

辐射硫化对三元乙丙橡胶力学性能的影响

胡国文¹ 刘碧¹ 杜纪富¹ 高涛¹ 翟茂林²

¹(湖北科技学院核技术与化学生物学院 咸宁 437100)

²(北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

摘要 以三元乙丙橡胶(Ethylene propylene diene terpolymer rubber, EPDM)为基材,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(Trimethylolpropane trimethylacrylate, TMPTMA)为交联敏化剂,采用⁶⁰Co对其进行辐射硫化。研究了不同吸收剂量、不同TMPTMA用量对EPDM的凝胶分数和力学性能的影响,并通过热空气老化测试和热重分析,研究了辐射硫化橡胶与化学硫化橡胶耐老化性和热稳定性。结果表明:随着TMPTMA用量的增加,EPDM的凝胶分数增加,适宜用量为EPDM质量的8%。吸收剂量在120 kGy以下时,拉伸强度、伸长率为100%时的弹性模量及邵氏A硬度随着剂量的增加而增加,而断裂伸长率减小,合适的吸收剂量为约80 kGy。热空气老化后,化学硫化橡胶的拉伸强度及断裂伸长率迅速下降,而辐射硫化橡胶的拉伸强度先增加后减小,断裂伸长率缓慢降低。热重分析结果显示,化学交联的EPDM在430℃—480℃发生热分解,辐射硫化交联的EPDM的热分解温度为480℃—530℃。这些结果表明辐射硫化橡胶比化学硫化橡胶的耐老化性能和热稳定性好。

关键词 三元乙丙橡胶,辐射硫化,力学性能,耐老化性能

中图分类号 TQ333.4, O644.2

橡胶是一种高弹性高分子化合物。橡胶材料必须经过硫化这一工序,以使产品定型,稳定和提高材料性能,才有实际应用价值。目前,橡胶硫化采用化学硫化为主,即在一定热压条件下,通过交联剂、硫化促进剂等的作用^[1],使橡胶分子变成体型网状结构。化学硫化过程及制品存在环境污染、高能耗、水溶性蛋白质含量高、含致癌物亚硝胺等缺陷^[2]。辐射硫化是通过高能射线打开橡胶分子中的双键,产生橡胶大分子自由基,这些大分子自由基偶合产生3维网状结构的橡胶大分子。辐射硫化可在常温常压下进行,不需加入硫化剂。与化学硫化相比,辐射硫化快捷、节能、环境污染小。并且辐射硫化时交联键是C—C键,比化学硫化产生的C—S键柔顺性好,耐老化性能好^[3]。橡胶辐射硫化研究初期,吸收剂量高达数百kGy,成本高,使之难以工业化^[4]。1个分子中含有2个以上的C=C键的一类多官能团单体,能够显著降低达到最大拉伸强度所需的辐射交联剂量,这类物质称为敏化剂。单官能团的丙烯酸酯类单体也可作为敏化剂使用^[5]。Jayasuriya等^[6]将敏化剂引入辐射硫化反应体系,辐射硫化剂量降至100 kGy以下,使橡胶辐射硫化工

业化成为可能。进入21世纪以来,橡胶辐射硫化的研究进入高速发展阶段^[7-11]。

三元乙丙橡胶(Ethylene propylene diene terpolymer rubber, EPDM)是由乙烯、丙烯及少量二烯烃共聚而成的含有不饱和键的聚合物材料。EPDM具有优良的抗臭氧性、耐老化性、电绝缘性、耐候性、耐水性及耐高、低温性(-50℃—150℃)^[12,13],应用非常广泛^[14-16],使其研究者众。Ahmed等^[17]加入不同类型的碳黑以改善EPDM的机械性能和声学性能;Chaudhari等^[18]以共辐射技术将丙烯腈接枝到EPDM上,其硬度和耐油性得到了改善;Majumder、Majumder等^[19,20]用电子束对EPDM进行辐照,其交联敏化剂加入量大,达到10%;Planes等^[21]研究了以Al(OH)₃为填料 γ 辐照条件下EPDM的降解机理。高小玲等^[13]对EPDM的辐射硫化进行了研究,但她们研究的重点在于纳米填料对硫化性能性能的影响。除此之外,利用 γ 射线对EPDM进行辐射硫化研究,特别是EPDM的辐射硫化与化学硫化的比较研究少有报道。本研究用⁶⁰Co γ 射线将EPDM辐照至预定剂量,研究吸收剂量和敏化剂用量对硫化胶拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量等力

北京大学放射化学与辐射化学重点学科实验室开放基金(2010-03)资助

第一作者:胡国文,男,1967年4月出生,2008年6月毕业于华南理工大学,博士,化学反应工程专业,副教授,主要从事水性树脂的合成、高分子材料的辐射改性研究工作

通讯作者:翟茂林, Email: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期:初稿 2011-06-21, 修回 2011-07-18

学性能以及邵氏硬度的影响,并将所得辐射硫化胶与化学硫化胶进行耐老化性能比较。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料

EPDM 由质量比占 52.0%的乙烯、40.3%的丙烯和 7.7%的 5-乙烯基-2-冰片烯共聚而成,keltan5508,荷兰 DSM 公司;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(Trimethylolpropane trimethylacrylate, TMPTMA)工业级,南通诺维佳科技有限公司;炭黑, N115,天津海豚炭黑有限公司; ZnO, 活性含量为 80%,拜耳公司;防老剂 4010 及防老剂 CZ,工业级,石家庄市冀京化工科技有限公司。

1.2 主要仪器设备

开炼机, SK-230, 无锡橡胶机械有限公司; 热老化试验箱, 401-A 型, 精诚测试仪器公司, 3367 型万能拉力机, 英国 Instron 公司; 邵氏硬度计, 北京友深电子仪器有限公司。无转子硫化仪, MR-C3, 北京环峰化工机械实验厂; 热重-差热同步测定仪, Q600SDT, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 化学硫化 配方: EPDM, 100; 氧化锌, 5; 防老剂 RD, 1.5; 防老剂 4010, 1; 炭黑 N115, 60; 促进剂 CZ, 1; 硫磺, 2.0。

样品制备: 将以上试剂加入开炼机中, 反复开炼 5—8 次, 然后压成 A4 纸大小, 约 3 mm 厚的片材, 再用过热蒸汽加热硫化。

1.3.2 辐射硫化 配方: EPDM, 100; 氧化锌, 5; 防老剂 RD, 1.5; 防老剂 4010, 1; TMPTMA, 2—8; 炭黑, 60, 硫磺: 0.5。

样品制备: 将以上试剂加入开炼机中, 反复开炼 5—8 次, 压成 A4 纸大小, 约 3 mm 厚的片材。然后进行辐照硫化。

1.4 测试与表征

1.4.1 硫化曲线的测定 用 MR-C3 无转子硫化仪对橡胶的硫化曲线进行测定。

1.4.2 凝胶分数 G 取 5 g 左右辐照后的产品, 准确称量(精确至 0.1 mg), 记为 W_1 。然后放入索氏提取器中, 用四氢呋喃抽提 2 h, 80℃真空烘箱干燥至恒重, 记为 W_2 。凝胶分数按下式计算:

$$G = \frac{w_2 - w_1 y}{w_1 (1 - y)} \times 100\%$$

式中, y 为原料配方中氧化锌及炭黑两者所占的总

质量百分比。

1.4.3 拉伸性能 使用切片机将试样切成哑铃状, 按 GB/T 528-1998 测试试样的拉伸性能, 包括拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量。

1.4.4 邵氏 A 硬度 按 GB / T 531-1992 测试。

1.4.5 耐老化性能 按 GB3512-1989 测试

1.4.6 热重分析 用美国 TA 公司的 Q600SDT 热重-差热同步测定仪进行测试。氮气气氛, 室温至 800℃, 升温速率为 10℃ /min。

2 结果和讨论

2.1 硫化曲线

EPDM 的硫化曲线呈现一个较高的平台(见图 1, 敏化剂加入量为 6%), 说明 EPDM 有较好的热稳定性。 t_{10} 和 t_{90} 分别对应焦烧时间和正硫化时间, 其值分别为 56 s 和 364 s。所以化学硫化时间确定为 7 min 较为适宜。

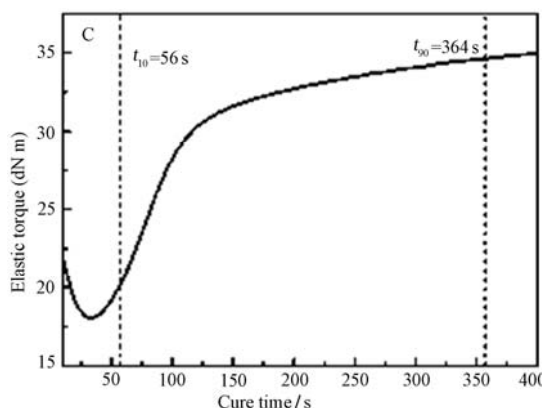


Fig.1 Vulcanization curve of EPDM at 170℃

2.2 凝胶分数

橡胶材料硫化后, 会部分形成交联键, 得到部分交联网络结构, 既不溶于溶剂, 也不熔融, 称之为凝胶。硫化不完全时的产品是一个溶胶凝胶的混合物。敏化剂用量不同, 辐照剂量不同时, 凝胶含量也不同。其结果如图 2 所示, 图 2 中考察了敏化剂用量(占 EPDM 质量的百分数)由 0 增至 8%, 辐照剂量 0—160 kGy 对 EPDM 交联的影响。

从图 2 中可以看出, 随着辐照剂量的增加, 凝胶分数逐渐增加。当剂量达到 120 kGy 后, 再增大剂量, 凝胶分数反而下降。这是因为剂量较小时, 增加辐照剂量, 会打开橡胶中更多的 C=C 键, 形成更多的交联点。但剂量过大时, 又会破坏橡胶材料, 使其降解。不加敏化剂时, 凝胶分数增加极缓慢, 辐照 120 kGy 时, 凝胶分数才 15.6%, 橡胶很难硫化。当敏化剂用量为 2%时, 凝胶分数就有明显增加。凝胶分数随着敏化剂用量的增加而增加, 但增

速逐渐放缓。一般认为,多官能团单体 PFE 的敏化反应分为这样 3 个步骤:(1) 辐照时 γ 射线首先打开橡胶高分子链上的 C—H 键,形成高分子链自由基;(2) 高分子自由基引发 PEM 接枝反应,使 PEM 接枝到高分子链上,引进大量的不饱和键;(3) 高度不饱和的高分子发生链式聚合反应,形成交联键^[22]。所以,EPDM 的凝胶分数会随着敏化剂用量的增加而增加。但敏化剂增加到一定程度后,接枝趋于饱和,再增加敏化剂效果不再明显。

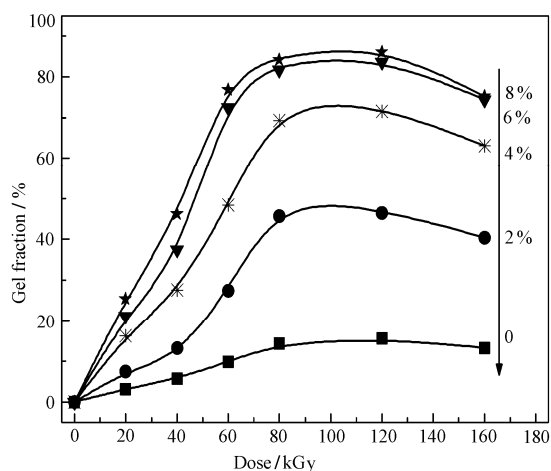


Fig.2 Effect of dose and the dosage of vulcanization accelerator on the gel fraction of EPDM

2.3 力学性能

以敏化剂加入量为 6% 来测定辐射硫化剂量对 EPDM 力学性能的影响,分别如图 3 和图 4 所示。

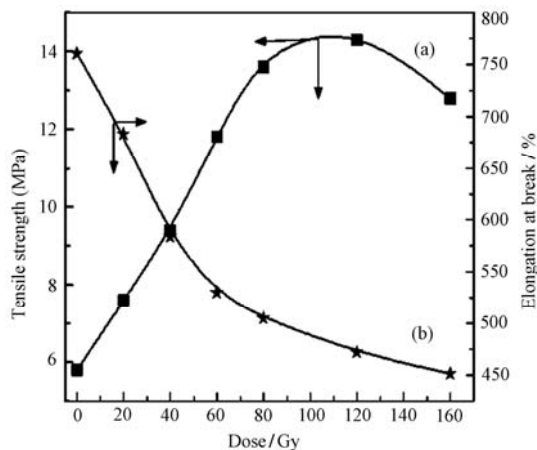


Fig.3 Effect of dose on tensile strength (a) and elongation at break of EPDM (b)

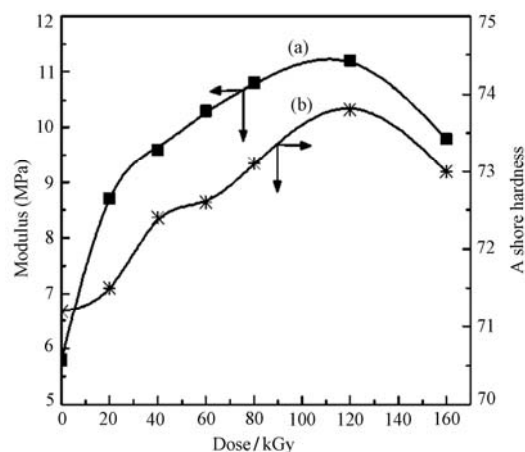


Fig.4 Effect of dose on modulus at 100% elongation (a) and hardness of EPDM (b)

辐射对橡胶类热塑性弹性体最明显的影响表现在对其拉伸强度的改变上。由图 3 可知,拉伸强度随着剂量的增加而增加。在吸收剂量达到 120 kGy 后,再增加剂量,拉伸强度减小。这与凝胶分数的变化趋势一致。而断裂伸长率随着剂量的增加一起减小。这是因为交联点增加,分子链间的相对运动受到限制所致。当吸收剂量超过 120 kGy 时,可能由辐射降解造成断裂伸长率进一步下降。

在实际工程应用之中,聚合物在 100% 伸长率时的拉伸模量 (M_{100}) 更有应用价值,因为它是反映聚合物材料耐拉伸形变的一个重要性质。橡胶的辐射交联,使聚合物的刚性增加,从而 M_{100} 和邵氏 A 硬度增加,如图 4。当剂量过大,使材料受到破坏时,其 M_{100} 和邵氏 A 硬度均将下降。

从图 2、图 3 和图 4 可知,当吸收剂量从 80 kGy 增加到 120 kGy 时,EPDM 的拉伸强度、 M_{100} 及邵氏 A 硬度增加很小。所以,橡胶辐射硫化的适宜吸收剂量为 80 kGy。

2.4 辐射硫化与化学硫化对比

对 80 kGy 辐照条件下,交联敏化剂加入量为 6% 时所得辐射硫化橡胶及凝胶率相近的化学硫化橡胶(凝胶率均约 80%)进行力学性能、耐老化性能及热重测试,比较如下。

2.4.1 力学性能 两种硫化橡胶的力学性能见表 1。

Table 1 Comparison of the mechanical properties of irradiation vulcanizate and chemical vulcanizate

	Tensile strength / MPa	Elongation at break / %	M_{100} / MPa	Shore A hardness
Irradiation vulcanization	13.6	505	10.8	73.1
Chemical vulcanization	14.2	420	11.4	71

从表1可知,辐射硫化产品与化学硫化产品的拉伸强度与 M_{100} 都相当。辐射硫化产品的断裂伸长率及邵A硬度明显高于化学硫化产品的断裂伸长率及邵A硬度。这是因为辐射硫化时交联键是C—C键,而化学硫化量交联键是C—S键或S—S键,前者

键的强度、柔顺性明显好于后者。

2.4.2 耐热老化性能 将化学硫化产品及辐射硫化产品放入热空气老化箱中,100℃条件下加速老化预定时间,取出,测定材料的拉伸强度及断裂伸长率,结果见图5。

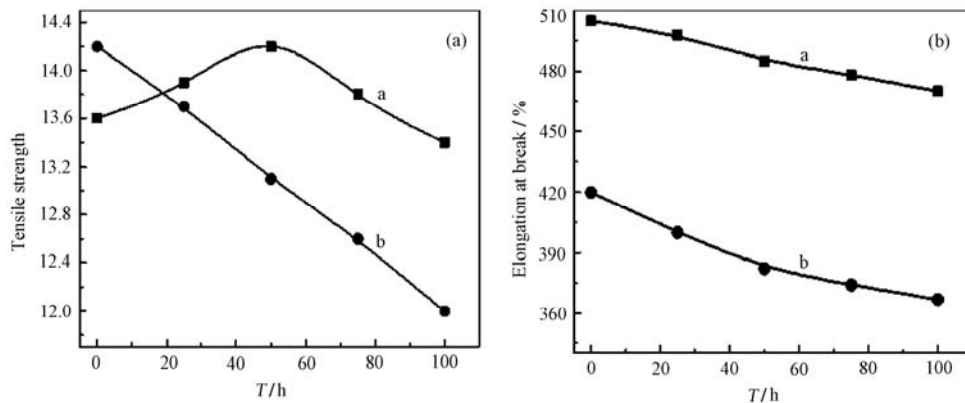


Fig.5 Effect of the time of the ageing test on tensile strength (a) and elongation at break (b) of two kinds of vulcanizate ((a) Radiation vulcanizate; (b) Chemical vulcanizate)

两种硫化橡胶的拉伸强度经过不同时间的老化之后变化情况如图5(a)所示。在老化试验前50 h,辐射硫化橡胶的拉伸强度还有小幅增大,这是在老化箱中继续热硫化的结果。随后拉伸强度下降。而化学硫化橡胶的拉伸强度随着老化测试时间的延长,较大幅度的减小。两种硫化橡胶的断裂伸长率均随老化测试时间的延长而减小(图5(b)),但辐射硫化橡胶的断裂伸长率减小速度较慢。这都说明辐射硫化橡胶的耐老化性较好。据文献[23]报道,在有氧的存在下,C—C、C—S、S—S键的热稳定性依次减弱。辐射硫化的交联键是C—C键,而化学硫化的交联键一般为C—S键和S—S键,所以其耐

老化性较好。

2.4.3 热重分析 在 N_2 气氛下,以美国TA公司的Q600SDT热重—差热同步测定仪对辐射硫化橡胶和化学硫化橡胶进行热重分析。测试范围:50℃—800℃,升温速率:10℃/min。

如图6所示,两种硫化橡胶的热重曲线都有3个热失重过程。它们的第1和第3个热失重过程基本相同,为所添加的助剂的热分解。化学硫化橡胶在430℃—480℃间有一个显著的失重过程,这是EPDM的分解所致^[23]。而辐射硫化橡胶的这一分解温度延迟了约50℃,这进一步说明了辐射硫化橡胶的热稳定性较好。

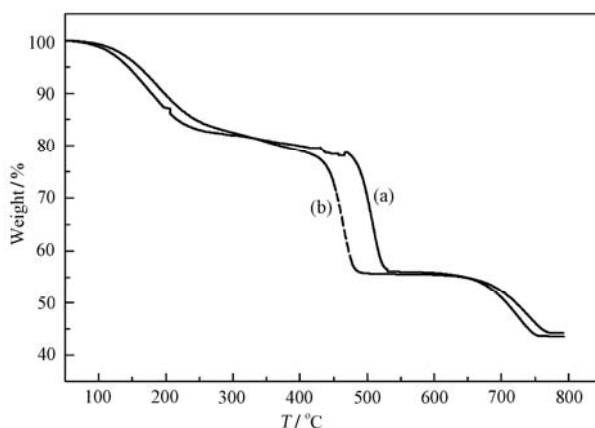


Fig.6 GA spectra of the radiation vulcanizate (a) and chemical vulcanizate (b)

3 结论

利用 γ 射线对EPDM进行辐照处理,对其凝胶和力学性能研究表明,交联敏化剂的加入能有效地

增加EPDM的辐射交联,用量超过6%后效果不明显。辐照时吸收剂量在120 kGy以内,剂量的增加能使EPDM的凝胶分数、拉伸强度、 M_{100} 及邵氏A

硬度增加, 但吸收剂量超过 80 kGy 后凝胶分数、拉伸强度、 M_{100} 及邵氏 A 硬度增加不明显。热老化实验和热重分析的结果说明, 辐射硫化橡胶的耐老化性能比化学硫化橡胶的耐老化性能好。本研究的结果表明, 无论从能耗还是橡胶的性能来看, 辐射硫化优于化学硫化。

参考文献

- 1 梁星宇. 橡胶工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 1110-1114
LIANG Xinyu. Rubber industry handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 1110-1114
- 2 王春雷. 电子束辐照实现天然橡胶乳液辐射硫化和降低乳液中水溶性蛋白质的实验研究[D]. 苏州大学硕士学位论文, 2005: 1-8
WANG Chunlei. Research on radiation vulcanization of nature rubber latex with EB and reduction of water extractable proteins in nature latex [D]. Master's degree thesis of Soochow University university, 2005: 1-8
- 3 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学—原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 56-58
HA Hongfei, WU Jilan. Polymer radiation chemistry-principle and application [M]. Beijing: Perking University Press, 2002: 56-58
- 4 Yuji Minoura, Mamoru Asao. Studies on the γ -irradiation of natural rubber latex [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1961, 5(14): 233-239
- 5 Makuuchi K, Yoshii F, Ishigaki I, *et al* Development of rubber gloves by radiation vulcanization [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1990, 35(1-3): 154-157
- 6 Jayasuriya M M, Makuuchi K F, Yoshii. Radiation vulcanization of natural rubber latex using TMPTMA and PEA [J]. European Polymer Journal, 2001, 37(1): 93-98
- 7 Dubey K A, Bhardwaj Y K, Chaudhari C V, *et al*. Radiation processed polychloroprene-co-ethylene-propene diene terpolymer blends: Effect of radiation vulcanization on solvent transport kinetics [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2009, 267(5): 795-801
- 8 Suman Mitra, Santanu Chattopadhyay, Sunil Sabharwal, *et al*. Electron beam crosslinked gels-Preparation, characterization and their effect on the mechanical, dynamic mechanical and rheological properties of rubbers [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(3): 289-296
- 9 Shaltout N A. Effect of electron beam irradiation and degree of boric acid loading on the properties of styrene-butadiene rubber [J]. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69(4): 229-233
- 10 ZHANG Wei, GONG Xinglong, LI Jianfeng, *et al*. Radiation vulcanization of magnetorheological elastomers based on silicone rubber [J]. Chinese Journal of Chemical Physics (in China), 2009, 22(5): 535-540
- 11 Khalid M, Ismail A F, Ratnam C T, *et al*. Effect of radiation dose on the properties of natural rubber nanocomposite [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(12): 1279-1285
- 12 WANG Leilei, TONG Yunpeng, ZHANG Liquan, *et al*. Comparison of ethylene-propylene diene terpolymer composites filled with natural and synthesized micas [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(6): 3184-3192
- 13 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 纳米二氧化硅填充辐射硫化三元乙丙橡胶[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(12): 1385-1388
GAO Xiaoling, Huang Wei, Chen Xiaojun, *et al*. Radiation-vulcanized EPDM filled with nano-SiO₂ [J]. Chemical Research and Application, 2006, 18(12): 1385-1388
- 14 Ehsani M, Borsi H, Gockenbach E, *et al*. An investigation of dynamic mechanical, thermal, and electrical properties of housing materials for outdoor polymer insulators [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(11): 2495-2503
- 15 Bhadane P A, Champagne M F, Huneault M A, *et al*. Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension [J]. Polymer, 2006, 47(8): 2760-2771
- 16 Tillier D L, Meuldijk J, Hohne G, *et al*. About morphology in ethylene-propylene (-diene) copolymers-based latexes [J]. Polymer, 2005, 46(18): 7094-7108
- 17 Ahmed I A, Mohammed S G. Effect of different types of carbon black on the mechanical and acoustic properties of ethylene-propylene-diene rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(3): 1502-1508
- 18 Chaudhari C V, Dubey K A, Bhardwaj Y K, *et al*. Radiation grafting of acrylonitrile on ethylene-propylene diene terpolymer rubber: Optimization of grafting parameters and oil resistance properties [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, 278(1): 47-53
- 19 Majumder P S, Bhowmick A K. Friction behaviour of electron beam modified ethylene propylene diene monomer rubber surface [J]. Wear, 1998, 221(1): 15-23
- 20 Majumder P S, Bhowmick A K. Structure property relationship of electron beam modified EPDM rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(2): 323-

- 337
- 21 Planes E, Chazeau L, Vigier G. Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by γ -irradiation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(6): 1029-1038
- 22 许云书, Youssef H A. 丁苯橡胶辐射硫化和硫黄硫化的硫化胶性能比较[J]. *橡胶工业*, 1996, **13**(2): 95-98
XU Yunshu, Youssef H A. Performance comparison between irradiation vulcanizate and sulfur vulcanizate of styrene butadiene rubber [J]. *Rubber Industry*, 1996, **13**(2): 95-98
- 23 朱春旭. 无卤阻燃三元乙丙橡胶的研究[D]. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2006. 40-42
ZHU Chunxu. Study on halogen free flame retardant EPDM [D]. Master's degree thesis of Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2006. 40-42

Effect of radiation vulcanization on the mechanical properties of ethylene propylene dine terpolymer rubber

HU Guowen¹ LIU Bi¹ DU Jifu¹ GAO Tao¹ ZHAI Maolin²

¹ (College of Nuclea Technology, Chemistry and Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

² (Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT Using trimethylopropane trimethylacrylate (TMPTMA) as crosslinking sensitizer, ethylene propylene dine terpolymer rubber (EPDM) was vulcanized by ^{60}Co irradiation method. It has been found that the gel fraction of EPDM increases with the TMPTMA dosage and the appropriate dosage is 8% in weight percentage to EPDM. Tensile strength increases with the absorbed dose until 120 kGy. And the adopted absorbed dose is about 80 kGy. At the same time, the properties of aging resistance and thermal stability of radiation vulcanizate are improved compared with chemical vulcanizate. TG results show that the thermal decomposition temperature of radiation vulcanizate (480°C-530°C) is higher than that of chemical vulcanizate (430°C-480°C). These experimental results indicate that the properties of aging resistance and thermal stability of radiation vulcanizate are better than those of chemical vulcanizate.

KEYWORDS Ethylene propylene dine terpolymer rubber (EPDM), Radiation vulcanization, Mechanical property, Aging resistance

CLC TQ333.4, O644.2