

辐射交联弹性体的耐老化性能

李朝顺 李淑凤 郭振涛 张桂敏

(北京市射线应用研究中心 北京 100012)

摘要 采用 γ 射线辐射交联技术对弹性体丁苯橡胶(SBR)进行辐射硫化,改变了传统的硫化工艺,大大提高了弹性体材料的耐老化性能。说明 γ 射线辐射交联是提高 SBR 耐老化性能的有效技术手段。

关键词 弹性体,辐射交联,耐老化性能,SBR

中图分类号 TL99

目前,弹性体材料的加工主要有下列 4 部分组成:(1)基材:不同的弹性体基材所得到的弹性体材料的性质有很大的差别,如硅橡胶的耐热性能很好;氟橡胶的耐低温性能很好,丁腈橡胶的耐油性能较好等等。但这些橡胶的价格都比较高,所以人们一直在探索对普通的弹性体进行改性,以达到满足使用要求的目的。因此,要根据使用的性能要求不同选择不同的基材。(2)补强体系:即通过加入炭黑、白炭黑、碳酸钙、碳酸钡以及相关的处理剂,提高材料的机械性能和耐磨性等。(3)防老化体系:通过合适的防老剂的选择、抗臭氧性剂的选择和合适添加量的选择,以提高材料的使用寿命和扩大材料的使用范围。(4)硫化体系:针对不同的基材要求,选择不同的促进剂、活化剂和交联剂。对选定的配方、加工工艺将决定弹性体材料的性质。而硫化工艺是加工工艺中非常关键的环节。

根据不同的硫化温度硫化工艺大体分成热硫化工艺和常温硫化工艺。热硫化工艺根据交联剂的不同又可分成硫磺硫化、过氧化物硫化、树脂硫化、金属氧化物硫化等;常温硫化主要指辐射硫化,包括电子束硫化、 γ 射线辐射硫化等。不同的硫化工艺对弹性体的性质有不同的影响(见表 1)。

表 1 观察了不同交联体系形成弹性体分子间不同的交联键,这是导致弹性体耐老化性能不同的主要原因。当然,即使交联键都是 $-C-C-$ 键,由于硫化工艺不一样,其耐老化性能也存在很大的差异。本工作将硫磺硫化方法与辐射硫化方法相比较,研究辐射硫化对提高弹性体耐老化性能的影响。

Tab. 1 The crosslinking types of the main cured rubber and their characters^[1]


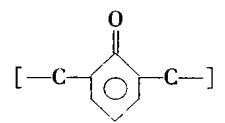
Crosslinker types	Crosslinking bonds	Types of crosslinking bonds	Characters in properties
All sulfur	$[-S_x-]$	Multisulfur bond	High mechanical properties
Semi-effective sulfur	$[-S-S-]$	Disulfur bond	Anti-heating and anti-compressing properties
Effective sulfur	$[-S-]$	Monosulfur bond	Anti-heating, anti-compressing and anti-aging properties
Metal oxides	$[-O-]$	Ether and electrovalent bond	Good effect for crosslinking

北京市科技新星计划项目(066)、北京市科学技术研究院科技萌芽项目资助

第一作者:李朝顺,男,1963 年出生,1987 年北京大学理学学士,1990 年北京大学理学硕士,副教授,辐射高分子专业

收稿日期:初稿 2000-04-03, 修回 2000-08-07

(续表 1)

Peroxides	$[-C-]$	Dicarbon bond	Anti - heating, anti - compressing and anti - aging properties
<i>p</i> - quinone dioxime		Carbon nitrogen bond	Anti - heating and anti - insulation properties
Resins of oxybenzenes and aldehydes		Benzene methylene bond	Anti - heating property
Isoprussic acid ester	$[-N-C-N-]$	Carbon nitrogen bond	High mechanical properties
Multiamine groups	$[-NH-R-NH-]$	Carbon amine bond	High anti - heating and anti - compressing properties
Radiation	$[-C-]$	Dicarbon bond	Antiaging properties

1 材 料 和 方 法

1.1 原材料

SBR1500, 吉林石油化工有限公司; N-110, 天津海豚碳黑有限公司。

1.2 设备和仪器

开炼机 SK-160B, 上海轻工机械公司上海橡胶机械厂; 平板硫化机 QL13-D, 上海轻工机械公司上海第一橡胶机械厂; 拉力试验机 LJ-5000N, 承德试验机厂; 老化箱 101-2A, 上海沪南科学仪器联营厂; 1.0MN 抽真空平板硫化机 HPS-100, 上海西玛伟力橡胶机械公司。

⁶⁰Co γ 射线源和相应的辐射硫化配套装置。装源量: 2.2×10^{16} Bq。

1.3 测试方法

拉伸强度按 GB/T 528-92; 老化性能按 GB 3512-83; 耐臭氧性能按国标 GB 7762-87; 疲劳系数按 GB 1688-86 进行测试。

1.4 样品制备

由于未硫化的样品降压起模后, 样片收缩变形, 无法进行准确测量, 因此, 辐射硫化样品配方中添加了少量硫磺, 用于对样品预定型。

1.4.1 硫磺硫化样品(S-SBR) 将 SBR 按常规方法与补强剂、活化剂、促进剂、防老剂、抗臭氧性等添加剂共混, 取部分共混胶料添加 2 份硫磺, 然后在 150°C 左右用压机压成 2.5mm 左右的薄片, 同时保压硫化 10min。

1.4.2 辐射硫化样品(R-SBR) 另一部分上述混料中添加 0.5 份的硫磺, 按上述方法预硫化定型 10min。样品经过一定时间的规整后进行常温条件下的 γ 射线辐射硫化。

1.4.3 标准样 将上述两种样品用标准裁刀裁制成哑铃形, 测量其拉伸强度、老化性能, 耐臭氧性能及疲劳系数。

2 结 果 和 讨 论

表 2 为硫磺硫化和辐射硫化耐臭氧性能的比较。从表 2 可以明显看出, 硫磺硫化 SBR 的耐臭氧性能与辐射硫化 SBR 的耐臭氧性能有较大的差距。这与臭氧对不同化学键的攻击反应速度有关。由文献[2]可知: 对 $-C=C-$ 、 $-S-S-$ 和 $-C-C-$, 臭氧攻击反应速度常数分别为 $6000L/mol \cdot s$ 、 $47L/mol \cdot s$ 和 $0.006L/mol \cdot s$ 。因此, 同样条件下, $-C=C-$ 首先与臭氧反

应而断裂, —S—S— 次之, —C—C— 耐臭氧性能最强。所以交联键的结构直接与弹性体的老化性能有关。

Tab.2 The properties of radiation cured SBR(R—SBR) and sulfur cured SBR(S—SBR)

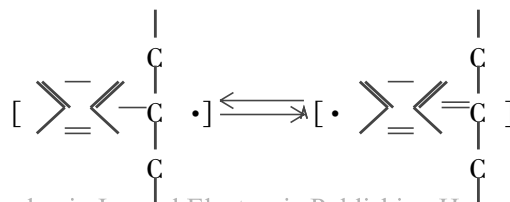
Properties	R—SBR	S—SBR
Fatigue coefficients	1.047	0.914
Anti—ozone properties	No Chap in 24h	Chap in 2h
Tensile strength after ozonized for 24h/MPa	24.00	
Tensile strength after ozonized for 24h and aged for 24h by heat air/MPa	26.86	
Tensile strength/MPa	21.26	20.26

辐射硫化的基本过程是(1)自由基引发 $P \rightarrow R \cdot$, (2)交联键增长 $P + R \cdot \rightarrow P - R \cdot (R \cdot)$, (3)交联反应终止 $R \cdot + R \cdot \rightarrow R - R$ 。

在 γ 射线辐射过程中, 弹性体分子的双键首先被打断而形成自由基, 由自由基直接引发产生 —C—C—, —C—C— 的热稳定性和耐臭氧性能比较好, 因此, 辐射硫化的 SBR 的性能比较好。硫磺硫化采用高温硫化, 在硫化过程中, 由于硫磺需要通过机械混合于弹性体基材中, 因此硫磺的分布不均匀。而在硫磺富积的地方, 弹性体的交联键以多硫键为主, 多硫键易于被氧化, 因此该区域首先发生老化破坏。采用过氧化物硫化方法, 也存在类似的问题。由于过氧化物添加量少而机械混合不匀, 导致材料整体存在交联密度不均匀, 在主链结构中, 局部因交联不足而保留部分不饱和双键, 这部分不饱和双键易于被臭氧氧化; 而过氧化物浓度过高的部分, 会导致分子因过氧自由基含量过高而出现降解。采用 γ 射线进行辐射硫化, 由于弹性体的密度比较低, 对 γ 射线的质量阻止本领较小, 因此, 射线能比较均匀地被弹性体材料吸收, 产生均匀的交联密度, 使弹性体材料的整体老化性能比较高。辐射硫化是在常温下实现的, 因此被称为冷交联。采用硫磺预硫化定型后, 弹性体高分子经过规整以后, 再经过辐射引发自由基交联, 所形成的网状结构也比较规整。常温条件下弹性体材料发生的形变就要受到交联键的束缚。同时, 长链分子趋于有序排列, 非晶区又得到很好的交联加强, 也阻止了臭氧的攻击。与其相比, 采用其他方法进行硫化, 弹性体材料在温度较高的条件下, 分子处于无定形态, 交联键产生于相互缠绕而相近的分子间。在硫化之后, 弹性体分子在温度较低的情况下发生规整。交联键的作用与分子规整的过程发生矛盾, 使弹性体材料内部应力增加, 这种应力的内耗也影响了材料的耐老化性能。

射线引发的交联反应与自由基的形成息息相关。在 γ 射线的照射下, 弹性体分子主链上的双键被打开后形成三级碳原子自由基, 这是一个比较稳定的自由基结构, 因此, 辐射交联主要发生在主链结构上。对 SBR 采用辐射硫化, 分子侧链保留的双键是硫磺硫化的 10 倍^[2]。这部分双键与主链对臭氧进行竞争性消耗, 很好地保护了材料的耐老化性能。

表 3 给出了辐射硫化 SBR 老化后的拉伸强度和扯断伸长率的变化。就表 3 中数据分析, 在材料进行老化的初始阶段, 材料的拉伸强度有所提高, 这估计与弹性体分子中存在的长寿命的自由基有关。在温度较低的情况下, SBR 自由基分子可能存在下列稳定共振结构



这种稳定结构,在加热的过程中将被打破,导致进一步的自由基反应,发生侧链不饱和双键的深度交联。这种作用与加热过程中主链断裂相平衡,使材料的耐老化性能增强。这种长寿命自由基引发机理有待于进一步的实验验证。由于辐射硫化以—C—C—交联键为主,因此其交联键被破坏的速度较慢。材料的拉伸强度和扯断伸长率随老化时间的增加呈缓慢降低趋势,亦即耐臭氧性能比较好。

Tab.3 The aging resistance of R-SBR and S-SBR

Aging conditions /100°C·h ⁻¹	Tensile stress/MPa		Elongation at break/%	
	R-SBR	S-SBR	R-SBR	S-SBR
0	21.26	20.26	600.0	570.0
24	25.66	16.70	589.3	432.6
48	25.63	13.90	593.2	327.6
72	25.90	/	566.7	/
96	25.15	/	586.7	/
144	26.14		561.8	

3 结 语

采用 γ 射线辐射硫化的方法对弹性体材料进行加工,使材料具有均匀交联密度;以—C—C—交联键代替—S—C—或—S—S—键,使弹性体材料的主链分子的耐老化性能有较大的提高;冷态交联、长寿命自由基和侧链不饱和双键都增加了材料的耐臭氧性能,进而也提高了材料的耐老化性能。

参 考 文 献

- 1 于清溪主编. 橡胶原材料手册,北京:化工工业出版社,1996. 805
YU Q X ed. Handbook of Raw Rubber Materials. Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 805
- 2 Silverman J. Electron Beam Manufacturing of Tank Track Pads, In: Proceedings of The 6th Japan—China Bilateral Symposium on Radiation Chemistry, 1994

THE AGING RESISTANCE OF THE RADIATION CROSSLINKED ELASTOMER

LI Chaoshun LI Shufeng GUO Zhentao ZHANG Guimin
(Beijing Radiation Application Research Center, Beijing 100012)

ABSTRACT For the super properties, elastomer materials have been widely using in the fields of industry, agriculture and national defense. But the weakness of aging resistance performance greatly affects its life span and increases the expenses for service. Some intensive research on the additives of antiager and antiozonant is carried out to improve the aging resistance of elastomers. But the property of elastomers aging resistance is not only related with the additives, but also with the curing methods. Radiation crosslinking method for curing the elastomers in this work is employed to modify the mechanical properties of elastomers SBR in order to enhance its aging resistance property.

KEYWORDS Elastomers, Radiation crosslinking, Aging resistance, SBR

CLC TL99