒子大小及分布,以及观察其颗粒形态。

硫化胶物性测试:用开炼机和平板硫化机制备硫化胶试样,对其主要物理性能按国标进行测试。

对 PVC、PS 的增韧试验:将辐射接枝粉末橡胶与 PVC、PS 经高速搅拌机混合均匀后,再在挤出机上共混均匀、造粒,并制备抗冲击试验所需试样。冲击强度采用缺口简支梁冲击实验法测得。

1.2 主要研究结果

1.2.1 辐射剂量与接枝率的关系

由测得的 NR 胶乳接枝 MMA 时辐射剂量与接枝率的关系可知,辐射剂量增加到一定剂量(26kGy)后,趋于平稳。因此,我们选定 26kGy(此时接枝率为 19.52%)这一辐照条件来制备 NR 辐射接枝 MMA 粉末橡胶。其它橡胶辐射接枝所用剂量按类似方法确定。

1.2.2 粒径大小及形态

本研究中辐射接枝粉末橡胶各样品的详细情况,如表 1 所示。扫描电镜的观察结果表明,辐射接枝粉末橡胶的颗粒呈现多种形态,除了球形或椭球形(样品 1、3、5、6 号)之外,还有环形(2 号)和帽形(4 号)。并且,辐射接枝粉末橡胶的粒径存在着一定的分布,但基本上都处于 5.5~30 μ m 的范围内。

表 1 辐射接枝粉末橡胶各样品的所用辐照剂量

序号	样品	剂量/kGy
1	NBL-MMA	26
2	NBRL-MMA	5
3	CSBRL-MMA	5
4	NBRL-St	5
5	CSBRL-St	5
6	CSBRL-St	10
7	NBRL-AN	5

1.2.3 硫化胶的物理性能

按国际测定 NR 辐射接枝 MMA 粉末橡胶硫化胶物理性能详见表 2。结果表明,该硫化胶具有较好的物理性能。

表 2 NR 辐射接枝 MMA 粉末橡胶硫化胶主要物理性能

项 目	结 果
邵尔 A 型硬度/度	67
300%定伸应力/MPa	8.02
拉伸强度/MPa	16.8
扯断伸长率/%	535.2
回弹性/%	44

注:所用配方(重量份):粉末橡胶 100.0,硬脂酸 1.5, ZnO 5.0, DOP 15.0, 促进剂 CZ 1.2, 促进剂 TMTD 0.3, 硫黄 1.5, 防老剂 4010NA 1.5, 防老剂 D 1.5, 石蜡 1.0, 高耐磨炭黑 N115 10.0。

1.2.4 辐射接枝粉末橡胶对 PVC、PS 的增韧作用

表 3 列出了辐射接枝粉末橡胶改性 PVC、PS 的冲击强度测定结果。数据表明,对于 PVC 来说,加入 10 份粉末橡胶后,其冲击强度都明显增大;就 PS 而言,加入 10 份粉末橡胶,冲击强度变化不很明显,但加入 30 份时,其冲击强度有较大增加。这说明辐射接枝粉末橡胶对 PVC、PS 都有增韧效果,仅是程度不同而已。

表 3 粉末橡胶对 PVC、PS 的增韧作用

样品	配 方	冲击强度/ (kJ·m ⁻¹)
1	纯 PVC	4.66
2	100 份 PVC, 10 份 NBR-MMA(5kGy)粉末橡胶	9.68
3	100 份 PVC, 10 份 CSBR-MMA(5kGy)粉末橡胶	7.44
4	100 份 PVC, 10 份 NBR-St(5kGy)粉末橡胶	9.47
5	100 份 PVC, 10 份 CSBR-St(10kGy)粉末橡胶	7.46
6	纯 PS	4.29
7	100 份 PS, 10 份 NR-MMA(26kGy)粉末橡胶	3.45
8	100 份 PS, 10 份 NBR-MMA(5kGy)粉末橡胶	4.25
9	100 份 PS, 10 份 NBR-St(5kGy)粉末橡胶	4.30
10	100 份 PS, 5 份 NR-MMA(26kGy)粉末橡胶	4.01
11	100 份 PS, 10 份 CSBR-St(10kGy)粉末橡胶	4.36
12	100 份 PS, 10 份 NBR-AN(5kGy)粉末橡胶	4.21
13	100 份 PS, 30 份 NBR-St(5kGy)粉末橡胶	5.78
14	100 份 PS, 30 份 NBR-AN(5kGy)粉末橡胶	4.89

2 辐射接枝耐油橡胶

对 NBR 进行改性,是扩大其应用范围的有效途径。目前,在 NBR 的改性研究方面最成功的属氢化 NBR,此外,俄罗斯合成橡胶研究院通过对 NBR 添加少量的 AN 合成了新型 NBR,以其为基础的胶料具有良好的工艺性能,其硫化胶

具有高耐磨性和抗撕裂性能。我们采用辐射接枝技术来改性 NBR, 制得辐射接枝型耐油橡胶。

2.1 实验

2.1.1 原料

NBR, JSR N240S (AN 含量为 26%), 日本 JSR 公司生产; MMA, 分析纯, 天津市化学试剂研究所生产; St, 分析纯, 天津市化学试剂一厂生产; AN, 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司生产。

2.1.2 辐射接枝 NBR 的制备

先将 NBR 和单体在开炼机上混合, 混合均匀后出片, 再送到 Co^{60} 源辐射装置辐照, 辐照后进行干燥以除去未反应的单体, 即得辐射接枝 NBR 样品。

2.1.3 橡胶增重百分率测定

用称重法测定辐射改性后的橡胶增重百分率, 具体计算公式为:

$$\text{橡胶增重百分率}(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

式中 W_0 为辐照试验中加入单体前所用 NBR 的质量, W_1 为加入单体经辐照、干燥后的橡胶质量。

2.1.4 硫化胶配方

硫化胶物理性能和耐油性测定用配方(重量份): 生胶 100.0, ZnO 5.0, 硬脂酸 2.0, DOP 20, 固体古马隆 4.0, 硫黄 1.0, 促进剂 CZ 1.0, 促进剂 TT 0.7, 防老剂 4010NA 1.5, 防老剂 D 1.5, 高耐磨炭黑 30.0, 半补强炭黑 30.0, DCP 2.0, TAIC 1.0。硫化条件: $155^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 。

2.2 测试结果

2.2.1 接枝情况

在加入单体 30%(胶重的 30%)、辐照剂量为 5kGy 的条件下, 制得辐射接枝 NBR 的橡胶增重百分率: NBR-MMA 为 0.73%, NBR-St 是 11.92%, NBR-AN 为 1.43%。结果表明, MMA、St 和 AN 来辐射接枝共聚改性 NBR, 都会使 NBR 中含有相应单体的聚合物(包括接枝在 NBR 链上的接枝物和相应单体均聚物)。

2.2.2 硫化胶物性

表 4 给出了辐射接枝 NBR 硫化胶物理性能的测定结果。结果表明, 与未改性 NBR 相比, 辐射接枝 NBR 的压缩永久变形呈现增大趋势, 而脆性温度却表现出下降趋势。

表 4 辐射接枝 NBR 硫化胶物理性能测试结果

生胶品种	纯 NBR	NBR-MMA	NBR-St	NBR-AN
拉伸强度/MPa	10.24	10.43	10.88	10.20
扯断伸长率/%	370.4	320.0	405.6	293.6
邵尔 A 型硬度/度	63	65	63	67
压缩永久变形($100^\circ\text{C} \times 24\text{h}$)/%	21.82	26.47	27.14	24.48
脆性温度/ $^\circ\text{C}$	-49	-51	-50	-52
热空气老化($70^\circ\text{C} \times 7\text{d}$)后				
硬度变化	+5	+3	+4	+2
扯断伸长率变化/%	-10.80	-0.998	-2.17	+8.72
扯断强度变化/%	+2.64	+11.03	+9.19	+8.14

2.2.3 耐油性

表 5 给出了辐射接枝 NBR 硫化胶耐油性性能的测定结果。结果表明, 与未改性 NBR 相比, 辐射接枝 NBR 的耐油性都有所提高。

表 5 辐射接枝 NBR 硫化胶耐油性性能的测试结果

生胶品种	纯 NBR	NBR-MMA	NBR-St	NBR-AN
体积变化率 3 号标准油	+26.94	+23.42	+25.41	+25.95
($100^\circ\text{C} \times 70\text{h}$)/% 润滑油	-10.34	-6.89	-7.44	-5.74

由以上研究结果可知, 在采用 5kGy 的辐照剂量和加入 30%单体的情况下, 可将 MMA、St 和 AN 与 NBR 接枝共聚反应, 得到辐射接枝改性 NBR。并且 NBR 辐射改性后, 硫化胶的耐油性有所提高, 低温性能有改善趋势, 但压缩永久变形却可能变差。

3 聚氨酯弹性体的辐射接枝改性

采用辐射接枝方法对聚氨酯进行改性, 是聚合物辐射加工研究的一个重要方面。我们主要是采用辐射接枝技术制备接枝多元醇, 再由辐射接枝多元醇与多异氰酸酯反应制得聚氨酯微孔弹性体。研制的微孔弹性体可用作吸隔声材料等方面。实验测得的吸隔声性能如表 6 所示。

表 6 辐射接枝改性聚氨酯微孔弹性体的吸声系数

样品	频率/Hz						平均值
	125	250	500	1000	2000	4000	
普通型	0.03	0.06	0.12	0.50	0.32	0.40	0.21
阻燃型	0.08	0.23	0.29	0.19	0.16	0.42	0.27

4 结论

通过近年来在橡胶材料辐射接枝改性方面的研究, 表明辐射接枝改性方法在制备粉末橡胶、耐油橡胶和聚氨酯弹性体等方面有很好的发展前景, 今后有许多工作需进一步深入研究。