

氯丁橡胶辐射硫化工艺的研究

陈海文

(中国辐射防护研究院 太原 030006)

佐佐木隆 吉井文男 幕内惠三

(日本原子力研究所高崎辐射化学所)

摘要 研究了氯丁橡胶的辐射硫化工艺,发现含有 4 份多官能团单体 4G、4 份氧化镁及 30 份碳黑的氯丁橡胶试样接受 30~50kGy 电子束辐射后,发生了交联。产品物理性能均达到或超过了化学硫化可达到的数值,因而在某些场合氯丁橡胶辐射硫化法可以取代化学硫化法。

关键词 电子束辐射硫化,多官能团单体,化学硫化,氯丁橡胶

早在 1939 年,氯丁橡胶已由美国杜邦公司投入市场。氯丁橡胶集良好的耐热性、阻燃性、耐臭氧性和耐油性于一体,作为特种橡胶已被使用多年。然而在氯丁橡胶传统的化学硫化配方中常含有促进剂乙撑硫脲,它对人体和其它动物有致癌和有毒作用,所以其使用受到了全世界的限制^[1]。

在本世纪 40 年代,人们已发现聚合物接受电离辐射后可以发生交联,因而多种橡胶可以采用辐射硫化。同化学硫化相比,辐射硫化有反应快、工艺设备占地少、适应性强、产品耐老化性能好等特点。但橡胶辐射硫化技术在工业中还未被广泛使用,原因之一是人们普遍认为橡胶必须接受大量高能辐射才能达到必要的硫化,而大量的高能辐射同时又引起了辐射降解,导致辐射硫化橡胶物理性能差^[2]。氯丁橡胶对于辐射很敏感^[3],以前的工作已发现加入二甲基丙烯酸四甘醇酯(4G)可以有效地降低氯丁橡胶所需的辐射剂量,使样品有较高的拉伸强度^[4]。但是,以前的工作还未确定氯丁橡胶辐射硫化所需最佳配方和相应的辐照剂量,也未同化学硫化氯丁橡胶作性能对比。本实验研究的目的是通过对氯丁橡胶辐射硫化的进一步研究,并把产品物理性能同化学硫化产品对比,探讨用辐射硫化工艺替代氯丁橡胶化学硫化的可能性,从而避免乙撑硫脲的使用。

1 实验材料和方法

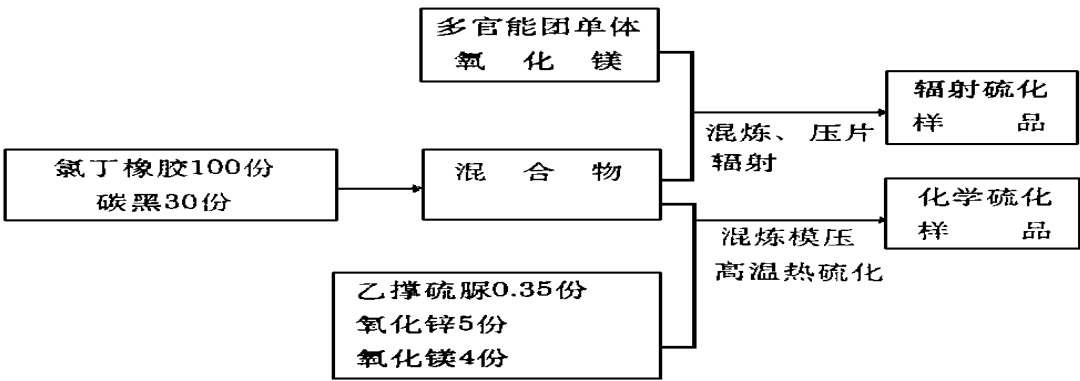
1.1 实验材料

氯丁橡胶(日本 DENKN 公司, M40),炭黑[SRF-HM(N770), ASAHI 50],氧化镁(150),多官能团单体二甲基丙烯酸四甘醇酯(4G)。

1.2 实验方案流程

辐射硫化与化学硫化的氯丁橡胶配方不同,辐射硫化时不加乙撑硫脲、氧化锌,而加入多官能团单体,通过变化多官能团单体的种类及添加份额,改变照射剂量,从而找到最佳的辐射

硫化工艺和配方,进而对具有同样交联密度的辐射交联样品和化学硫化样品的物理性能进行比较。其实验方案流程如下所示:



1.3 仪器及设备

密炼机(Toyoseiki 公司),热压机(Toyoseiki 公司),冷压机(Toyoseiki 公司),万能试验机(Toyoseiki 公司, Storograph R-1 型),硬度计(ASKER DD2),电子加速器(Cockroft-Walton, 2MeV, 30mA),真空干燥箱,天平等。

1.4 样品的准备及辐照

氯丁橡胶同各添加剂的混炼用密炼机完成,选择工艺参数为 80℃、10min、转速 75r/min。然后,把炼好的试样用热压机压制成 120mm×120mm×1mm 的试样,压制时热压温度 90℃,先预热 3min 后合模,合模过程中边排气边逐渐加压到 15MPa,保压 2min 后转移到冷压机上冷却 2min,取出试样。为了便于脱膜及辐射时减少氧的影响,试样压制时,在模具表面衬上厚为 0.1mm 的聚酯薄膜,辐照完成后再揭去聚酯膜。辐照时为了消除热积累,总剂量是靠样品多次经过加速器靶下而累积达到的。加速器束流为 1mA,高压为 1MeV,每通过一次吸收剂量为 10kGy(经计算和测量确定)。实验中用于比较的化学硫化样品是经混炼后,在 160℃和 11.76mPa 压力下,在热压机上热压 20min 硫化而制成。

1.5 交联密度的测定

测溶胀指数后再利用公式计算的办法得到交联密度。具体实验过程是:先将一小块样品精确称重(w_1),在常温下浸入苯中 24h,然后用滤纸吸去样品表面的液体,快速放入称重瓶中称重(w_2),再把样品放在 60℃真空干燥箱内干燥 15h,再次称重(w_3),然后按以下公式进行计算:

$$gel = w_3 / w_1 \times 100\%$$
$$I = w_2 / w_3$$
$$V_r = 1 / (I_{pr} + 1)$$
$$1 / M_c = [\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2] / [\rho_r V (V_r / 2 - V_r^{1/3})]$$

式中, ρ_r 为氯丁胶的密度 1.23, V 为苯的摩尔体积 89.3, μ 为氯丁橡胶/苯间的高聚物-溶液相互作用参数 0.263, I 为溶胀指数, V_r 为体积溶胀系数, $1 / M_c$ 为交联密度。

1.6 物理性能测试

拉伸强度 (T_b)、断裂伸长率 (E_b)、撕裂强度 (T_s)、肖氏硬度 (H_A) 分别依照相应的美国 (ASTM) 标准进行测定。

2 结果及讨论

表 1 中的符号代表不同的实验配方。在本工作以前, 有人已对不同种类多官能团单体 (PFM) 对氯丁橡胶的辐射交联的促进作用做了初步研究。根据以前工作的结果, 二甲基丙烯酸四甘醇酯对氯丁橡胶的辐射交联有很好的促进作用。图 1 表示了剂量对含有 5 份各种多官能团单体的辐射硫化氯丁橡胶拉伸强度的影响。从图 1 可以看出, 4G 对氯丁橡胶的辐射交联敏化作用明显, 辐射交联所用剂量低, 样品拉伸强度值又大, 因而在本实验中选择 4G 作为氯丁橡胶的交联促进剂。

Tab.1 The meaning of symbol for formulation

Symbol	Formulation	Note
A	CR 100phr+30phr Carbon black	Radiation vulcanized CR
B	CR 100phr+4phr MgO	
C	CR 100phr+30phr Carbon black+4phr MgO+3phr 4G	
D	CR 100phr+30phr Carbon black+4phr MgO+5phr 4G	
E	CR 100phr+30phr Carbon black+4phr MgO+7phr 4G	
CR	Pure CR	Chemical vulcanized CR
S	CR 100phr+0.35phr ethyleneimine thiourea+4phr MgO+5phr ZnO	

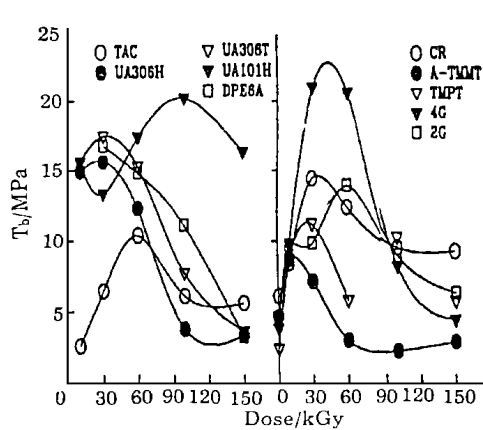


Fig.1 The effect of dose on Tb of radiation vulcanized CR containing various 5 phr PFMs

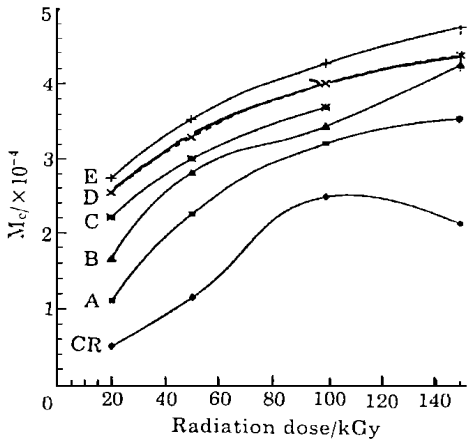


Fig.2 Crosslinking density vs dose different CR samples

图 2 表示剂量对不同配方的氯丁橡胶的交联密度的影响。从图 2 可以看出, 在达到同样交联密度的前提下, 加入碳黑、氧化镁、敏化剂, 都可以降低相应的辐射剂量, 且三者之间还存在一定的协同效应。图 3~6 表示辐射剂量对不同配方的氯丁橡胶的各物理性能的影响。从图中可以看出, 除硬度外, 氯丁橡胶的其它物理性能随剂量的变化曲线中都有一极大值, 但不同的配方出现极大值的照射剂量不同, 其中以配方 D 综合性能最好, 所需剂量又较低。

为了对比辐射硫化和化学硫化法所得氯丁橡胶样品的性能, 在相同交联密度下对比才更有说服力。不同配方的氯丁橡胶在达到同化学硫化法同样溶胀指数所需的剂量列入表 2 中。表 3 为配方 D 的辐射硫化与化学硫化的结果 (同等交联密度), 可以发现辐射硫化法所得样品

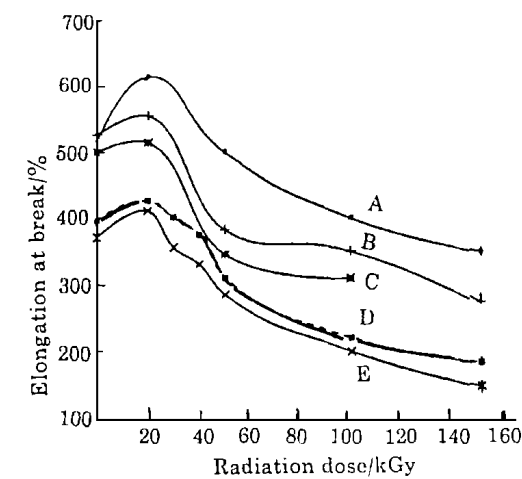


Fig.3 The effect of dose on Eb of different CR sample

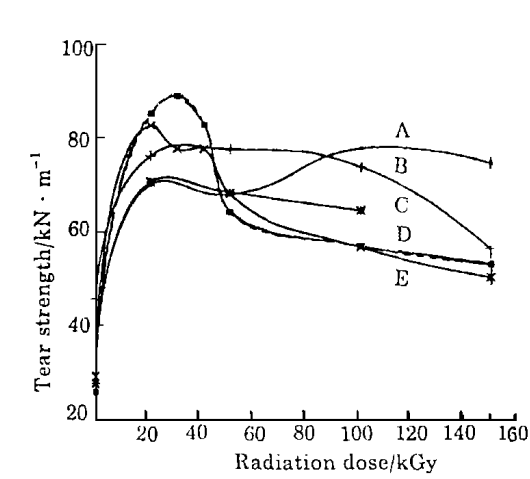


Fig.4 The effect of dose on Ts different CR sample

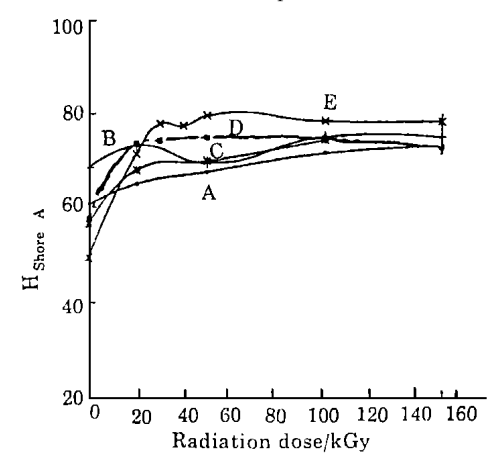


Fig.5 The effect of dose on hardness (Shore A) of different CR sample)

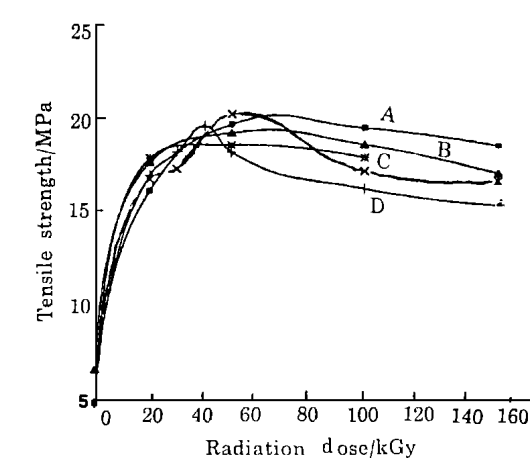


Fig.6 The effect of dose on Tb of different CR sample

Tab.2 Necessary absorbed doses of different CR samples having similar swelling index as chemical vulcanized CR

Sample	A	B	C	D	E	S
I	2.810	2.80	2.821	2.754	2.811	2.803
Dose/kGy	30	70	50	40	30	

Tab.3 Comparison of properties of chemical vulcanized CR and radiation vulcanized CR

Performance	Radiation (D [#] , 40kGy)	Chemical vulcanized (S [#])
T _b /MPa	19.62	19.50
E _b /%	375	360
T _s /kN·m ⁻¹	83.1	62.9
H _{shore A}	74.8	66.2

的各物理性能指标均优于化学硫化样品的测试结果。图 7 和图 8 表示了辐射硫化前存放的时间对接配方 D 所制氯丁橡胶的样品拉伸强度、断裂伸长率、肖氏硬度的影响。从图 7 和图 8

可以看出,样品成型后在辐射硫化前的放置时间对样品的最终性能有较大的影响。拉伸强度等性能随存放时间加长而提高,到 100h 左右趋于稳定。

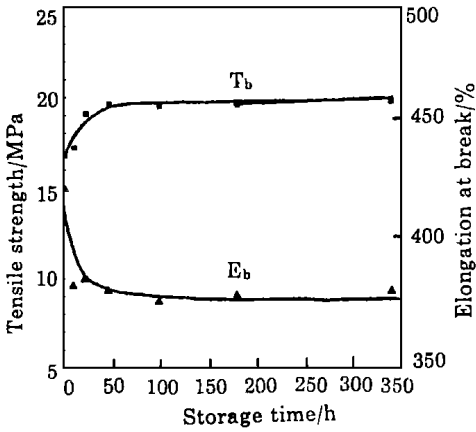


Fig. 7 The effect of storage time on T_b and E_b of radiation vulcanized CR

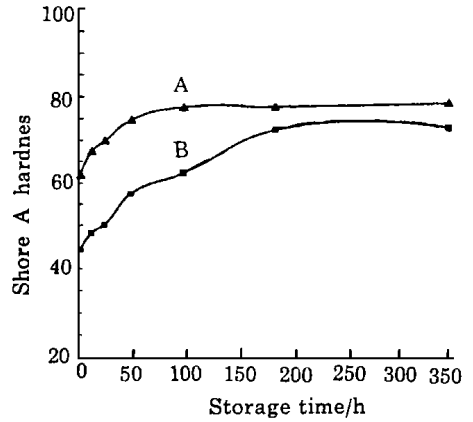


Fig. 8 The effect of storage time on hardness of CR
A Irradiation, B Not irradiation

这种现象可能是由于氯丁橡胶具有一定的缓慢结晶性引起的。在辐射前存放一段时间,氯丁橡胶形成一定结晶度,在这基础又形成交联结构,物理性更好。未结晶的氯丁橡胶样品交联后则不能再结晶。由此可见,在实际操作中,制品在辐射硫化前至少存放 4d 左右,这样最终性能更好,质量也稳定。

3 结 论

- (1) 4G(二甲基丙烯酸四甘醇酯)可以加速氯丁橡胶辐射硫化,炭黑、氧化镁 也可以起一定促进作用。
- (2) 在含有 30 份炭黑、4 份氧化镁的氯丁橡胶中加入 5 份 4G 时,辐射硫化效果最好,此时合适的剂量范围为 30~50kGy。
- (3) 氯丁橡胶样品在照射前须存放 4d 左右,这样最终性能最好。
- (4) 对于氯丁橡胶,在适当配方前提下,辐射硫化所得样品与传统化学硫化法相比各物理性能匀好,辐射硫化可望替代化学硫化。

参 考 文 献

- 1 Brydson J A. Rubbery Materials and Their Compounds. London: Elsevier Applied Science, 1988. 206~220
- 2 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Oxford: Pergamon press, 1960, 280~283
- 3 XU Yunsu, Yoshii Fumio *et al.* Radiation Crosslinking of Poly (2-chloro-1,3 butadiene). (to be published)
- 4 Miller S M, Roberts R, Vale R L. J Polymer Sic, 1962, 58, 737~754

RADIATION VULCANIZATION OF POLYCHOROPRENE RUBBERS

CHEN Haiwen

(*China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006*)

Takashi Sasaki Fumio Yoshii Keizo Makuuchi

(*Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research
Establishment*)

ABSTRACT A new vulcanization processes of CR has been studied radiation vulcanization. It has been found that CR containing 4phr PFM 4G, 30phr carbon black and 4phr MgO can be vulcanized at 30 ~ 50kGy. And in that case radiation vulcanized CR rubbers have better physical properties comparing to those of traditional chemical vulcanized CR rubbers. So in some case, CR can be vulcanized by radiation instead of chemical methods.

KEYWORDS Electron beam radiation vulcanization, Polyfunctional monomers,
Chemical vulcanization, Chloropren rubbers(CR)