

聚丁二烯胶乳的辐射硫化

刘宇光¹ 黄玉东¹ 侯静² 高德玉² 张学全³

¹(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

²(黑龙江省科学院技术物理研究所 哈尔滨 150086)

³(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 用⁶⁰Co辐射硫化聚丁二烯胶乳(Polybutadiene latex, PBL)制备全硫化粉末橡胶(Fully vulcanized polybutadiene rubber particles, FVBR),并研究胶乳的交联行为。用动态激光光散射仪和原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)观测粒径尺寸、粒径分布与形貌,并用力学和动态力学(Dynamic mechanical analysis, DMA)测试仪分析了交联对宏观力学及其动态力学性能的影响。结果表明,辐射交联使胶乳粒子体积收缩,并随吸收剂量增加胶膜的体积溶胀倍率(Q_v)和交联点间平均分子量(M_c)减小;而交联密度(V_c)和凝胶含量增大。随着交联密度的增加,抗张强度和断裂伸长率降低,杨氏模量(E)和硬度(Shore A)则增大;其弹性模量(E')增加,而动态损耗峰($\tan \delta$)变窄。PBL辐射交联行为在吸收剂量低于200 kGy范围内符合Charlesby-Pinner关系式,为无规交联。

关键词 辐射交联, 硫化, 聚丁二烯胶乳

中图分类号 TL1, TQ316.6, TQ331.4

辐射硫化是用高能射线辐照橡胶或胶乳,并使其实现交联。辐射硫化与传统的化学硫化方法相比具有硫化反应温升小,不含硫或其他杂质,产品透明度高且柔韧性好,交联程度易于精确控制等优点。胶乳与固体(干)橡胶的辐射硫化相比还具有如硫化速度快,硫化进程平坦,降解程度低和硫化胶乳稳定性好等特点,该领域的研究已备受关注^[1]。胶乳的辐射硫化不仅可获得良好的胶膜性能,而且可制成全硫化粉末橡胶(Fully vulcanized powder rubber, FVPR),这种粉末橡胶既可作为热塑性或热固性树脂的增韧改性剂,也可作为热塑性弹性体使用,应用前景极为广阔。

有关天然胶乳辐射硫化机理和全硫化粉末橡胶制备研究已有报道,对天然橡胶乳液辐射硫化的深入研究也为合成胶乳的辐射硫化奠定了基础^[2,3]。乔金梁^[4]等通过胶乳辐射硫化而将胶乳粒子的粒径在乳液中固定,再经适当的干燥处理,可有效地防止和抑制粒子间的粘联和融合,并已由六种合成胶乳制备出全硫化粉末橡胶^[5,6]。

聚丁二烯(Polybutadiene, PB)是极具应用前景的合成橡胶材料之一,属于交联型聚合物^[7]。虽然,有关PB及其共聚物和以PB为交联助剂的交联及

PB乳液辐射接枝方面的研究已有报道^[8,9],但有关PBL胶乳的辐射硫化及其粉末橡胶(FVBR)制备的研究未见报道。

纳米粉末橡胶因量子尺寸效应可显著改善其在橡塑共混体系中的界面相容性。为制备FVBR首先须开展聚丁二烯胶乳辐射交联行为研究。本文研究了聚丁二烯胶乳在辐射硫化过程中形成粒子的粒径分布、由此所得FVBR的粒径与形貌,并探讨了吸收剂量对PBL胶乳的交联行为、机械力学和动态力学性能的影响。

1 材料和方法

1.1 实验原料

聚丁二烯胶乳(PBL),大庆石化总厂化工厂乳胶分厂聚合车间的原料中间体,其凝胶含量为86.6%;甲苯,天津市河东区红岩试剂厂;乙醚,北京红星化工厂;均为分析纯。

1.2 仪器设备

Zetasizer 3000HS_A型动态激光光散射仪(英国MARLVEN公司),原子力显微镜(Atomic force

国家863计划基金(2002AA333040)、黑龙江省科技攻关项目(GC05A411)资助

第一作者:刘宇光,男,1963年9月出生,1984年毕业于黑龙江大学,高分子化学专业,研究员,现为哈尔滨工业大学博士研究生,从事辐射化学、复合材料方面的研究

收稿日期:初稿 2007-04-08,修回 2007-11-02

microscopy, AFM, SPA-400 Model, 日本 SII 公司), DSC-5000 型万能材料试验机(日本 SHIMASU 公司), DMA-242C 型动态力学分析仪(Dynamic mechanical analysis instrument, DMA, 德国 NETZSCH 公司), XHS 型邵尔橡胶硬度计(营口市材料试验机厂), 使用黑龙江省科学院技术物理研究所 ^{60}Co 源(源强 3.7×10^{15} Bq)进行辐射交联研究。

1.3 实验方法

1.3.1 辐射硫化 在空气中室温(25℃, 下同)条件下, 将 PBL 置于 ^{60}Co 辐照室内进行辐射硫化。用 Fricke 跟踪样品测定吸收剂量, 测得剂量率为 3.6—5.5 kGy/h, 并用时间累计法计算辐照吸收剂量。

1.3.2 胶乳粒径的测定和形貌观察 用动态激光光散射仪分别测定不同辐照吸收剂量下 PBL 胶乳交联粒子的平均粒径和粒径分布的变化。测试条件: 温度 25℃, 波长 633.0 nm, 散射角 90°。

分别将胶乳和经破乳干燥后的粉末粒子用蒸馏水和乙醚稀释/分散后滴在新解离的云母基片上, 在空气中室温条件下, 用 AFM 在 Tapping 模式下分别观测胶乳和粉末粒子的形貌, 并给出相应相图。

1.3.3 胶乳胶膜的制备与交联行为的测定 胶乳在表面皿上流延成膜, 室温干燥至透明后得胶膜。该胶膜在蒸馏水中煮沸 2 h, 并在 70℃ 烘箱中干燥 3 h, 用甲苯浸泡 24 h (经试验确定为平衡溶胀时间)后测定体积溶胀倍率, 采用 Flory 公式^[10]计算交联密度; 回流条件下, 在甲苯溶液中, 用索氏抽提器抽提 8h, 将残留物经 70℃ 干燥并恒重后称量, 用以计算其凝胶含量。根据 Charlesby-Pinner 方程^[11]分析 PBL 辐射交联行为。并分别按下式计算:

$$Q_v = w_2 - w_1 / w_1 \times (\rho_r / \rho_s)$$

$$gel = w_3 / w_1 \times 100\%$$

$$S = w_1 - w_3 / w_1 \times 100\%$$

$$\phi_r = 1 / 1 + Q_v$$

$$M_c = -\rho_r V_1 (\phi_r^{1/3} - \phi_r / 2) / \{ \ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi_{12} \phi_r^2 \}$$

$$V_e = \rho_r N / M_c$$

$$S + \sqrt{S} = p_0 / q_0 + (2 - p_0 / q_0) D_g / D$$

式中, Q_v 为体积溶胀倍率; M_c 为交联点间的分子

量; V_e 为交联密度^[10]; gel 和 S 分别为凝胶和溶胶含量; w_1 为初始胶膜的质量, w_2 和 w_3 分别为胶膜溶胀后与抽提干燥并恒重后的质量; D_g 和 D 分别为临界凝胶剂量和辐照吸收剂量; p_0 和 q_0 分别为单位吸收剂量下的主链断链与交联含量(正比与降解与交联的辐射化学产率); V_1 为甲苯的摩尔体积(105.9 g/cm^3)^[12], ϕ_r 为溶胀橡胶中橡胶所占的体积含量, χ_{12} 为 Flory-Huggins 参数(χ_{12} 值为 0.27)^[13], ρ_r 和 ρ_s 分别为胶膜(0.93 g/cm^3)和甲苯的密度(0.87 g/cm^3), N 为 Avogadro 常数。

1.3.4 力学性能测试 按 GB/T1040-92 方法, 用万能材料试验机测试胶膜拉伸性能, 测试温度为 23℃, 拉伸速率为 50 mm/min。用邵尔橡胶硬度计测试胶膜的硬度。结果均取 5 个样品的平均值。

1.3.5 动态力学分析 用动态力学分析仪记录胶膜的弹性模量(E')和损耗因子($\tan \delta$)随温度的变化。测试条件: 升温速率 3℃/min, 温度范围 -150—50℃, 拉伸频率为 13.5 Hz。

2 结果与讨论

因胶乳粒子处于激烈的布朗运动之中, 而胶乳粒子内部的分子链亦处于非常活跃的运动状态。用 ^{60}Co 对 PBL 辐射硫化时, 因为 γ -射线较强的穿透能力, 可引起胶乳粒子内部分子链的整体交联。因此, 胶乳辐射硫化不仅有利于胶乳粒子均匀地吸收辐照剂量, 也可使胶乳粒子中的交联结构均匀且交联密度较高。

2.1 粒子的粒径与形貌

用动态激光光散射仪测定吸收剂量对胶乳交联粒子平均粒径与分布的影响, 结果见表 1。可见粒径(Z 均粒径)随吸收剂量增加而减小, 而粒径分布指数却先减小而后增大。通常, 丁二烯在胶乳中可能存在一定的分子自组装, 构成分子自组装粒子, 在没有发生交联聚合之前, 其粒径比较大。在 γ 射线辐照下使自组装粒子内丁二烯分子发生交联聚合, 自由体积减小, 导致粒子体积收缩。在胶乳辐射硫化初期, 自组装粒子的粒径不很均匀, 但交联聚合

Table 1 Variation of particle size and distribution for PBL at different irradiation absorbed dose

Absorbed dose /kGy	Z Average mean /nm	Polydispersity index
0	94.7	0.34
44.2	86.4	0.19
73.6	83.9	0.22
250	78.9	0.28

反应在大粒径粒子中与小粒径粒子相比会更显著, 所以得到的聚合交联的聚丁二烯粒子的粒径变得更均匀, 故其粒径分布窄, 分布指数减小。但随吸收剂量增加, 各种粒子在继续交联的同时, 也会因辐射裂解生成很多更小的粒子, 同时随着反应时间的增加, 这些非常小粒径粒子会与正常的粒子发生碰撞, 使碰撞粒子发生了聚合和交联, 使其粒径变大, 所以随着辐照剂量继续增大, 粒径分布变宽, 分布指数遂又逐渐增大。最终在产物中可以观察到 30—

100 nm 的粉末橡胶粒子。

用 AFM 可以直接观测单个粒子的本征尺寸和形貌。胶乳粒子在乳液中呈圆球形均匀分布, 粒径为 40—50 nm, 见图 1(a); 而粉末粒子却呈椭圆形且粒径间差异较大, 并可见少数聚集粒子, 粒径为 26—100 nm, 见图 1(b)。尽管粉末粒子并不像胶乳粒子那样完全分散, 但粒子间的团聚和粘连因胶乳粒子被完全硫化而得以有效抑制。由此可见, 本文所制得的 FVBR 的粒径与分布在纳米尺寸范围内。

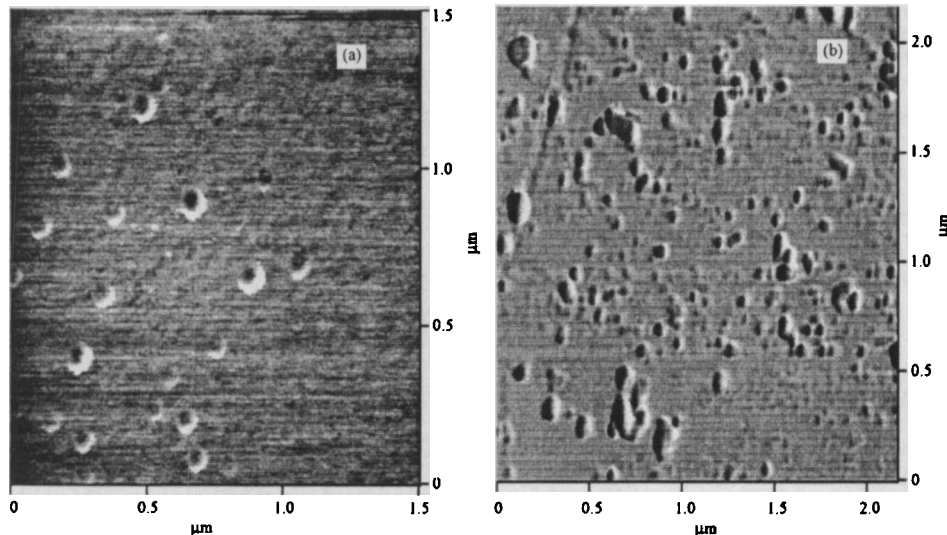


Fig.1 Tapping mode AFM phase images of PBL particles (a) and (b) FVBR particles

2.2 胶乳交联行为

图 2 和图 3 是辐射硫化 PBL 胶膜的交联行为与吸收剂量的关系。随着吸收剂量增大, PBL 胶膜的体积溶胀度(Q_v)减小, 交联点间平均分子量(M_c)减小; 而交联密度(V_c)和凝胶含量却增大。因为, 辐射交联是通过自由基复合机理进行, 随着辐射吸收剂量增加, 自由基产额增多, 交联几率增大, 交联密度增加使交联点间的分子量降低。交联使凝胶含量增加, 而使交联膜的体积溶胀倍率降低。凝胶-溶胶分析结果表明, 在辐射吸收剂量低于 200 kGy 范围内, PBL 辐射硫化行为符合 Charlesby-Pinner 关系式(相关系数 0.99 以上), 为无规交联, 且以辐射交联为主($p_0/q_0 = 0.18 < 2$), 见图 4。由此证明, 用辐射硫化方法仍可使具有预交联结构 PBL 的凝胶含量增加, 即由辐照前的 86.6% 提高到 98% 以上。

2.3 力学性能

本研究目的不是利用辐射硫化提高胶膜的力学性能, 而是通过交联抑制粒子间的粘连以期制备粉末橡胶。所以, 通过分析不同吸收剂量 PBL 胶膜力学性能的变化仅是表征相应胶乳粒子的交联程度。

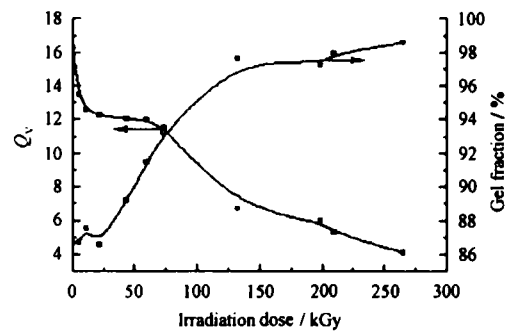


Fig.2 Effects of irradiation absorbed dose on the volume swelling ratio and gel fraction of PBL films

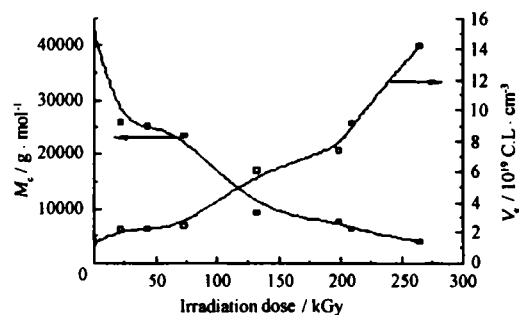


Fig.3 Effects of irradiation absorbed dose on the molecular weight between crosslink and crosslinking density of PBL films

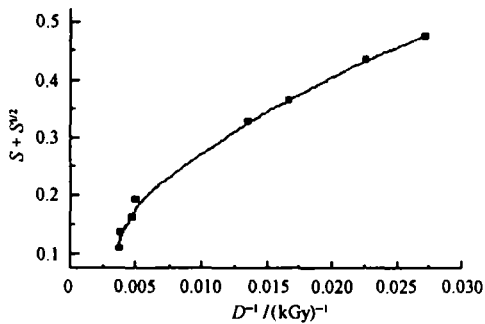


Fig.4 Charlesby-Pinner plot of the PBL at various irradiation absorbed doses ($R=0.996$)

由表 2 可见, PBL 胶膜的抗张强度(T_b)和扯断伸长率(L_b)均随辐射吸收剂量的增加而显著减小, 而硬度和杨氏模量(E)却随之增大。因胶膜是由胶乳中的水分蒸发后胶乳粒子结合而成, 故胶膜的力学性能取决于成膜粒子间的作用。交联密度的增加使粒子内橡胶分子的相互作用增强、运动能力降低, 但却大大减少了粒子表面的自由链数目, 从而使得粒子间的链扩散融合与链缠结作用减弱, 导致膜的拉伸力学性能下降。同时, 随吸收剂量增加粒子交联密度增加, 胶膜的硬度和杨氏模量(E)也会增大。

Table 2 Mechanical properties of PBL films at different irradiation absorbed dose

Absorbed dose /kGy	Tensile strength, T_b /MPa	Elongation at break, L_b /%	Hardness /Share A	Young's modulus, E /MPa
0	0.73	270	29	0.17
12.9	0.57	216	32	0.20
132.5	0.44	20	41	0.75
198.8	0.33	16	48	0.91

2.4 动态力学分析

图 5(a)为 PBL 胶膜的弹性模量(E')随温度变化的曲线。辐射硫化后, 其胶膜的弹性模量(E')曲线变陡, 且 E' 值均高于未辐照样品, 结果与 2.3 中的杨氏模量(E)的变化趋势一致。

研究 PBL 胶膜的玻璃化转变的力学松弛行为, 能揭示其交联结构的细微变化。图 5(b)为 PBL 胶膜的损耗因子($\tan \delta$)随温度变化的曲线。损耗峰先随剂量增加变得窄而尖锐, 动态损耗因子增大; 而后

又变得宽而钝, 动态损耗因子减小。损耗峰的峰宽和峰高的变化决定于运动链段尺寸的大小与分布。链段的窄分布使损耗峰呈现窄而尖锐, 反之, 链段的宽分布则使损耗峰加宽变钝。当吸收剂量较低时, 降解断链不明显; 由于交联使链段的运动阻力增加, 使得链段运动的起始温度升高, 因此, 损耗峰变窄且尖锐, $\tan \delta$ 增大。当吸收剂量较高时, 降解断链趋于显著, 链段的尺寸分布因而变宽。由于小尺寸链段的松弛温度降低, 而大尺寸链段的松弛温度升高, 因此, 损耗峰变得宽而低, $\tan \delta$ 也减小。

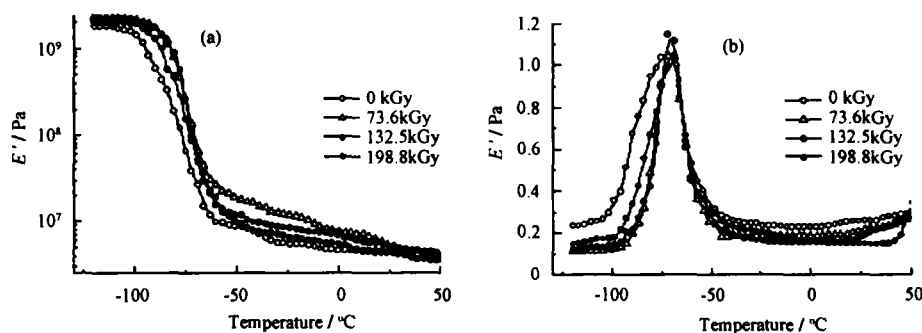


Fig.5 Dynamic storage moduli, E' (a) and loss tangent, $\tan \delta$ (b) for the PBL films at different irradiation absorbed doses as a function of temperature

3 结论

通过辐射硫化聚丁二烯胶乳制得具有纳米粒径分布的 FVBR, 并研究了 PBL 在 ^{60}Co γ 射线辐照下的交联行为和辐射吸收剂量对胶乳粒径、粒径分布、胶膜力学及动态力学性能的影响。实验结果表明:

随辐射吸收剂量增加胶乳粒子的粒径减小、粒径分布变窄。在吸收剂量低于 200 kGy 范围内, 交联行为符合 Charlesby-Pinner 关系, PBL 辐射硫化为无规交联并以交联为主。随吸收剂量增加交联密度增大, 粒子间作用力降低, 力学性能变差, 弹性模量增加胶膜硬化; 虽然动态损耗峰形亦随剂量发生变

化, 但峰位及玻璃化转变温度(T_g)变化并不显著。由此证明, 粉末橡胶制备虽是以胶乳粒子的完全硫化为前提, 但却不至因交联度过高而影响其低温性能。因此, 仍可将其作为良好的低温增韧剂用以改善低温脆性材料的抗冲击性能。

参考文献

- 1 Chaudhari C V, Bhardwaj Y K, Patil N D, *et al.* Radiat Phys Chem, 2005, 72: 613-618
- 2 Sabharwal S, Das T N, Chaudhari C V, *et al.* Radiat Phys Chem, 1996, 48(4): 505-510
- 3 Jayasuriya M M, Makuuchi K, Yoshi F. Euro Poly J, 2001, 37: 93-98
- 4 QIAO J L, WEI G S, ZHANG X H, *et al.* US Patent 6, 423, 760, 2002
- 5 Huang F, Liu Y, Zhang X, *et al.* Macromol Rapid Commun, 2002, 23(13): 786-790
- 6 东为富, 张师军, 刘轶群, 等. 中国塑料, 2003, 17(5): 1-6
- 7 DONG Weifu, ZHANG Shijun, LIU Yiqun, *et al.* China Plastics, 2003, 17(5): 1-6
- 8 Perera R, Albano C, Gonzalez J, *et al.* Polym Degrad Stab, 2004, 85: 741-750
- 9 Marcillaa A, Garcia-Quesadaa J C, Hernandeza J, *et al.* Polymer Testing, 2005, 24: 925-931
- 10 Peng J, Wang M, Qiao J, *et al.* Radiat Phys Chem, 2005, 72: 739-743
- 11 Flory P J. Principles of polymer chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 463-576
- 12 Charlesby A. Radiat Phys Chem, 1977, 9: 17-23
- 13 Sobhy M S, Mahdy M M M, E I-fayoumi M A K, *et al.* Polymer Testing, 1997, 16: 349-362
- 14 Barton, Allan F M. CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press Inc, 1990. 353-354

Vulcanization of polybutadiene latex induced by ^{60}Co γ -rays irradiation

LIU Yuguang¹ HUANG Yudong¹ HOU Jing² GAO Deyu² ZHANG Xuequan³

¹ (Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

² (Technical Physics Institute of Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150086, China)

³ (Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT Fully vulcanized polybutadiene rubber particles (FVBR) were prepared by polybutadiene latex (PBL) vulcanization induced by ^{60}Co γ -rays irradiation, and the effect of absorbed dose on crosslinking behavior was studied. Mean diameter, diameter distribution and morphology of the particles in the PBL irradiated at different doses as well as in the FVBR were characterized by laser particle analyzer and AFM. The crosslinking effect on the mechanical properties of the films, by casting from PBL at different doses correspondingly, was evaluated by mechanical and dynamic mechanical analysis (DMA) respectively. The results showed that the diameter and swelling property decreased with absorbed dose, while crosslink density and gel fraction increased. Moreover, the decrease of the tensile strength and elongation at break, the increase of the hardness in shore A and young's modulus (E), and the increase of storage modulus (E') and narrowing of loss tangent peak ($\tan \delta$) were all accounted for the increment of crosslinking. The Charlesby-Pinner equation fits well with the PBL vulcanization in the range of absorbed doses from 0 to 200kGy.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Vulcanization, Polybutadiene latex

CLC TL1, TQ316.6, TQ331.4