

几种常用橡胶的辐射交联研究进展

丁曼¹, 张本尚^{1,2,3}, 杨艳平¹, 刘磊¹, 李佰发¹

(1. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450052;

3. 河南省科学院同位素研究所有限责任公司, 河南 郑州 450015)

摘要: 介绍天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶等常用橡胶的辐射交联研究进展, 分析分子结构、辐射温度及辐射剂量等因素对橡胶辐射交联效应的影响。

关键词: 天然橡胶; 聚异戊二烯橡胶; 聚丁二烯橡胶; 三元乙丙橡胶; 辐射; 交联

高聚物辐射加工是在二次世界大战后随着核技术的发展而出现的一个新兴产业。电磁辐射可以改变聚合物的分子结构和宏观性能。近年来, 多种辐射源如X射线、 γ 射线、紫外线及电子束已被广泛应用^[1-3]。橡胶作为一种重要的工业原料, 用途广泛、涉及行业众多。橡胶的辐射硫化技术已成为橡胶行业的研究热点, 但并不是所有的橡胶受到辐射后都会交联, 一般情况下交联反应和裂解反应是同时发生的, 最终结果取决于这2种反应的速率^[4]。影响辐射交联的因素有聚合物分子结构、辐射剂量或吸收剂量、辐射温度及气氛等, 其中聚合物分子结构起决定性作用。

本文介绍几种常用橡胶的辐射交联研究进展。

1 天然橡胶 (NR) 和聚异戊二烯橡胶 (IR)

早在20世纪50年代末期, 人们就开始进行 γ 射

线及电子束对NR和IR的辐射交联研究^[5-7], 橡胶的交联度随着辐射剂量增大而增大。鲍矛等^[8]研究了电子束及 γ 射线对NR的辐射硫化效应, NR的交联度和格林强度均随着吸收剂量的增大而增大, 如图1所示。

Böhm G G A等^[7]研究了辐射温度对NR交联度和裂解度的影响, 在室温辐射时NR的交联度为0.9, 裂解度与交联度的比值为0.05; 温度降至77 K时交联度的变化很小, 但是裂解度与交联度的比值则迅速增大到0.16。IR分子链中的结构单元有4种, 微观结构的差别不仅造成橡胶物理性能的差异, 而且还影响了其辐射交联效应, 例如1, 2-结构和3, 4-结构含量较高的IR交联反应速率快, 交联度异常高 (13.5~38.0); 此外, 氧气气氛可以提高橡胶的降解速率, 降低橡胶的交联度^[9-10]; 交联速率在结晶区域的应变方向得到加强。研究表明^[11], 马来酰亚胺、一些卤代化合物以及多官能团单体如三羟甲基丙烷三甲

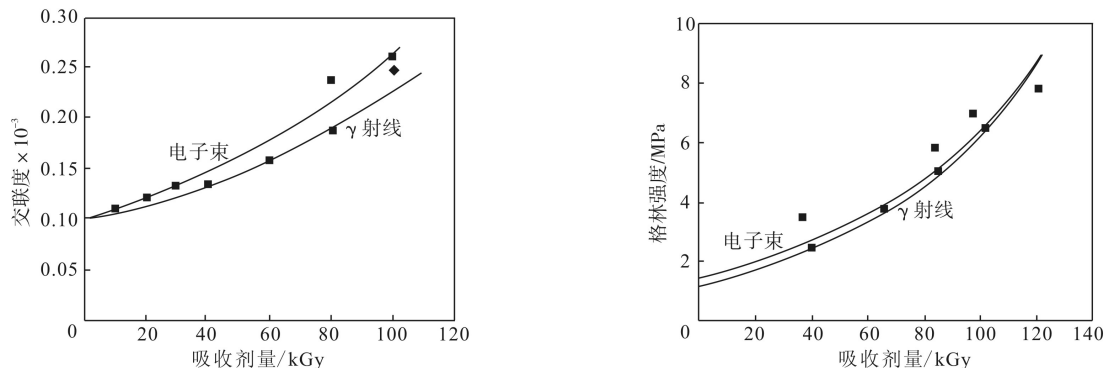
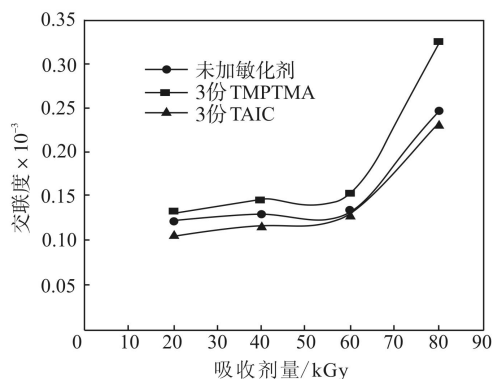


图1 吸收剂量对NR交联度和格林强度的影响

基丙烯酸酯 (TMPTMA) 等敏化剂可以增强NR的辐射交联效应, 而三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC) 的敏化效果不明显, 甚至不如未加敏化剂的NR, 如图2所示。



对以NR为主体材料的全钢载重子午线轮胎过渡层进行了辐射预硫化研究^[12], 发现过渡层厚度减小1 mm后, 单胎质量平均减小1.5 kg, 外缘尺寸、磨耗标志高度、强度和耐久性能均达到国家标准。

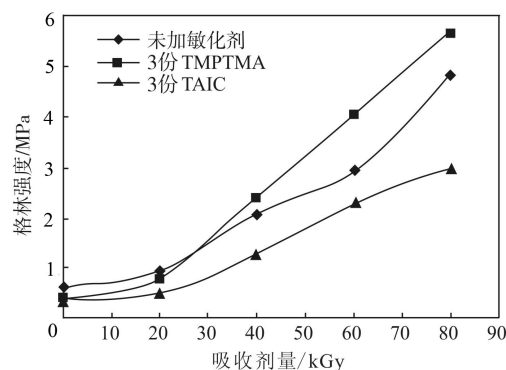


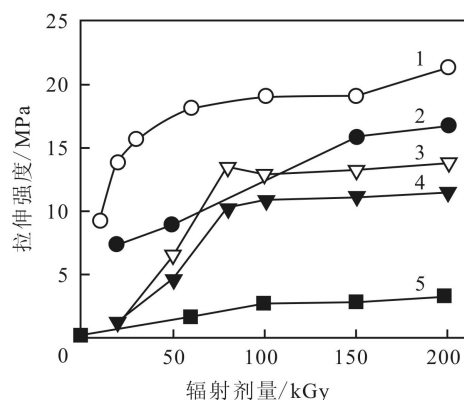
图2 TMPTMA和TAIC对NR交联度和格林强度的影响

2 聚丁二烯橡胶 (BR) 和丁苯橡胶 (SBR)

BR和SBR辐射硫化的交联度取决于其纯度、微观结构及辐射时的气氛 (真空或空气)。在真空辐射时BR和SBR的降解速率基本为零^[13], 而在空气中辐射时降解速率有所增大, 如SBR裂解度与交联度的比值增大到0.1; 如果SBR中加入2.7% (质量分数) 抗氧化剂N-苯基-2-萘胺, SBR裂解度与交联度的比值增大到0.258。许云书等^[14]对SBR的辐射硫化与硫黄硫化进行了研究, 发现炭黑和氧化锌等有助于提高辐射硫化SBR的交联度, 尤其是同时添加TMPTMA、炭黑和氧化锌时有助于大幅提高SBR的拉伸强度 (见图3); 辐射硫化SBR的硬度、定伸应力、拉伸强度及拉断伸长率均优于硫黄硫化SBR (见表1), 只有撕裂强度略低, 这可能是交联键不同的缘故。芳烃油可增大裂解反应发生的几率, 降低交联反应的速率^[15]。促进剂如二硫化四苄基秋兰姆、硫黄、二苯胍和2-巯基苯并噻唑等会阻碍辐射交联反应进行^[7]。

3 三元乙丙橡胶 (EPDM)

为了降低橡胶的结晶度, 乙烯单体物质的量含量一般控制在60%~75%, 以1,4-己二烯、双环戊二烯或5-亚乙基-2-降冰片烯等作为第3种共轭双烯单体, 制得含有双键的无定形EPDM。EPDM对辐射的



1—炭黑+氧化锌+TMPTMA; 2—炭黑+TMPTMA; 3—炭黑+氧化锌; 4—炭黑; 5—空白。炭黑用量50份, 氧化锌用量3份, TMPTMA用量9.2份; 电子束辐射。

图3 炭黑、氧化锌及TMPTMA对辐射硫化SBR拉伸强度的影响

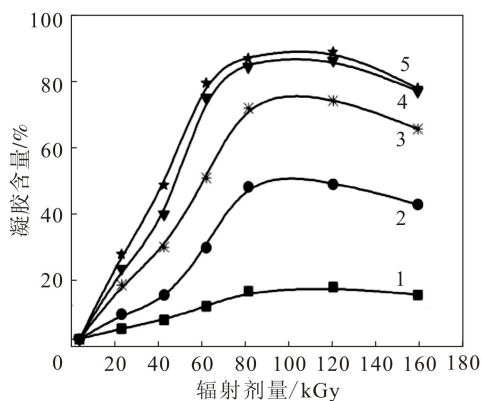
表1 辐射硫化和硫黄硫化SBR的性能对比

项 目	辐射硫化	硫黄硫化
邵尔A型硬度/度	75	67
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
拉伸强度/MPa	21.8	19.7
拉断伸长率/%	398	360
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	4.0	4.7

注: 除硫化体系外, 胶料其余组分相同。

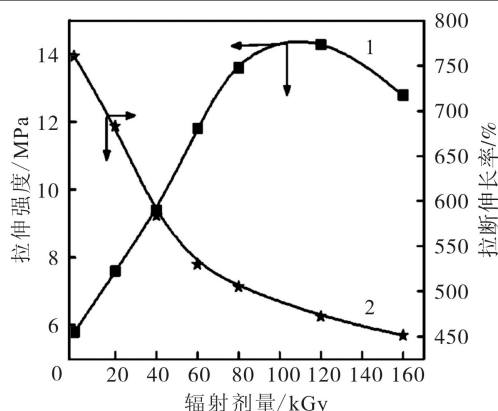
敏感度取决于乙烯、丙烯单体及第3单体的用量比及3种单体在聚合物分子结构中的分布。EPDM在辐射时生成的自由基则主要取决于第3单体。含有亚乙基降冰片烯的EPDM的辐射交联速率最快。在大多数情况下, EPDM辐射时生成的自由基的质量浓度与辐射剂量成正比, 而且交联速率和降解速率都与第3单体的性质有关^[7,16]。EPDM辐射交联的速率与聚乙烯辐射交联的速率相近, 并且随着乙烯单体含量的增大而加快。裂解度与交联度的比值与辐射温度有关, 辐射温度从308 K升到443 K时, 裂解度与交联度的比值由0.36增大到0.54。

研究^[17]表明, 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、亚磷酸三丙烯酸酯、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)和TMPTMA等可以提高EPDM辐射交联的效率, 凝胶含量随着辐射剂量和TMPTMA用量的增大而增大(见图4), 但是辐射剂量超过120 kGy后, 凝胶含量反而下降, 这是因为在低辐射剂量时, EPDM中的二烯单体交联形成新的C—C键, 辐射剂量达到120 kGy时, 单体交联基本完成, 交联活性点少, 辐射剂量继续增大会破坏橡胶结构, 导致橡胶降解, 使凝胶含量下降; 辐射剂量超过120 kGy后, EPDM的拉断伸长率随着辐射剂量的增大而降低(见图5), 这是因为辐射交联继续生成新的C—C键, 分子链的相对运动受到了限制, 而且此时分子链断裂降解占主导地位; EPDM的拉伸强度随着辐射剂量的增大而降低, 辐射硫化EPDM的拉伸强度与传统硫黄硫化EPDM的拉伸强度接近(见表2)。



TMPTMA含量: 1—0%; 2—2%; 3—4%; 4—6%; 5—8%。辐射源为⁶⁰Co。

图4 EPDM凝胶含量与辐射剂量及TMPTMA用量的关系



1—拉伸强度; 2—拉断伸长率。
辐射源为⁶⁰Co。TMPTMA用量为6份。

图5 辐射剂量对EPDM拉伸强度和拉断伸长率的影响

表2 辐射硫化与硫黄硫化EPDM性能对比

项 目	辐射硫化	硫黄硫化
邵尔A型硬度/度	73	71
100%定伸应力/MPa	10.8	11.4
拉伸强度/MPa	13.6	14.2
拉断伸长率/%	505	420

添加白炭黑、纳米碳酸钙或二者的混合物均可增强EPDM的辐射交联^[18], 其中白炭黑的效果最好。当采用⁶⁰Co辐射硫化, 吸收剂量为10 kGy, 白炭黑用量为40份时, 辐射硫化EPDM的综合性能最佳。与硫黄硫化EPDM相比, 添加白炭黑的辐射硫化EPDM透气率降低46%, 透水蒸气系数降低11%^[19]。

炭黑补强的EPDM通常需要加入100份或更多填充油。添加填充油后需要增大辐射剂量才能达到最佳硫化状态, 因为填充油和自由基中间体之间发生能量转移。如果填充油结构中含有芳基官能团, 能量转移的效应更加明显。对辐射交联阻碍作用从大到小的填充油分子官能团依次为芳基、萘基、烷基。

4 聚异丁烯及其共聚物

聚异丁烯及其共聚物受到辐射时易降解^[7,20-23], 自由基的浓度与辐射剂量呈线性关系, 辐射分解产生的气体中95%是氢气和甲烷, 其余是异丁烯和无法确定的成分。在很宽的辐射剂量范围内, 分解产生的甲烷/氢气比保持恒定, 而异丁烯与氢气或甲烷的比例随着辐射剂量的增大迅速增大。聚异丁烯及其共聚物在受到辐射后会生成亚乙烯基双键, 不饱和

键主要位于分子链链端, 不饱和度随辐射剂量的增大而增大, 在83~363 K的温度范围内, 不饱和度与裂解度呈线性关系。一般随着辐射温度升高, 聚异丁烯的裂解度增大。

TMPTMA对氯化丁基橡胶(CIIR)辐射交联的增强效果明显^[24], CIIR的拉伸强度几乎与TMPTMA用量成正比(图6), 但随着辐射剂量增大, 拉伸强度在达到极大值后缓慢下降, 可能是因为交联点间相对分子质量或交联点间链段长度不均匀导致应力集中, 传统硫黄硫化CIIR中也普遍存在这种现象; 添加TMPTMA后, 尤其是在低辐射剂量范围内, CIIR凝胶含量迅速增大(见图7)。

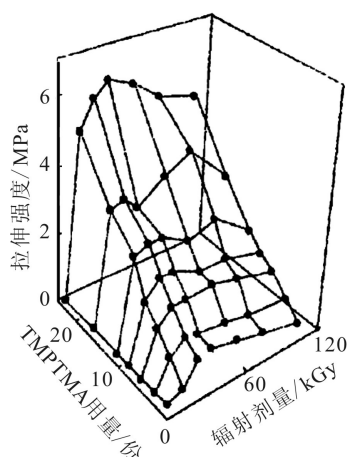
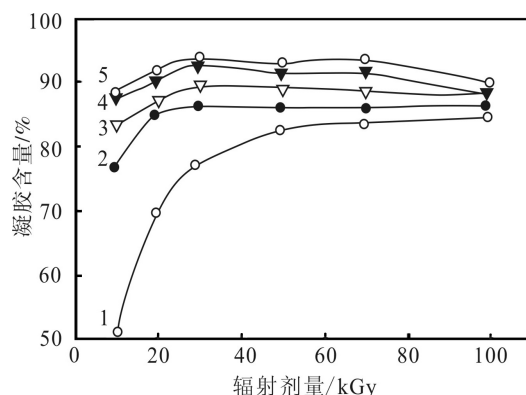


图6 辐射剂量及TMPTMA用量对CIIR拉伸强度的影响



TMPTMA用量: 1—0; 2—2.6份; 3—7.9份; 4—16份; 5—23份。

图7 TMPTMA用量对CIIR凝胶含量的影响

5 结语

目前, 我国已成为全球第一大轮胎生产国, 但

是国内轮胎生产技术和产品质量与国外先进水平相比仍有差距。进口或外商独资企业生产的高品质午线轮胎所占的市场份额大。国内轮胎高新技术开发及应用存在巨大的市场潜力。

国外大型轮胎企业应用辐射预硫化技术已经有30多年的历史, 我国从2004年起才有几家科研单位和企业先后开展了相关研究, 并取得了一些可喜的成果, 但仍需要进一步探索新的工艺和配方, 并进一步降低辐射剂量以充分发挥辐射硫化的技术优势。如何将辐射硫化技术真正应用到轮胎工业中, 仍需要广大科研工作者继续努力。

参考文献:

- [1] Chmielewski A, Haji-Saeid M. Radiation Processing Technologies: Past, Present and Future [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71 (1-2): 17-21.
- [2] Woods R, Pikaev A. Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing [M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [3] Makuuchi K, Cheng S. Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [4] 孙家珍. 高分子的结构对辐射交联反应中裂解度的影响 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1983, 1 (1): 8-16.
- [5] Mullins L, Turner D T. Estimation of Chain Fracture During the Cross-linking of Rubber Hydrocarbons by High-Energy Radiation [J]. Nature, 1959, 183 (4674): 1547-1548.
- [6] Mullins L, Turner D T. Radiation Crosslinking of Rubber. III. Chain Fracture [J]. Journal of Polymer Science (Part A), 1960, 43 (141): 35-47.
- [7] Böhm G G A, Tveekrem J O. The Radiation Chemistry of Elastomers and Its Industrial Applications [J]. Rubb.Chem. Technol., 1982, 55 (3): 575-646.
- [8] 鲍矛, 康兴川, 矫阳, 等. 射线及电子束辐射预硫化天然橡胶的比较研究 [J]. 特种橡胶制品, 2008, 29 (2): 17-19.
- [9] Turner D. Radiation Crosslinking of Rubber—Effect of Additives [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 27 (115): 503-514.
- [10] Roberts D S, Mandelkern L. Some Properties of Polymer Networks Formed from Oriented Chains of Natural Rubber

- [J]. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80(6): 1289-1298.
- [11] 鲍矛, 李淑凤, 矫阳, 等. 多官能团不饱和单体对天然橡胶辐射预硫化效应的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2008, 26(3): 157-160.
- [12] 张本尚, 刘克波, 李召朋, 等. 全钢载重子午线轮胎过渡层的辐射预硫化及组胎后性能研究[J]. 核技术, 2012, 35(8): 596-600.
- [13] Böhm, G G A, Tveekrem J O. The Radiation Chemistry of Elastomers and Its Industrial Applications [J]. Rubb.Chem. Technol., 1982, 55(3): 575-628.
- [14] 许云书, 吉井文男, 幕内惠三. 丁苯橡胶辐射硫化和硫黄硫化的硫化胶性能比较[J]. 橡胶工业, 1996, 43(2): 95-98.
- [15] Okamoto H, Adachi S, Iwai T. Radiation-induced Addition Reaction of Ethyl Mercaptan and Carbon Tetrachloride to 1,2-Polybutadiene [J]. J. Macromol. Sci. (A), 1977, 11(10): 1949-1963.
- [16] Drobny J. Radiation Technology for Polymers [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.
- [17] 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.
- [18] 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 纳米填料填充辐射硫化三元乙丙橡胶的力学性能及分散形态[J]. 化工新型材料, 2006, 34(1): 57-60.
- [19] 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 纳米二氧化硅填充辐射硫化三元乙丙橡胶[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(12): 1385-1388.
- [20] Alexander P, Black R, Charlesby A. Radiation Induced Changes in the Structure of Polyisobutylene [J]. Proc. R. Soc. (A), 1955, 232(1118): 31-48.
- [21] Turner D T. The Chemistry and Physics of Rubber Like Substances (Bateman L, Ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons, 1963.
- [22] Wundrich M. The Dependence of the Radiation-induced Polyisobutylene Degradation on Molecular Mobilities [J]. Eur. polym. J., 1974, 10(4): 341-346.
- [23] Geissler W, Zott M, Heusinger H. Investigations on the Mechanism of Radiation Induced Crosslinking in Ethylene-propylene-diene Terpolymers [J]. Makromol. Chem., 1978, 179(3): 697-705.
- [24] 许云书, 吉井文男, 幕内惠三. 用多官能团单体敏化氯化丁基橡胶的辐射交联反应[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 29-31.

Research Progress of Radiation Crosslinking of Rubber

Ding Man¹, Zhang Benshang^{1,2,3}, Yang Yanping¹, Liu Lei¹, Li Baifa¹

(1. Aeolus Tyre Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China; 2. School of Materials Science and Engineering,

Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 3. Isotope Institute Co. Ltd.,

Henan Academy of Science, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: In this paper, the research progress of radiation crosslinking of rubber is presented. The radiation crosslinking of NR, IR, IIR, SBR and EPDM et al. is introduced, and the influence of molecular structure, radiation temperature and radiation dosage on the crosslinking efficiency are analyzed.

Keywords: NR; IR; IIR; EPDM; radiation; crosslinking

欢迎订阅2014年《橡胶科技》，欢迎在《橡胶科技》上刊登广告