

研究论文

NR/BR/HDPE 共混体系的 力学性质和辐射效应

杨庚成 滕人瑞 贾少晋

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

刘 和 文

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

摘要 研究了 HDPE 并用组分和 γ 辐射对 NR/BR 共混物力学性质的影响。发现适当的 HDPE 组分可以对该共混物改性, γ 辐射可以使其产生交联结构。

关键词 天然橡胶, 丁二烯橡胶, 聚乙烯, 力学性质, 辐射效应, 共混

为了配合轮胎橡胶工业发展辐射交联生产线的设计调研工作, 研究了 NR(天然橡胶)/BR(丁二烯橡胶)/HDPE(高密度聚乙烯)的力学性质和辐射效应。发现 HDPE 的并用可对 NR/BR 共混体系辐射改性, 使其产生交联结构, 具有热塑弹性体性能。

1 实验方法

1.1 材料

NR(马来西亚 1[°]标准胶), BR(燕山石化, BR-9000), HDPE(上海高桥化工厂, Jo 型, MI 0.4~0.9), 其它助剂(抗氧剂 1010, RD, 十八酸等)。

1.2 共混物制备和测试

1.2.1 样品制备 在开炼机上将经过塑炼的 NR/BR 与 HDPE 和其它助剂按一定配比混炼均匀, 加工温度 140~160℃。通过热/冷压制成厚为 1 mm 的试片。

1.2.2 辐照 采用 $14.8 \times 10^{15} \text{Bq } ^{60}\text{Co}$ 源, 于空气中辐照至设定剂量。剂量率 5 kGy/h。

1.2.3 测试 用 Shimadzu Autograph 材料试验机测定标准试片的应力/应变特性, 计算弹性模量、抗张强度、断裂伸长率等参数。用邵尔 A 型硬度计测其硬度。以二甲苯为溶剂, 在脂肪抽提器中抽提溶胶, 计算凝胶含量。称量使用万分之一电光天平。数据取 5 次实验中间值, 精确到 0.0001 g。拉伸试验负荷测到 0.01 kg, 伸长精确到 0.1 mm, 试片尺寸精确到 0.01 mm。

2 结果与讨论

2.1 HDPE 组分对 NR/BR/HDPE 力学性能的影响

图 1, 2 分别是 NR/BR/HDPE 体系抗张强度、硬度和永久形变随 HDPE 含量增加而变化的

曲线。由图1可见,未辐照的NR/BR/HDPE共混物抗张强度随HDPE组分的增加而显著上升。HDPE达30%时,抗张强度达到 0.4 kg/mm^2 ,接近硫化橡胶的强度^[1]。图2中永久形变随HDPE并用量增加而上升,说明HDPE对NR/BR中大分子蠕变特性产生了影响。辐照使这种影响更为显著。这一方面说明HDPE与NR/BR相容性较好,彼此有互补的加和效应。同时也说明一定剂量的辐射可以加强这种效应。

BR的分子链节 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ 与HDPE分子链节 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 有相似之处,且

两者溶解度参数均为 $33.49\text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,NR的溶解度参数为 $33.91\text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 。作者认为,可以设想在无定形的NR/BR相中分散着结晶度较高的HDPE,前者分子链卷曲且相互缠结,后者则由折迭链组成的片晶或片晶堆砌成的球晶,和贯穿晶区与非晶区的结合链(tie链)构成了一种二相结构。由于结构相似和相容性较高(相近的溶解度参数),从NR/BR所包围的HDPE片晶(球晶)中伸展出来

PE分子链 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 与外面的 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]_n$, 部分 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$

以及NR分子 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 靠分子间引力缠结。这样,分散

的在非晶态PE、NR、BR中的PE晶区就成了共混物中三种分子间的“物理交联点”。这种“物理交联”虽不象化学交联或辐射交联那样形成新的共价键,分子间的作用力(范德瓦尔斯力)也仅为共价键的几百分之一到几十分之一,但它似乎在不同分子间形成了一种物理意义上的桥架。图1、2的实验结果也表明这种效果的存在,它使常态下毫无使用可能的生胶NR/BR具有达 0.4 kg/mm^2 的

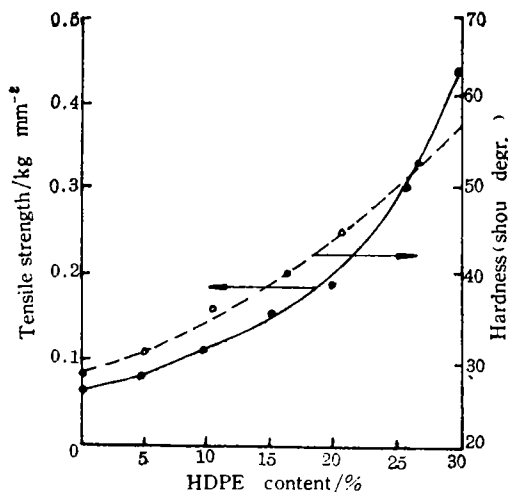


Fig 1. Relation between tensile strength and hardness vs. HDPE content of NR/BR/HDPE
NR:BR = 100:60

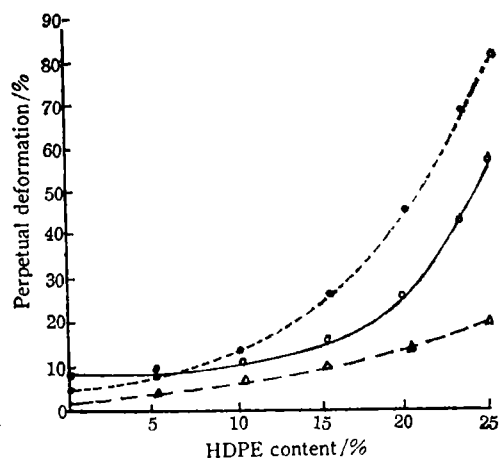


Fig 2. Relation between perpetual deformation and HDPE content of NR/BR/HDPE systems
NR:BR = 100:60
dose(kGy), (△)0 (●)126 (○)181

强度和较大的弹性。实际上,随着温度升高到 PE 的熔点以上, NR/BR/HDPE 中的 PE 晶区(物理交联中心)会熔化而消失,使弹性体变为热塑体。这个过程是可逆的,因而 NR/BR/HDPE 就具有了共混热塑弹性体的性质。

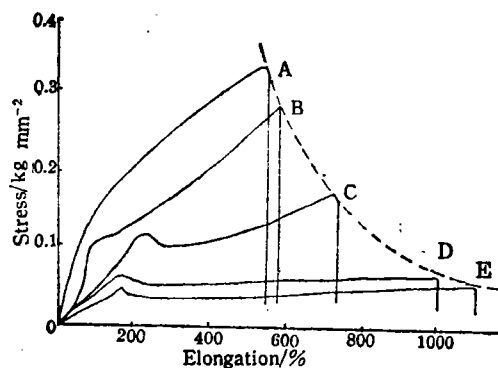


Fig 3. Stress-strain curves of NR/BR/HDPE blends

NR:BR = 100:60 HDPE content(%),
(A)30 (B)20 (C)10 (D)5 (E)0

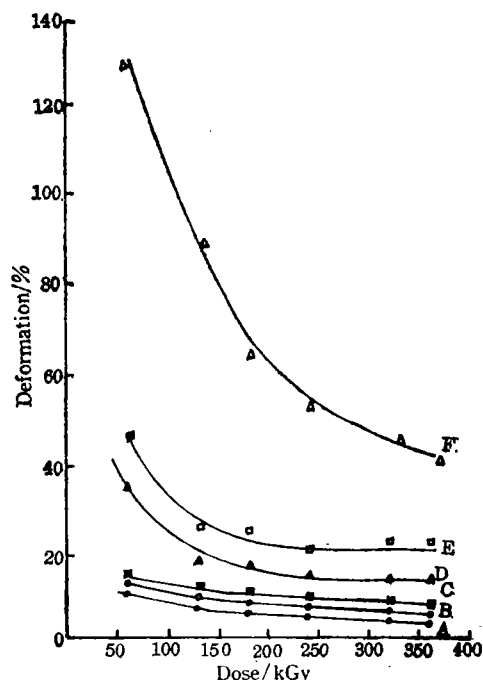


Fig 5. Relation between perpetual deformation and irradiation dose of NR/BR/HDPE systems

NR:BR = 100:60
HDPE content(%): (A)0 (B)5
(C)10 (D)15 (E)20 (F)30

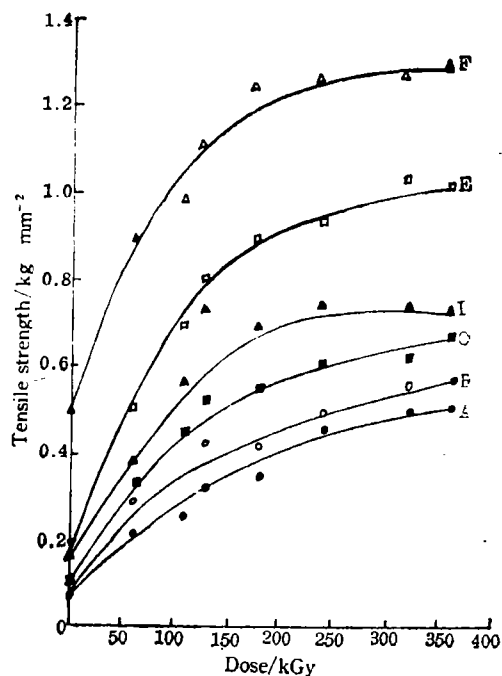


Fig 4. Relation between tensile strength and irradiation dose of NR/BR/HDPE system

NR:BR = 100:60
HDPE content(%): (A)0 (B)5 (C)10
(D)15 (E)20 (F)30

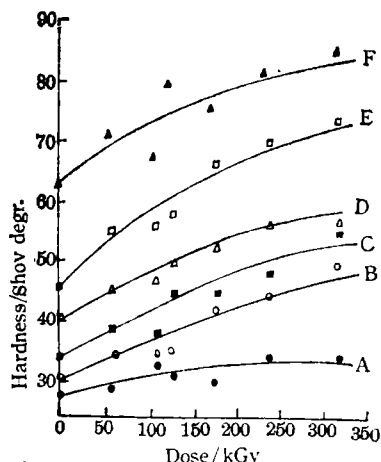


Fig 6. Relation between hardness and irradiation dose of NR/BR/HDPE systems

NR:BR = 100:60
HDPE content(%): (A)0 (B)5 (C)10
(D)15 (E)20 (F)30

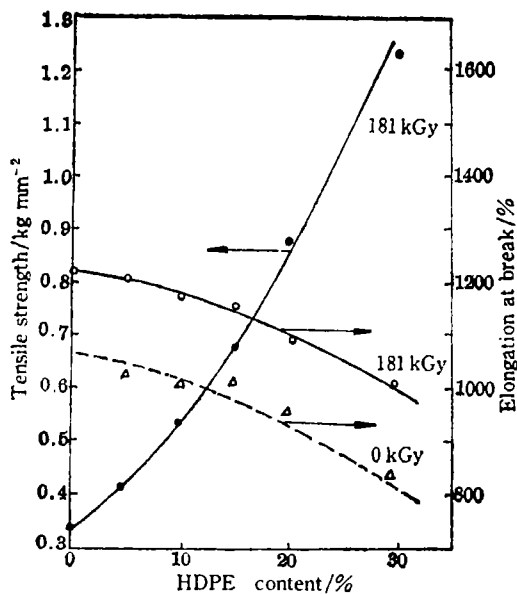


Fig 7. Tensile strength and elongation at break of NR/BR/HDPE vs. HDPE content
NR:BR = 100:60

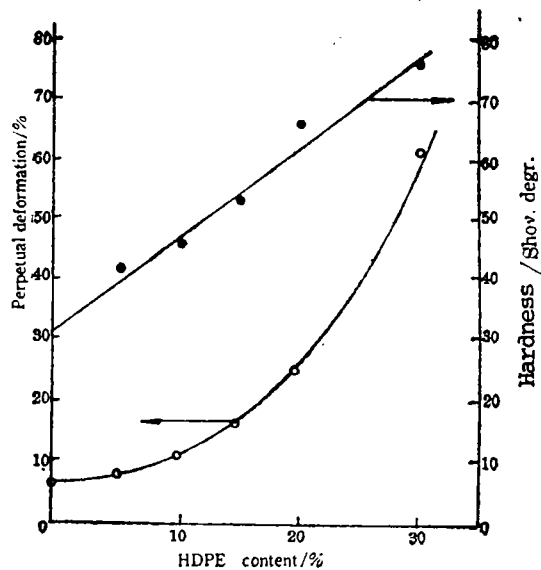


Fig 8. Perpetual deformation and hardness of NR/BR/HDPE vs. HDPE content
NR:BR = 100:60
radiation dose 181 kGy

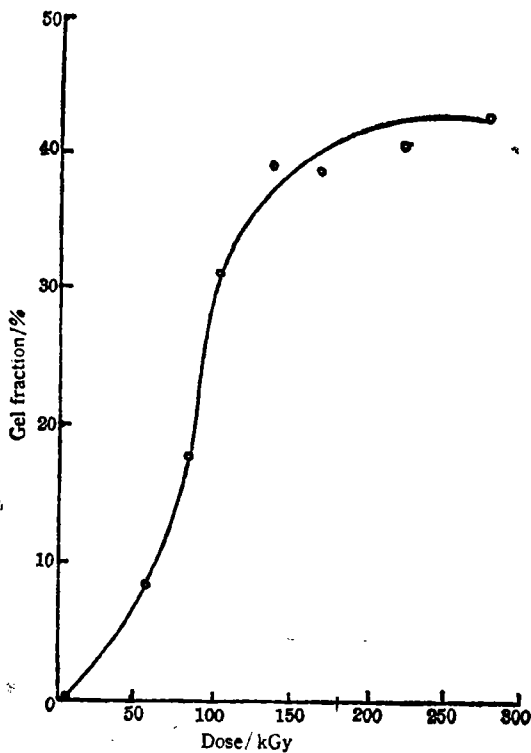


Fig 9. Gel fraction vs. irradiation dose of NR:BR:HDPE (50:30:20) with no excitors

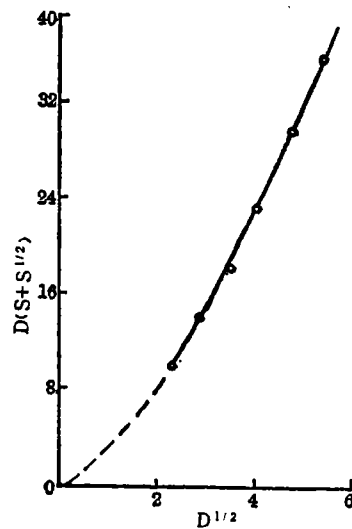


Fig 10. $D(S+S^{1/2})$ vs. $D^{1/2}$ of irradiated NR/BR/HDPE (50:30:20) blend, with reference to Cheng Xinfang empirical formula, $(s+s^{1/2})D = 1/q_0u + P \cdot D^{1/2}/q_0$, where D is the absorbed radiation dose, S is the sol fraction (1-Gel fraction), q_0 , u and p are factors pertaining with macromolecular structure

由图3的NR/BR/HDPE共混物应力应变曲线看出,在HDPE用量小于30%的范围内,HDPE量的持续增加使共混物性能由软弱变得强硬^[2]。当HDPE达30%时,应力应变曲线呈典型硫化橡胶的特征。HDPE量愈多,则断裂强度愈大,断裂伸长率愈小(见虚线)。

2.2 电离辐射对NR/BR/HDPE共混物力学性能的影响

图4、5、6是共混物抗张强度、永久形变和硬度随小于400 kGy γ 辐射剂量增加而变化的趋势。可见大约180 kGy辐照能有效地改善NR/BR/HDPE的力学性质。图7、8还列出了辐射剂量181 kGy时,HDPE组分的影响。在此剂量下,NR/BR(100:60)配以15%HDPE可达到抗张强度0.7 kg/mm²,伸长率1000%,永久形变 $\leq 20\%$,相当于皮革的性能^[1]。

2.3 NR/BR/HDPE共混物的凝胶分析

如前所述,该体系中形成了物理交联。但除非辐照,是不会有新的共价键产生的。凝胶分析结果(图9)证明了这点。NR/BR/HDPE的凝胶动力学基本符合一般辐射交联规律^[5,6],即随辐照剂量增加,凝胶生成速率由快至慢,达到平衡点,然后趋于下降(裂解变为优势)。但由于NR、BR均是低结晶度的无定形聚合物,该体系对Charlesby规律^[4]有所偏离,能较好地服从陈欣方规律^[3](如图10)。这说明在凝胶点以后,由于交联网络的形成,裂解度不与剂量成正比,而与剂量的平方根成正比,反应级数下降了1/2。

参 考 文 献

- 1 山下晋三. ゴム技術の基礎, CMC, 1984年, 第二版, 30~37
- 2 中国科学技术大学高分子物理教研室. 聚合物的结构与性能, 科学出版社, 1981年, 250~265
- 3 王洪, 张万喜, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, 7(3): 5
- 4 Charlesby A. 原子辐射与聚合物, 李世绪等译. 上海科学技术出版社, 1963年, 350~400
- 5 Narkis M. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13: 2257
- 6 Narkis M, Tzur A et al. Polym. Eng. Sci., 1985, 25(13): 857

MECHANICAL PROPERTIES AND RADIATION EFFECTS OF NR/BR/HDPE BLENDS

Yang Gengcheng Teng Renrui Jia Shaojin

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Liu Hewen

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT The mechanical properties and γ -radiation effects of blended NR/BR/HDPE have been studied. It was found that the presence of HDPE in the NR/BR/HDPE blend modified its thermo-plastielastomer properties and radiation induced cross-linking was produced in the blended polymer structure.

KEYWORDS Natural rubber, Butadiene rubber, High density polyethylene, Mechanical properties, Radiation effects, Blend