

天然橡胶胶乳/丙烯酸异辛酯体系的辐射交联研究

李代双¹ 彭 静¹ 庄得川¹ 张晓红² 乔金梁^{1,2} 魏根拴¹

¹ (北京大学化学学院应用化学研究所 北京 100871)

² (中国石油化工集团公司北京化工研究院 北京 100013)

摘要 为开发天然橡胶在塑料增韧中的应用,通过天然橡胶乳液辐射硫化,可以将其制成粉末橡胶。而天然橡胶的交联程度直接影响其性能,因此有必要研究其辐射交联行为。研究了天然橡胶胶乳(NRL)在丙烯酸异辛酯(OA)存在下的 γ 射线辐照交联行为,探讨了吸收剂量、剂量率、交联敏化剂浓度对交联行为的影响。结果表明,凝胶含量随吸收剂量增加而增大,在10kGy以后变化不大。吸收剂量率增大,凝胶含量略有下降。加入少量OA(1%)辐照后,橡胶的凝胶含量明显提高。在吸收剂量25kGy和含5%OA的情况下,凝胶分数可达90%。辐射交联的动力学研究表明:在OA为交联敏化剂的条件下,NRL的辐射交联行为符合Charlesby-Pinner关系式,为无规交联,并且交联G值约为3.8。

关键词 天然橡胶胶乳,辐射交联,丙烯酸异辛酯

中图分类号 TL1, TQ33

橡胶交联是改变和提高橡胶性能的常用手段。有关天然橡胶胶乳(NRL)辐射交联的研究早在60年代就有报道^[1-3],但由于辐照所需剂量大、成本高,而且辐照胶乳产品的综合性能优势不明显。因此,长期以来除部分辐射硫化医用乳胶制品商品化以外,在其它方面尚未有商品化产品。但是,与传统的化学硫化胶乳相比,辐射硫化的天然胶乳有着产品不含亚硝铵,燃烧时放出SO₂少,透明度和柔软性好,交联密度易于控制等优点^[4],因而随着近年来人们对环境保护的日益关注和对洁净材料的特殊要求,辐照硫化改性的天然胶乳又获得了重视。

为了降低NRL辐射硫化所需剂量,研究不同敏化体系的辐射硫化也有不少报道^[5,6]。最近的研究发现,天然胶乳经辐射硫化和特殊干燥工艺可制备出特殊结构的粉末橡胶,其粒径与其胶乳的粒径相近(~500nm)^[7]。该超细粉末橡胶在弹性体制备和树脂增韧方面具有重要的应用价值。由于敏化剂与天然橡胶之间不仅存在交联,还有接枝作用^[8],所以为了改善天然橡胶与其他聚合物的相容性,本工作采用了分子量较大的丙烯酸异辛酯(OA)为交联敏化剂。研究了天然橡胶乳液/丙烯酸异辛酯体系的辐射交联行为。

1 材料和方法

1.1 原材料与试剂

天然橡胶胶乳,固含量60%,北京胶乳厂生产;OA,北京东方化工厂生产;二甲苯,抗氧剂1010,市售。

1.2 辐照

称取适量胶乳,加入一定比例1%的氨水,使胶乳的固含量为50%。在电磁搅拌下,滴加占胶乳固含量1%—5%的交联促进剂——OA。搅拌1h后,再室温静置10h以上。将此胶乳装入辐照管中,放入⁶⁰Co源(北京大学化学学院应用化学所)辐照一定剂量。

1.3 凝胶含量的测定

在充分搅拌的条件下,滴加5%的HAc或HCl于辐照后的胶乳中,使之絮凝。将絮凝物用水清洗多次,直至洗出液呈中性。然后把凝聚物剪成薄而细小的颗粒,在真空干燥箱中干燥至恒重。准确称取W₁(约0.2g)胶粒,外包镜头纸和铜网,加入少量抗氧剂1010和约50mL二甲苯加热回流。回流完全后取出,放入真空干燥箱中干燥至恒重。准确称量干燥后的质量W₂,按下式计算凝胶含量G:

863基金(2002AA302510)资助

第一作者:李代双,男,1977年10月出生,1999年毕业于北京大学技术物理系,现为应用化学系博士研究生,高分子辐射化学与辐射加工工艺专业

通讯联系人:魏根拴

收稿日期:初稿 2004-03-11, 修回 2004-04-12

$$G = W_2 / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果和讨论

2.1 抽提时间的确定

溶剂抽提是否完全与抽提时间、橡胶种类、抗氧化剂加入与否等因素有关。由图1可看出,在30h左右,天然橡胶溶剂部分已经抽提完全,所以抽提时间定为32h。图1也表明了在用二甲苯回流测定天然橡胶凝胶含量时添加抗氧化剂是必须的。如图1所示,在回流抽提过程中未加抗氧化剂的样品,凝胶含量均低于相应的加了抗氧化剂的样品。这说明在回流过程中,天然橡胶发生了热氧化降解反应,即部分凝胶在回流过程中被氧化降解为聚合度较小的分子而溶解于溶剂中,造成凝胶含量测定结果偏低近30%。

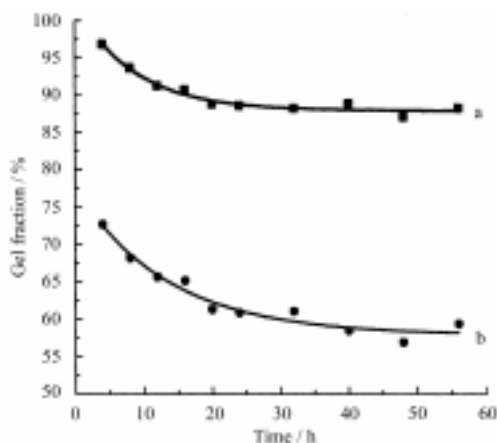


Fig.1 Relationship between the extraction time and gel fraction of irradiated NR latex.
a: With antioxidant; b: Without antioxidant. (Dose: 20kGy, Dose rate: 60Gy/min, OA content: 5%)

2.2 剂量率对 NRL 辐射交联行为的影响

由图2可以看出,在剂量率大于90Gy/min后,剂量率对天然橡胶的交联程度影响不大;而在剂量率小于90Gy/min时,天然橡胶的凝胶含量随剂量率的减少而升高。也就是说在相同吸收剂量条件下,较低剂量率有利于交联反应。这是因为低剂量率辐照时,辐射硫化时间增长,使得反应更加充分;而辐照剂量率高时,活性粒子的浓度虽然也高,但其相互作用的失活几率也高。

2.3 吸收剂量对 NRL 辐射交联行为的影响

由图3可以看出,NRL的凝胶含量与吸收剂量直接相关,尤其在低剂量时其交联程度随剂量增加而迅速提高。当吸收剂量达到10kGy后,凝胶含量增长率逐渐缓慢。这说明在有交联敏化剂OA存在

下,NRL的辐射硫化主要发生在辐照前期,OA是很有效的交联敏化剂。另外,在未辐照而含有敏化剂的情况下,由于测定凝胶含量的过程中,加热或干燥也会导致NR的交联,所以初始凝胶含量不为0。

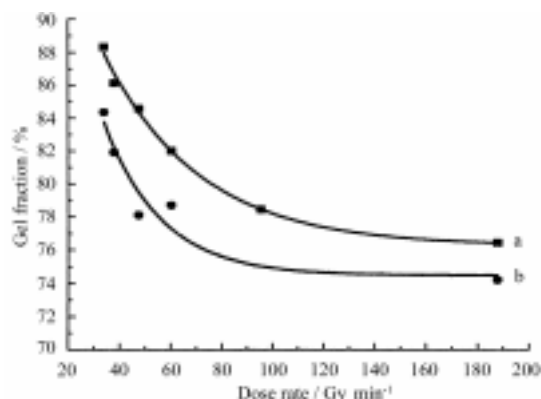


Fig.2 Dependence of gel fraction of irradiated NR latex on dose rate. a: 5% OA; b: 3% OA. (Dose: 11kGy)

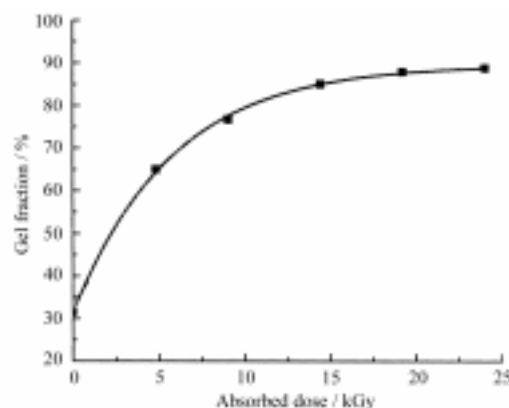


Fig.3 Relationship between gel fraction of irradiated NR latex and absorbed dose (Dose rate: 60Gy/min, 5% OA)

2.4 交联敏化剂含量对 NRL 辐射交联行为的影响

由图4可以看出,随着OA用量增加,凝胶分

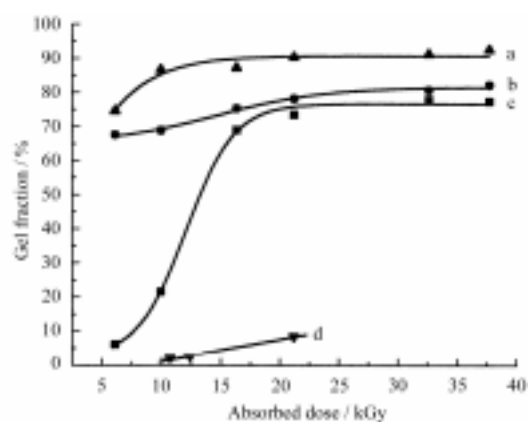


Fig.4 Relationship between gel fraction of irradiated NRL and concentration of crosslinking sensitizer.
a: 5%OA; b: 3% OA; c: 1% OA; d: No sensitizer

数增大。OA 对 NRL 的辐射交联有很好的促进作用。在同等剂量下,如剂量为 21.2kGy 时,加有 1% OA 与未加 OA 相比,NR 的凝胶含量从 8.5%突升至 74%。而且由图可知,加入 OA 时,辐照初期 NR 的凝胶含量也有一个突升过程。

2.5 NRL 辐射交联的动力学分析

Charlesby 等^[9]在研究聚合物辐射硫化与吸收剂量之间的定量关系时,应用 Flory 分布统计方法得出 Charlesby-Pinner 公式,即:

$$S + S^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1 R} \quad (2)$$

式中, p_0 和 q_0 分别为单位剂量 (10kGy) 的降解度和交联度, u_1 为数均聚合度 (约为 5000), R 为剂量。在不同剂量下测出相应的溶胶分数,若辐照体系满足 Charlesby-Pinner 方程假设条件,用 $(s+s^{1/2})$ 和 $1/R$ 作图,可得到一条直线,截距为 p_0/q_0 ,斜率为 $1/q_0 u_1$ 。

Charlesby-Pinner 公式由统计推导而来,过程中作了如下假设^[10]: (1) 辐射硫化是无规交联,分子量分布属无规分布; (2) 大分子内交联和端联可以忽略; (3) 辐照降解属无规降解; (4) 辐照交联和降解独立进行; (5) 降解度和交联度都比较小; (6) 降解度和交联度都和剂量成正比。

由图 5 可知,在敏化剂存在下,NRL 的辐射硫化行为很好的符合 Charlesby-Pinner 方程 (相关系数为 0.99 以上)。由图的斜率和截距可以计算得到: OA 为 5% 时, $q_0=5.57 \times 10^{-4}$, $p_0=1.57 \times 10^{-4}$, 交联单元 G 值 $=0.96 \times 10^6 \times q_0/w=7.86$, 交联 G 值 $=0.48 \times 10^6 \times q_0/w=3.93$; OA 浓度为 3%, $q_0=5.40 \times 10^{-4}$, $p_0=2.76 \times 10^{-4}$, 交联单元 G 值为 7.62, 交联 G 值为 3.81。

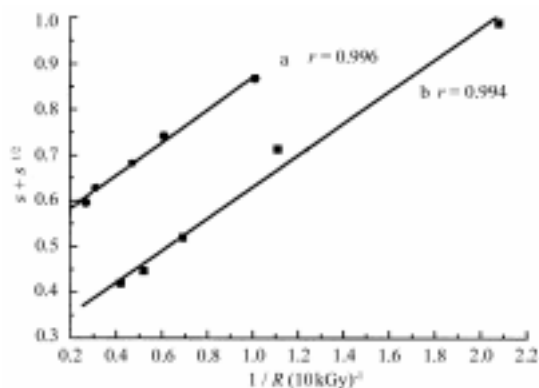


Fig.5 Relationship between $s+s^{1/2}$ and $1/R$ for irradiated NRL with OA as a crosslinking sensitizer. a: 3% OA; b: 5%OA

这可以解释为,在天然胶乳中,胶乳粒子外部与其它粒子和介质形成动态交换平衡,而内部环境相对而言可认为是单一的异戊二烯均聚物与少量交联敏化剂所构成的体系,在该体系中,由于 OA 具有高反应活性,因辐射引发的均聚和接枝共聚反应会首先发生。交联单元 G 值高达 7.6—7.9,说明该辐射交联体系中,存在一短的链反应。这样,每一个胶乳粒子在辐射硫化反应的过程中实际上是一个独立个体,而且是高柔顺性和均匀体系,因此在该实验体系所使用的剂量范围内符合 Charlesby-Pinner 方程是可能的^[11,12]。

3 结论

本文研究了 NRL 在 γ 射线辐照下的交联行为和吸收剂量、剂量率、交联敏化剂浓度对交联行为的影响。实验结果表明:天然橡胶的辐射交联主要发生在辐照前期,动力学处理表明 NRL 的辐射交联行为符合 Charlesby-Pinner 关系;随辐照剂量增加,NR 凝胶含量随之增加,但达到一定剂量后增长趋缓;而 NR 凝胶含量随剂量率增加而略有减小;丙烯酸异辛酯对 NR 的辐射交联有很好的促进作用。

参考文献

- 1 Alexander P, Charlesby A. J Polym Sci, 1957, 23: 355-375
- 2 Minoura Y, Asao M. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 233-239
- 3 Minoura Y, Asao M. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 401-407
- 4 杨仲田. 化工新型材料, 1998, (7): 17-21
YANG Zhongtian. New Chem Mater, 1998, 7: 17-21
- 5 Jayasuriya M M, Makuuchi K, Yoshii F. Eur Polym J, 2001, 37: 93-98
- 6 Sabharwal S, Das T N, Chaudhari C V, et al. Radiat Phys Chem, 1998, 51(3): 309-315
- 7 QIAO J L, WEI G S, ZHANG X H, et al. US Patent 6, 423, 760, 2002
- 8 朱南康, 王春雷, 张友九. 核技术, 2003, 26(7): 530-536
ZHU Nankang, WANG Chunlei, ZHANG Youjiu. Nucl Tech, 2003, 26(7): 530-536
- 9 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. New York: Pergamon Press, 1960, 171-174
- 10 吴季兰, 戚生初. 辐射化学, 北京: 原子能出版社, 1993. 260-261
WU Jilan, QI Shengchu. Radiat Chem, Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 260-261
- 11 蒋淮渭, 李希明, 林铭章, 等. 高分子学报, 1991, (6): 704-710

JIANG Huaiwei, LI Ximing, LIN Mingzhang, *et al.* Acta 12 Sun J Z. Radiat Phys Chem, 2001, **60**: 445-451
Polym Sin, 1991, (6): 704-710

Radiation vulcanization of natural rubber latex using i-octyl acrylate

LI Daishuang¹ PENG Jing¹ ZHUANG Dechuan¹ ZHANG Xiaohong²
QIAO Jinliang^{1,2} WEI Genshuan¹

¹ (Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

² (SINOPEC Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

ABSTRACT Powdered natural rubber can be prepared by using gamma-rays vulcanization and special drying method from natural rubber latex (NRL). This kind of powdered natural rubber would be expected to toughen plastics as an impact modifier and the property of natural rubber depends on its crosslinking degree. Therefore, it is necessary to study the crosslinking behavior of NRL under gamma irradiation. In the paper, the NRL was vulcanized with i-octyl acrylate (OA) as a crosslinking sensitizer under gamma irradiation. The influences of absorbed dose, dose rate and crosslinking concentration were discussed. The radiation vulcanization of NRL depends significantly on absorbed dose and crosslinking sensitizer content. The gel fraction of NR increased with absorbed dose and OA content, and it increased slightly above 10kGy. With increasing dose rate, the gel fraction decreased slightly. The highest gel fraction (about 90%) reached at dose of 25kGy with 5% OA. In the system, the radiation crosslinking behavior of NRL with OA as a crosslinking sensitizer could be described well with Charlesby-Pinner equation and $G(x)$ was calculated to be about 3.8.

KEYWORDS Natural rubber latex, Radiation vulcanization, i-octyl acrylate (OA)

CLC TL1, TQ33