

辐射硫化高强度硅橡胶的研究

方月娥 李希明 史天义、张少滨

(中国科学技术大学, 合肥)

杜作栋 于淑岐 冯圣玉

(山东大学, 济南)

摘要 本工作利用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐射硫化含添加剂的硅橡胶体系, 通过改变辐射硫化条件, 制备了抗张强度为 11.40 MPa, 抗撕强度为 42.03 kN/m 的无引发剂残余碎片的新型高强度硅橡胶。

本文研究了辐射条件对硫化硅橡胶的凝胶分数、交联规律和交联网络分子量的影响。实验结果获得了辐射硫化硅橡胶的断裂比率与交联比率的比值(p_0/q_0 为 0.22)、初始凝胶剂量(D_g 为 800 Gy)和交联 G 值 9.1。

关键词 辐射硫化, 高强度硅橡胶, 抗张强度, 抗撕裂强度, 交联规律, 交联 G 值

硅橡胶具有化学性能稳定、耐高低温、电性能优良、生理惰性等特点, 广泛应用于航空、军事、尖端技术、电气、医疗卫生等部门, 是重要的有机高分子材料^[1-2]。

硅橡胶的硫化方法, 通常采用添加硫化剂的热硫化方法和辐射硫化方法^[3-4]。

本研究工作采用 ^{60}Co 为辐射源, 通过改变配方和辐射加工条件, 研制了具有高抗张强度、高抗撕裂强度和高纯度的硅橡胶。同时研究了交联规律, 给出了交联 G 值、初始凝胶化剂量(D_g)和交联网络分子量($\bar{M}_c$)。

实 验

1. 原料

甲基乙烯基硅生胶: 分子量 $\bar{M}_n 6.05 \times 10^5$, 乙烯基含量 0.15% mol, 四川晨光化工研究院产品, 气相 *4 白炭黑: SiO_2 含量 99.9%, 表面积 176 m^2/g , 沈阳化工厂产品。羟基硅油: 羟基含量 8% (摩尔比), 济南石油化工四厂产品。添加剂: 双官能团齐聚物。

2. 实验方法

(1) 配方(见表 1)。

Tab 1. Formula of high strength silicone rubber.

No.	Methylvinylsilicone raw rubber	Hydroxysilicone oil	Aerosil *4 SiO_2	Additive
1	100	/	53	2.5
2	100	/	50	2.2
3	100	6	45	2.2
4	100	8	47	2.0

(2) 混炼制片 按各配方取硅橡胶生胶、羟基硅油、气相 *4 SiO_2 , 首先在混炼机辊筒上混炼均匀, 薄通 15 次, 然后加入添加剂, 再薄通 10 次, 打卷下片。最后, 用平板硫化机室温压

片。

(3) 辐射硫化 将膜片垂直置于 $3.7 \times 10^{14} \text{Bq } ^{60}\text{Co}$ γ 射线辐照场中, 按不同的硫化条件进行辐射交联。

3. 凝胶分数测定

辐射交联试片烘干至恒重为 W_0 。然后于脂肪抽提器中用苯萃取 24 h 以上, 于真空烘箱中抽气干燥至恒重为 W_1 。通过计算其凝胶分数 $g = W_1/W_0$ 和溶胶分数 ($S = 1 - g$)。

4. 交联网络分子量的测定

采用溶胀法, 苯作为溶胀剂, 测定交联试片溶胀前后体积的变化, 通过公式(1)、(2)、计算交联网络分子量($\bar{M}_c$)、交联 G 值。

$$\ln(1 - V_2) + V_2 + X_1 V_2^2 + \rho \tilde{V}_1 / \bar{M}_c V_2^{3/1} = 0 \quad (1)$$

式中 V_2 为溶胀体中交联试片的体积分数, X_1 为高分子-溶剂相互作用参数。 $\tilde{V}_1$ 为溶剂的摩尔体积。

$$G = 0.48 \times 10^6 / \bar{M}_c \cdot D \quad (2)$$

式中 D 为辐照剂量 ($\times 10^4 \text{Gy}$)。

5. 物理机械性能测定

应用 Instron-1122 电子万能拉力机、DL-250 型电子拉力试验机和 XS-1 邵尔 A 型硬度机测定试样性能。

结果与讨论

1. 辐照剂量对凝胶分数的影响

图 1 表明, 凝胶分数随着剂量的增加而增加, 剂量在 30 kGy 左右, 凝胶分数的增加趋于极限值。这正是一般高聚物辐射交联所具有的特性, 也是无规交联理论预期的结果。图 1 还表明高强硅橡胶的初始凝胶剂量(D_0)较低, 这是由于体系中加入添加剂强化交联引起的。

2. 辐射剂量率对凝胶分数的影响

图 2 表明, 随着剂量率的增加, 凝胶分数略有增加, 表明剂量率对凝胶分数的影响很小。

3. 剂量和剂量率对硫化硅橡胶力学性能的影响

图 3 中曲线(1)表明, 抗张强度随着辐照剂量的增加而增大, 当达到一定值后, 随着剂量的增加而下降。这是由于随着剂量的增加伴有裂解反应引起的。曲线(2)说明随辐照剂量的增加, 伸长率下降。这是因为交联密度增加, 限制了高分子链的运动导致伸长率下降。曲线(3)指出弹性

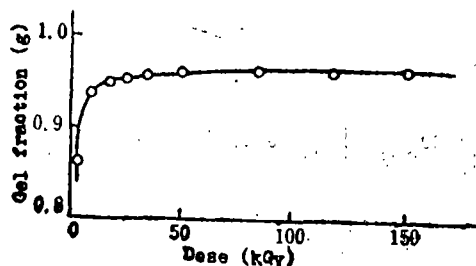


Fig 1. Relationship between gel fraction and dose for formula 1.
Radiation dose rate, 16.7 kGy/h
Radiation temperature, 25°C

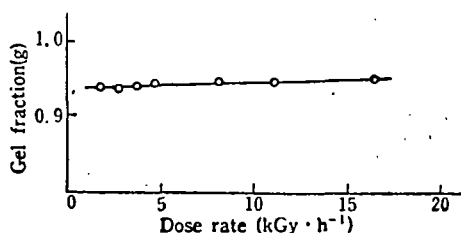


Fig 2. Relationship between gel fraction and dose rate for formula 1
Radiation dose, 33.4 kGy
Radiation temperature, 25°C

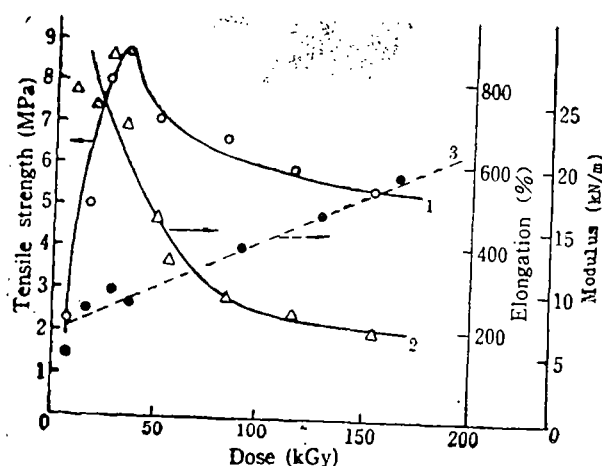


Fig 3. Effect of dose on tensile strength, elongation and module for formula 1
(1) Tensile strength (2) Elongation (3) Module
Radiation dose rate: 16.7 kGy/h
Temperature: 25°C

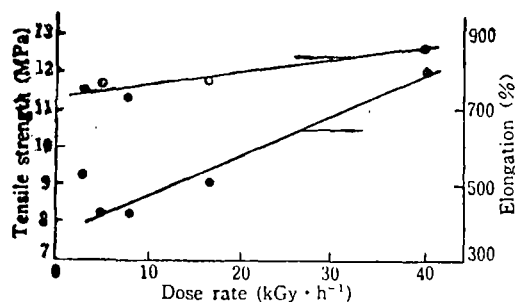


Fig 4. Effect of dose rate on tensile strength and tensile elongation for formula 1
Radiation dose: 40 kGy
Radiation temperature: 23°C

模量随辐射剂量的增加成正比例增加。结果都与 Flory 等的弹性理论相符合。

图 4 曲线表明, 辐射剂量率对硫化胶的抗张强度和伸长率有影响。是由于在空气中辐照氧的影响。剂量率增大, 硫化时间短, 氧化反应减少, 所以性能较好。

4. 配方对硫化胶物理机械性能的影响

从表 2 看出, 配方 2、3、4 硅橡胶抗张强度均达 10 MPa, 伸长率达 500%, 抗撕裂强度大于 25 kN/m, 尤其配方 2 的抗撕裂强度高达 43 kN/m。四种配方硫化硅橡胶的力学性能均比普通硅橡胶的性能优异。

5. 硫化方法对硅橡胶物理机械性能的影响

比较表 3, 各个配方辐射法和化学法硫化胶的力学性能, 综合考虑各类指标值说明辐射法硫化胶力学性能优良。这是因为 γ 射线与物质作用是均匀分布的, 所以能够减少缺陷, 增加交联度和均匀性。另外, γ 射线引发硫化, 体系无催化剂残余碎片的污染, 保证了硅橡胶的高纯度和稳定的物理化学性能, 有利于应用于尖端技术、电子和医疗卫生等部门。

5. 高强度硅橡胶的交联规律

将配方 1 的实验数据用 Charlesby-Pinner^[5] 辐射交联规律关系式(5)处理得图 5

$$S + \sqrt{S} = P_0/q_0 + 1/q_0 u_1 \cdot 1/D \dots \dots (5)$$

式中 S 为溶胶分数, P_0 为断裂比率, q_0 为交联比率 u 为数均聚合度, D 为剂量 (1×10^4 Gy)。

Tab 2. Physical mechanical properties of silicone rubber

Formula No.	Tensile strength (Mpa)	Tearing strength (kN/m)	Definate stretch-ing stress (Mpa) (%)	Elongation (%)	Schopper hardness (degree)
1	11.64	23.2	2.07	629.4	53
2	10.31	42.65	1.89	624.2	57
3	10.82	25.20	2.06	500.0	59
4	10.61	28.25	2.38	439.4	59
General strength	6.89	19.64	/	486.0	64

Dose rate: 16.7 kGy/h, Dose: 33.4 kGy; Temperature: 25°C

图 5 表明除了低剂量和高剂量部分外, 在 28—170 kGy 剂量范围内, $S + \sqrt{S}$ 与 $1/D$ 呈线性关系。求得 p_0/q_0 等于 0.22, 此值表明高强度硅橡胶辐射硫化过程中, 交联和裂解同时发生, 但明

Tab 3. Mechanical properties of silicone rubber at different vulcanizing methods

Formula No.	Vulcanizing method	Tensile strength (MPa)	Tearing strength (kN/m)	Definite stretching stress (%) (MPa)	Elongation (%)
1	Radiation	11.64	23.2	2.07	629.4
	Chemical	8.83	29.42	1.96	550
2	Radiation	10.31	42.65	1.89	624.2
	Chemical	10.30	44.13	2.94	500
3	Radiation	10.82	25.2	2.06	500
	Chemical	8.34	29.42	2.45	500
4	Radiation	10.61	28.51	2.38	439.4
	Chemical	8.83	29.42	2.45	450
General strength	Radiation	6.89	16.64	/	486
	Chemical	6.68	19.61	/	486

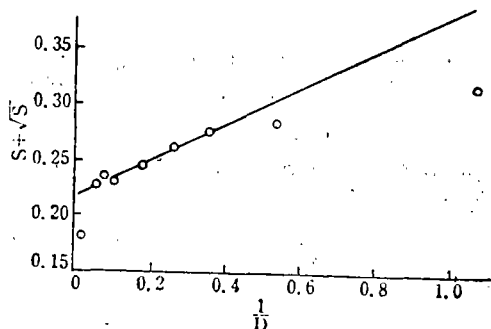
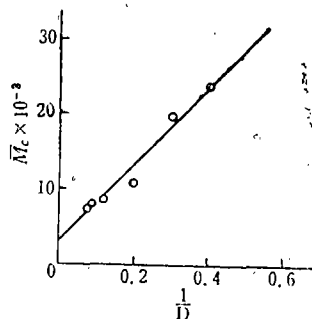
Fig 5. Relationship between $S + \sqrt{S}$ and $1/D$ 

Fig 6. Relationship between network molecular weight and dose

显地表明交联占绝对优势。通过图中直线的斜率求出初始凝胶化剂量(D_g)为0.08。此值比辐射硫化普通强度硅橡胶的 D_g 值小,这是添加剂敏化交联的结果。实验给出的低剂量和高剂量部分偏离最可几分布的原因,可能是添加剂和交联网络结构的形成引起的。

6. 剂量对网络分子量的影响

图6 $\bar{M}_c$ 与 $1/D$ 的线性关系曲线表明,交联网络分子量随着剂量的增大而减小。根据斜率,通过公式(4)计算出高强度硅橡胶的交联 G 值为9.1。此值比辐射硫化普通硅橡胶的 G 值大,这是添加剂强化交联引起的。

参 考 文 献

- [1] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer and J. C. Saam, Radiat. Phys. Chem., 52, 437(1979).
- [2] M. Gottlieb, C. W. Macosko and C. Lepsch, Rubb. Chem. Technol., 55(4), 1108(1982).
- [3] 刘钰铭等, 橡胶工业, 7, 9(1980).
- [4] 孙明亭, 特种橡胶工业, 6, 46(1983).
- [5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).

(稿件收到日期: 1989年6月26日)

STUDY OF HIGH STRENGTH SILICONE RUBBER IN RADIATION VULCANIZATION

Fang Yuee, Li Ximing, Shi Tianyi, Zhang Shaobin

(University of Science and Technology of China.)

Du Zhuodong, Yu Shuqi and Feng Shengyu

(University of Shandong, Jinan)

ABSTRACT In this work, the silicone rubbers of the containing additives were vulcanized by ^{60}Co gamma ray radiation. Novel high strength silicone rubbers were prepared under varying vulcanization conditions. The tensile strength and the tearing strength of the silicone rubbers were 11.40 Mpa and 42.03 kN/m, respectively.

The effect of the radiation condition on the gel fraction, crosslinking regulation, and the network molecular weight were studied. The ratio of the probability of chain scission to the probability of crosslinking (p_0/q_0), the initial gel dose (D_g), and crosslinking G value were 0.22, 0.8 kGy, and 9.1, respectively.

For extensive application, study of high strength silicone rubber has great significance.

KEY WORDS Radiation vulcanization, High strength silicone rubber, Tensile strength, Tearing strength, Crosslinking regulation, Crosslinking G value