

苯乙烯-丁二烯共聚物和顺-1,4-聚异戊二烯的辐射交联以及与用硫磺的交联产物性能的比较

许云书 孙 颖

(中国工程物理研究院核物理与化学所, 成都 610003)

H. Siswono

(National Atomic Energy Agency, Indonesia)

吉井文男 幕内惠三

(日本原子力研究所高崎研究所)

隐冢裕之

(日本化学品检查协会, 东京)

摘要 研究了12种多官能团不饱和单体对SBR(苯乙烯-丁二烯共聚物)和IR(顺-1,4-聚异戊二烯)辐射交联的敏化效应,发现A-TMMT(四丙烯酸四羟甲基甲烷酯)和2G(二甘醇二甲基丙烯酸酯)是SBR和IR的有效敏化剂。对辐射交联SBR和IR的应力-应变、动态力学以及其它性能进行了考察与分析,并与传统硫磺交联法所得产品性能进行了比较,获得了与硫磺交联产物性能相当的辐射交联SBR和IR。

关键词 苯乙烯-丁二烯共聚物, 顺-1,4-聚异戊二烯, 辐射交联, 电子束, 多官能团单体

早在四十年代就已发现聚合物能够通过高能辐射进行交联反应,许多弹性体聚合物(如橡胶)在辐照时也主要发生辐射交联反应^[1]。与传统交联技术相比,辐射交联具有许多优点,例如:快速灵活、省能省操作空间等^[2]。然而,除轮胎预硫化外这一技术在橡胶工业中并未得到应用与推广,因为交联所需的高剂量引起的辐射降解导致产物性能劣化^[4]。近年来,人们对亚硝胺类致癌物的认识促进了辐射交联这一技术在橡胶辐射硫化领域的发展,因为辐射交联不使用促进剂如TMTD(二硫化四甲基福美联)和TBBS(N-t-丁基苯并噻唑-2-磺酰胺)。

已有研究^[4],考察了多官能团单体(PFM)对不含填充剂的SBR(苯乙烯-丁二烯共聚物)辐射交联的敏化效应。本工作着重于研究添加ZnO、碳黑及PFM等后SBR和IR(顺-1,4-聚异戊二烯)的辐射交联条件,并对辐射交联产物和传统硫化法产物的性能作了比较。

1 实 验

1.1 材料与试剂

SBR, 苯乙烯单元含量23.5%(Japan Synthetic Rubber, Ltd); IR, Kuraprene IR-10 (Kuraray Co. Ltd, Japan)。实验所用多官能团单体列于表1中。其余试剂皆来源于市场。

1.2 辐射交联与硫磺交联实验步骤

实验所用SBR和IR样品,分别按照ASTM D 3185和D 3184所述配方与方法制备,分别用于辐射交联与用硫磺的交联研究。

通过密炼机于80℃将多官能团单体加入用于辐射交联的样品中。然后将混炼物夹在两层0.1

收稿日期: 初稿 1994-08-04, 修改稿 1994-11-11

Tab 1. Polyfunctional monomers (PFM) used in the experiment

Trade name	Chemical name	M. Wt.	F ⁽¹⁾	S.U. ⁽²⁾	Source
2 G	Diethyleneglycol dimethacrylate	242	2	0.83	Shin-Naka ⁽³⁾
4 G	Tetraethyleneglycol dimethylacrylate	330	2	0.61	Shin-Naka
9 G	Polyethyleneglycol 400 dimethacrylate	536	2	0.37	Shin-Naka
14 G	Polyethyleneglycol 600 dimethacrylate	736	2	0.27	Shin-Naka
TMPT	Trimethylolpropane trimethylacrylae	338	3	0.89	Shin-Naka
A-TMMT	Tetramethylolmethane tetraacryate	352	4	1.14	Shin-Naka
TAIC	Triallylisocyanurate	249	3	1.2	Musahino ⁽⁴⁾
TAC	Triallylcyanurate	249	3	1.2	Musahino
UA 101 H	Hexamethylene diisocynate	624	4	0.64	Kyoeisha ⁽⁵⁾
UA 306 H	Pentaerythritol triacrylate	764	6	0.79	Kyoeisha
UA 306 T	Tolyene diisocynate	770	6	0.77	Kyoeisha
DPE 6 A	Hexamethylene diisocynate	587	6	1.02	Kyoeisha

(1) F: Functionalities, number of double bonds in a monomer molecule (2)S.U.: Specific Unsaturation, mole C=C per 100g monomer (3) Shin-Nakamura Chemical Co, Ltd (4) Musahino Chemical Co, Ltd (5) Kyoeisha Chemical Co, Ltd

mm 厚聚酯薄膜间，在 15 MPa 和 100℃条件下热压成 0.5 mm 厚试片。辐照所用加速器为 Cockroft-Walton 类 EPS 型(Nissin High Voltage, Ltd.)，电子束能量 1.00 MeV，束流 1.00 mA。通过调整样品小车速度和照射次数控制剂量大小。单次辐照剂量通过剂量计标定。

硫磺和 TBBS 则采用双辊机于 80℃混炼入用于用硫磺的交联样品中。交联反应条件如图 1 所示。

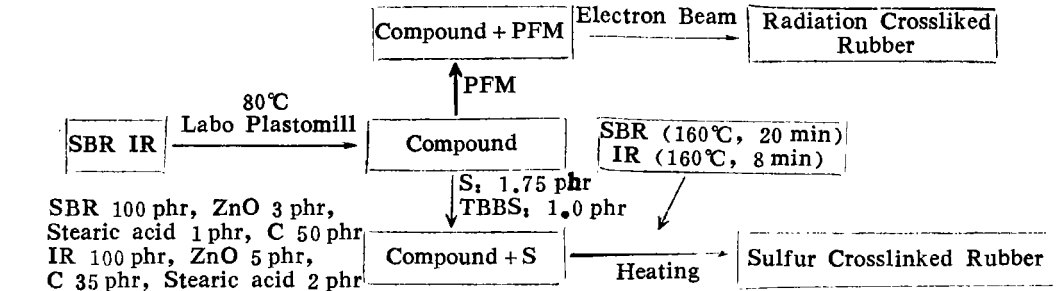


Fig 1. Experimental procedure for radiation and sulfur crosslinking

1.3 物理性能的分析与测试

使用 Toyoseiki Storograph R-1 型材料试验机，按照日本工业标准 JIS K 6301 分析交联产物的抗张强度(Tb)和断裂伸长率(Eb)。动态力学热分析(DMTA)所用仪器为 Rheometrics RSA-II 型粘弹计，升温速率 2℃/min。

2 结果与讨论

2.1 SBR 和 IR 的敏化辐射交联

在受到高能射线辐照时，SBR 和 IR 都主要发生交联反应^[5,6]。但是必须在很高剂量下才能达到具有应用意义的交联程度。在此高剂量下辐射降解反应是不可忽略的，产物力学性能无法提高。人们曾通过各种途径，敏化聚合物的辐射交联反应，以降低必要的交联剂量^[6]。近期文献报

道表明^[4,6,7],多官能团单体是有效的辐射交联敏化剂。

图 2 所示为分别含有 5 phr 各种单体的 SBR 经电子束辐照后的抗张强度随吸收剂量的变化关系。可以看出,A-TMMT 和 UA 306 T 有最高的敏化效率。但 UA 306 T 这一多官能团单体极其粘稠,不利于实际应用,所以在本项研究中主要选用 A-TMMT 作为 SBR 辐射交联的敏化剂。

影响多官能团单体效率的因素通常有两个^[7,8]:(1)反应能力或单体的 S.U. 值;(2)单体在聚合物中的溶解度。由于 PFM 的分子量往往在 10² 数量级以上,采用通常的方法测量其溶解度极其困难。文献中也未见有适用的方法报道。在用密炼机将 PFM 混炼入高聚物的过程中发现混炼力(Kneading force)可用于间接定性地表征其溶解度^[8]。当 PFM 的溶解度很小时,这种液态单体像润滑剂一样包裹在被混炼体的表面,使混炼力不能升高,多官能团单体不能被均匀分散在聚合物中。

表 2 所示为 IR 添加 5 phr 各种单体后的混炼力,以及经电子束辐照 200 kGy 后样品的抗张强度。添加 2 G、TMPT 及 A-MMT 的样品,虽然其抗张强度都很高,但由于 TMPT 和 A-

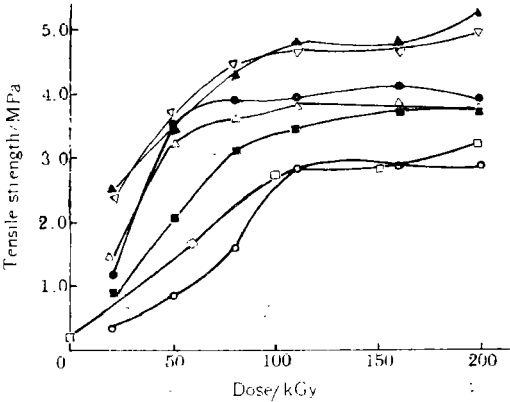


Fig 2. Influence of PFMs on the tensile strength of SBR Polyfunctional Monomer, (▼)UA 306 T (▽)A-TMMT (●)TMPT (△) DPE 6 A (■) UA 101 H (○) TAC (□)SBR

Tab 2. PFM's effect on the EB crosslinking of IR

	IR	2 G	UA 101 H	UA 306 H	TMPT	DPE 6 A	A-TMMT	TAIC	TAC
Kneading force/kg·m	3.14	3.11	2.51	2.77	2.95	2.10	2.11	2.94	2.82
Tb at 200 kGy/MPa	14.3	20.6	17.4	18.6	21.9	15.6	20.2	12.2	11.7

TMMT 所对应的混炼力较低,即其溶解度较小,所以选用 2 G 作为 IR 辐射交联的敏化剂。

TAIC 和 TAC 对应的混炼力也较高(见表 2),其 S. U. 值也较大(见表 1),但添加这两种单体的 IR 或 SBR 其 Tb 却很低。这两种单体室温下为固体,在混炼温度下熔为液体。可能在混入 SBR 或 IR 这类弹性体中冷却至室温后发生相分离,形成不均相交联结构,导致 Eb 降低与 Tb 下降。对这一现象将作进一步研究。

2.2 剂量与单体添加量对含有填充剂的 SBR 与 IR 辐射交联的影响

以前的研究表明,对于 SBR 的辐射交联,合适的 A-TMMT 添加量应为 9.2 phr^[4]。如图 3 所示,经电子束辐照后,不含填充剂的 SBR 的抗张强度在低剂量下(<80 kGy)随剂量增加缓慢提高。继续增高剂量时,Tb 提高速率逐渐变小。与不含填充剂的 SBR 样品相比较,添加 A-TMMT 后的 SBR 样品其抗张强度大幅度提高。

含有填充剂的 IR 用 2 G 敏化交联后,其抗张强度如图 4 所示。当 2 G 含量为 14 phr 和吸收剂量为 180 kGy 时,抗张强度达极大值。继续增大 2 G 含量或者吸收剂量,都导致抗张强度的下降。

2.3 辐射交联和用硫磺交联的产物性能比较

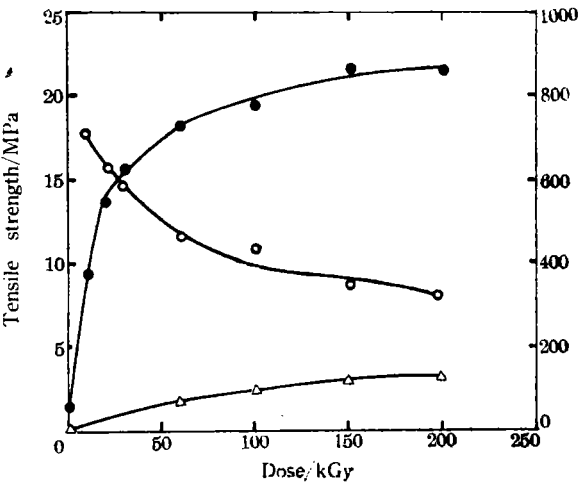


Fig 3. Stress-strain properties of filled SBR crosslinked by EB
(●) Tb,with fillers and 9.2 phr A-TMNT
(○) Eb,with fillers and 9.2 phr A-TMNT
(△) Tb, no additives

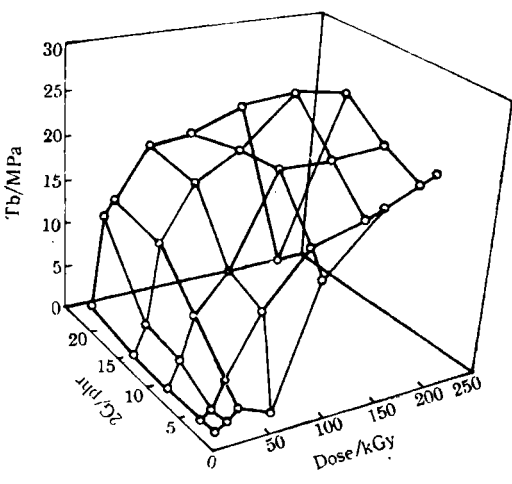


Fig 4. The tensile strength of filled IR crosslinked by EB

Tab 3. Physical properties of EB and sulfur crosslinked SBR and IR

	IR		SBR	
	Radiation	Sulfur	Radiation	Sulfur
Hardness Hs(JIS A)	55	50	75	67
Tensile strength /MPa	29.6	28	21.8	19.7
Elongation at break /%	690	620	398	360
50% Stress/MPa	1.2	0.98	2.5	1.6
100% Stress /MPa	1.8	1.6	4.6	2.5
200% Stress/MPa	3.8	3.7	9	7.2
300% Stress/MPa	7.4	7.6	16.3	14.7
Tear strength/MPa	3.6	4.9	4	4.7

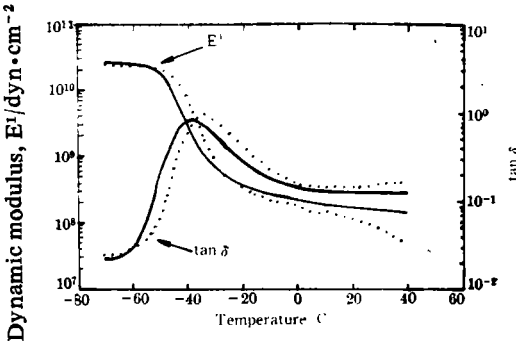


Fig 5. DMTA curve of SBR crosslinked by EB and sulfur (10 Hz)
(—) EB (---) Sulfur

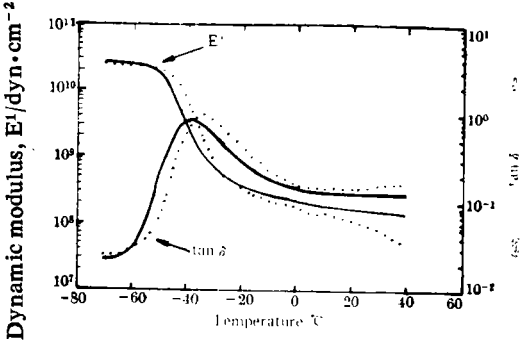


Fig 6. DMTA curve of IR crosslinked by EB and sulfur (10 Hz)
(—) EB (---) Sulfur

根据以上实验结果,通过电子束辐照含 14 phr 2 G 的填充 IR 样至 180 kGy,以及辐射含 9.2 phr A-TMMT 的填充 SBR 样至 150 kGy,制得了辐射交联的试样。用硫磺交联的试样则通过如图 1 所示的相应步骤制备。产物的性能列于表 3 中。

表 3 所示结果表明,通过电子束辐照交联的 SBR 和 IR,几乎其所有性能都优于用硫磺交联的产物。对于 IR,辐射法产物的模量与硫磺交联的产物相近,但 Tb 和 Eb 都较高。这表明通过辐射交联可获得更好的弹性。辐射交联 SBR 的 Tb、Eb 以及模量都优于用硫磺的交联产物。

图 5 和图 6 所示结果分别为用电子束与用硫磺交联 SBR 和 IR 的动态力学分析谱图。动态力学性能指标是选择材料的重要因素。对于弹性体高聚物,阻尼(能量损耗, $\tan\delta$)是其基本特性之一。高阻尼值的弹性体具有良好的消除振动、降低噪音和增大摩擦系数的性能,但同时又伴有尺寸稳定性下降和增加所产生的热量。阻尼值是工程上选用材料的重要参数。图 5、图 6 所示结果表明,电子束和硫磺交联 SBR 与 IR 具有类似的阻尼特性,其 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线相类似。

动态力学模量或杨氏模量(E')是材料强度与弹性的直接反映,如图 5、图 6 所示,电子束交联 SBR 与 IR 具有与用硫磺的交联产物类似的模量-温度特性。

4 结 论

使用适当的多官能团单体作为辐射交联敏化剂,通过电子束辐照所得 SBR 及 IR 交联产物,其性能与传统硫化物相当。辐射交联产物的交联程度可以方便地通过调整辐照剂量大小而加以控制,克服了在传统硫化法中必须改变配方和反应条件的不足之处。

SBR 与 IR 辐射交联的重要因素是选择与使用多官能团单体,降低必要的交联剂量,以获得最佳性能指标。结果表明,A-TMMT 和 2 G 分别为 SBR 与 IR 的最佳辐射交联敏化剂。

致谢:实验所用含有填充剂的 SBR 和 IR 样品由日本化学品检查协会监制,辐射与硫磺交联产物的主要物理性能指标的分析与测试也由该协会承担,作者谨在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Furukawa J, Yamashita S, Okamura S, Oishi Y. Nippon Gomu Kyoukaishi, 1960, 33: 339
- 2 Bly J H. J. Indust. Irradiat. Tech., 1983, (1): 51
- 3 Furukawa J, Okamoto H, Yamada E, Proceedings of the 7 th Japanese Meeting on Elastomer, Tokyo, Japan Rubber Society, 1993: 118~121.
- 4 Youssef H A, Yoshii F, Makuuchi K, Miligy A A, Abdel A. Macromolecular Reports, 1993, A 30 (Suppls. 3 and 4): 315
- 5 Tabata Y, Ito Y, Tagawa S, CRC Handbook of Radiation Chemistry, 1 st edition, USA, CRC Press Inc., 1991: 742
- 6 Dole M. The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. II, New York. Academic Press Inc., 1990, 112~260
- 7 Makuuchi K, Hagiwara M. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29: 965
- 8 Xu Yunshu, Yoshii F, Makuuchi K et al. Proceedings of the 7 th Japanese Meeting on Elastomers, Tokyo, 1993: 58~61

(下转第 155 页 Continued to p 155)

STUDY ON THE RADIATION EFFECT OF PET/PC BLEND

Fu Zhonghua Mao Xingen Xiong Wang Song Hongbing
Tang Yuanming Zhao Junke

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

ABSTRACT Blend of poly(ethylene terephthalate PET) and polycarbonate(PC) was prepared by solution casting. The radiation effect on PET/PC blend was studied by means of Soxhlet extraction, Infrared, ^{13}C NMR and DSC analysis. Results show that ester exchange reaction and crosslinking reaction were not observed in the radiation process, but the degradation reaction took place in the radiation process and the ester exchange reaction took place in the solution blending process. When absorbed dose is $0\sim 21\times 10^4\text{Gy}$, no obvious effect of radiation on the crystal structures of PET and PC in the blend was observed.

KEYWORDS Poly (ethylene terephthalate), Polycarbonate, Blend, Radiation effect

(上接第 160 页 Continued from p 160)

RADIATION CROSSLINKING OF STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER AND cis-1,4-POLYISOPRENE CONTAINING FILLERS AND COMPARISON OF THEIR PROPERTIES WITH SULFUR VULCANIZATES

Xu Yunshu Sun Ying

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003)

H. Siswono

(National Atomic Energy Agency, P. O. Box 85, Jakarta 12710, INDONESIA)

F. Yoshii K. Makuuchi

(Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Gunma, 370-12 JAPAN)

H. Ohtsuka

(Japan Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo, 136 JAPAN)

ABSTRACT The efficiency of 12 kinds of polyfunctional monomers were evaluated for radiation crosslinking of SBR (styrene-butadiene rubber, polystyrene-co-butadiene) and IR (isoprene rubber, cis-1,4-polyisoprene). It was found A-TMPT (tetramethylolmethane tetraacrylate) and 2 G (diethyleneglycol dimethacrylate) were very effective for SBR and IR respectively in reducing the necessary crosslinking dose. Stress-strain, dynamic mechanical and other properties of radiation crosslinked SBR and IR were analyzed and compared with those obtained through typical sulfur method. The properties of radiation crosslinked SBR and IR are similar to or even better than sulfur crosslinked rubber was concluded.

KEYWORDS Poly (styrene-co-butadiene), cis-1,4-polyisoprene, Radiation crosslinking, Polyfunctional monomer, Electron beam