

# $\gamma$ 辐照羧基丁苯胶乳的研究

彭 静<sup>1</sup> 张晓红<sup>2</sup> 乔金梁<sup>2</sup> 魏根拴<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所 北京 100871)

(<sup>2</sup>中国石化股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

**摘要** 研究了以丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)为交联敏化剂, $\gamma$ 辐照对羧基丁苯胶乳(CS-BRL)的交联行为,粒径大小、分布以及化学结构和热性能的影响,并推测了CSBRL辐射硫化的反应机理。结果表明,剂量率对CSBRL的交联行为影响不大;随着吸收剂量增大,交联密度急剧增大,体积溶胀度迅速减小,交联点间平均分子量减小。交联密度还随着敏化剂用量增加而增大。动态光散射仪的测试表明,吸收剂量 $<25\text{kGy}$ 时,胶乳的流体力学半径与辐照前相比变化不大,当吸收剂量增大到 $102\text{kGy}$ 时,流体力学半径与辐照前相比稍有增加。显微傅立叶红外光谱证实CS-BRL不仅被辐射交联,还接枝上了丙烯酸酯。DSC分析表明,未加敏化剂的CSBRL玻璃化温度随剂量增加变化不大,而加入3%敏化剂的CSBRL的DSC曲线变化很大。

**关键词**  $\gamma$ 辐照, 羧基丁苯橡胶乳液, 交联, 结构

**中图分类号** TL1, TQ33, O644.2

羧基丁苯胶乳(CSBRL)由于具有优良的干胶机械强度和良好的物理分散性能<sup>[1,2]</sup>,以及较强的粘结能力而被广泛地应用在造纸、地毯、印刷和建筑等行业。为了开发羧基丁苯胶乳在塑料改性中的应用,本工作利用 $\gamma$ 辐照的方法成功地将其制成全硫化的超细粉末橡胶,并将其应用到尼龙6的改性中,取得了比普通块状橡胶增韧尼龙6更好的增韧效果,已在国内外申请了多项发明专利。由于在聚合物的高能辐射过程中主要存在以下两种效应:交联和裂解。这两个过程往往是同时存在的,但有主次之分。因此,聚合物大致可被分为交联型和裂解型两种<sup>[3]</sup>。对于乙烯基类单体形成的高聚物如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等,辐射效应以交联为主。绝大多数的合成橡胶如丁苯橡胶<sup>[4]</sup>(SBR)、顺丁橡胶(BR)和乙丙橡胶(EPR)<sup>[5]</sup>等属于交联型高聚物。由于CSBRL是以丁二烯、苯乙烯及少量羧酸(如丙烯酸或甲基丙烯酸等)为单体,经乳液聚合得到的,所以结构与SBR类似,也应属于辐射交联型聚合物。为了在较低的剂量下得到较高的辐射交联度,许多研究发现加入单官能团丙烯酸酯<sup>[6]</sup>和多官能团单体<sup>[7]</sup>对胶乳辐射硫化有很好的促进作用。有关CSBRL辐射硫化的研究还未见报道。本工作研究了以单官能团单体丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)为交联敏化剂, $\gamma$ 辐照对羧基丁苯胶乳的交联行为,粒径大小、分布以及化学结构和热性能的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 主要原料和试剂

1.1.1 羧基丁苯胶乳 牌号为XSBR-541,苯乙烯含量为52%,羧酸加入量为5%,乳液固含量为50%,北京燕山石化公司产品。丙烯酸-2-乙基己酯,甲苯:分析纯,市售。

国家重点基础研究专题经费(G1999064800)资助

第一作者:彭静,女,1973年出生,2000年毕业于大连理工大学,高分子材料专业,博士

通讯联系人:魏根拴

收稿日期:初稿 2001-10-11, 修回 2001-12-26

1.2 胶乳的  $\gamma$  辐照

称取一定量的胶乳,加入不同比例的交联敏化剂。电动搅拌 1h,静置一段时间后进行  $\gamma$  射线辐照,辐照剂量范围为 0—100kGy。辐照源为  $^{60}\text{Co}$ ,辐照剂量率通过 Fricke 剂量计来标定。

1.3 溶胀度的测定和交联密度的计算

将未辐照和辐照后的胶乳在室温下自然干燥成胶膜。取 0.2g 左右的胶膜浸于一定量的甲苯中,室温下溶胀一定时间,达到溶胀平衡后,取出凝胶,立即用滤纸吸干凝胶表面的溶剂,准确称量溶胀后的质量,再将其放于 60℃烘箱中干燥至恒重,测其质量。利用下式计算凝胶的体积溶胀度  $Q_v$

$$Q_v = (W_2 - W_1) / W_1 (\rho_r / \rho_s)$$

式中,  $W_2$  为溶胀后凝胶质量,  $W_1$  为溶胀前凝胶质量,  $\rho_r$ ,  $\rho_s$  分别为橡胶和溶剂的密度,本文中橡胶密度为 1.05g/cm<sup>3</sup>,甲苯密度取为 0.870g/cm<sup>3</sup>。按照下式计算交联密度<sup>[8]</sup>

$$\begin{aligned} \varphi_r &= 1 / (Q_v + 1) \\ M_c &= -\rho_r V_1 (\varphi_r^{1/3} - \varphi_r / 2) / \{ \ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + \mu \varphi_r^2 \} \\ V_e &= \rho_r N / M_c \end{aligned}$$

式中,  $\varphi_r$  为溶胀凝胶中聚合物的体积分数,  $M_c$  为橡胶中交联点间的平均分子量,  $V_1$  为溶剂的摩尔体积(查得甲苯的摩尔体积为 105.9cm<sup>3</sup>/mol<sup>[9]</sup>),  $\mu$  为溶剂与橡胶的相互作用参数(本文  $\mu = 0.27^{[10]}$ ),  $V_e$  为橡胶的交联密度,  $N$  为阿佛加德罗常数。

1.4 测试与表征

1.4.1 胶乳粒径大小和分布的测定 在北京大学化学与分子工程学院自制的动态激光光散射仪上测定胶乳粒径大小和分布变化。散射光波长为 514.5nm,测试温度为 25℃,散射角为 90°。

1.4.2 FTIR 测定 将未辐照的 CSBRL 经无水 CaCl<sub>2</sub> 沉降成颗粒,辐照后的 CSBRL 经干燥后成粉末橡胶,再用丙酮萃取 24h,除去均聚物。采用 Nicolet IR750 型傅立叶显微红外仪测试辐照前后 CSBR 橡胶的化学结构,扫描次数为 280 次,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>。

1.4.3 DSC 测定 所用仪器为 Du Pont 1090B,升温速率为 10℃/min,测量范围为 -100℃—100℃,采用 N<sub>2</sub> 保护。

2 结果和讨论

2.1  $\gamma$  辐照条件对胶乳交联行为的影响

恒定交联敏化剂的用量,将 CSBRL 以不同剂量率辐照 25kGy,考察吸收剂量率对其体积溶胀度的影响(见图 1)。结果发现,在吸收剂量率为 1.0kGy/h—12kGy/h 范围内,CSBRL 膜在甲苯中的体积溶胀度为 5.26—5.65,相对误差 < 4%,说明,在所研究的吸收剂量率范围内,

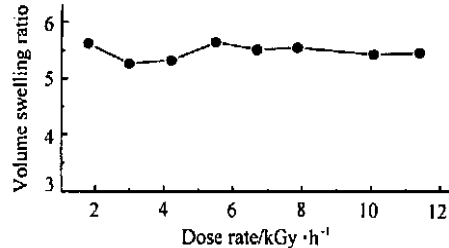


Fig.1 Relationship between the dose rate and volume swelling ratio of

剂量率对 CSBRL 的交联性能影响不大。因此,本实验主要研究吸收剂量对交联行为的影响,剂量率为 3kGy/h。

对不同吸收剂量下 CSBR 胶膜进行溶胀度的测定,并根据 Flory 方程计算出了不同吸收剂量下胶膜的交联点间平均分子量和交联密度。图 2 和图 3 就是 CSBR 胶乳辐照后的体积溶胀度,交联点间平均分子量 ( $M_c$ ) 和交联密度与吸收剂量的关系。由图 2 和图 3 可知,当

未加敏化剂和加入敏化剂(2-EHA)的含量为 3% 时,随着吸收剂量增大,CSBRL 的体积溶胀度迅速减小,交联点间平均分子量也减小而交联密度增大;当敏化剂含量增加到 6% 时,交联密度随剂量增加而迅速增大,在 72kGy 左右达到平衡。我们知道,到目前为止,多数学者认为辐射交联是一种自由基反应的机理<sup>[11]</sup>。因此,吸收剂量增加,聚合物产生的自由基增多,交联的几率增大,交联密度提高,导致交联点间的分子量降低。

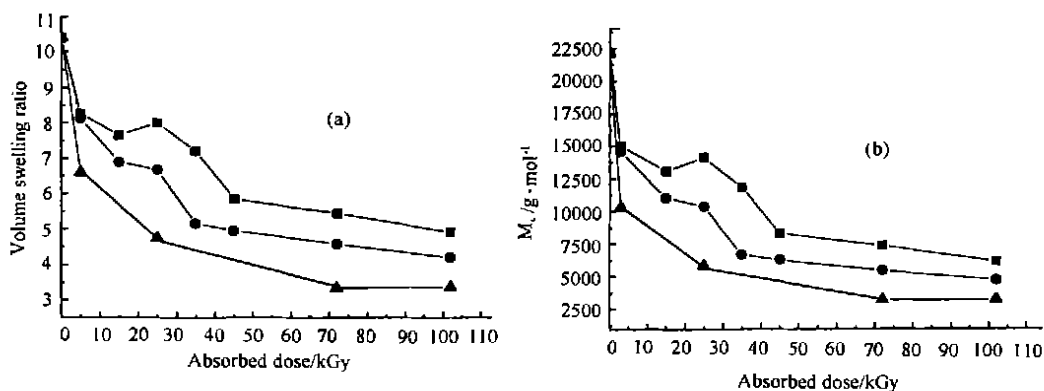


Fig.2 Relationship between the absorbed dose and volume swelling ratio (a) and  $M_c$ (b) of CSBR latices (3kGy/h)

■. 0% 2-EHA, ●. 3% 2-EHA, ▲. 6% 2-EHA

丙烯酸酯用量对 CSBRL 交联密度的影响见表 1。由表 1 可知,随着敏化剂用量增加,交联密度增大,体积溶胀度下降,交联点间的平均分子量  $M_c$  减小。以上结果说明,2-EHA 可以有效地促进 CSBRL 的辐射交联。

## 2.2 $\gamma$ 辐照对胶乳粒径大小及其分布的影响

动态光散射是国际上 70 年代初新兴的方法,能快速而准确地测定溶液中大分子或胶体粒子的平动扩散系数,从而得知其大小或流体力学半径。对于多分散体系,多项式展开(累积距法即 cumulant 法)方法<sup>[12]</sup>和约束下的 Laplace 反演(CONTIN)方法<sup>[13]</sup>是常用的数据处理方法。其中,累积距法适用于分布不太宽的体系,即分布宽度  $\leq 0.25$ ,利用 CONTIN 方法可以得到线宽分布,对于宽分布的样品可以给出比累积距法更精确的结果。我们利用动态激光光散射仪研究了吸收剂量对 CSBRL 粒径大小和分布的影响(见表 2),发现含有 3% 2-EHA 的未辐照试样与未加敏化剂的未辐照试样相比,分布变宽,出现一个新峰,约占 3%,这可能是引入的敏化剂在乳液中形成的胶束,粒径约为 41nm。辐照后,当剂量  $< 25$  kGy 时,胶乳的流体力学半径与辐照前相比变化不大,在仪器的测量误差范围内,也有 1 个小峰,占胶粒总含量的 0.3%,粒径为 29nm;当吸收剂量增大到 102kGy 时,流体力学半径与辐照前相比稍有增加,也存在 1 个小峰,仍占胶粒总含量的 0.3%,粒径为

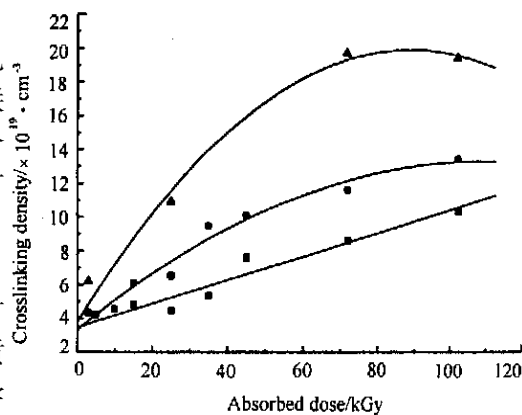


Fig.3 Effect of absorbed dose on the network density of CSBR latex film (3kGy/h)

■. 0% 2-EHA, ●. 3% 2-EHA, ▲. 6% 2-EHA

分布宽度  $\leq 0.25$ ,利用 CONTIN 方法可以得到线宽分布,对于宽分布的样品可以给出比累积距法更精确的结果。我们利用动态激光光散射仪研究了吸收剂量对 CSBRL 粒径大小和分布的影响(见表 2),发现含有 3% 2-EHA 的未辐照试样与未加敏化剂的未辐照试样相比,分布变宽,出现一个新峰,约占 3%,这可能是引入的敏化剂在乳液中形成的胶束,粒径约为 41nm。辐照后,当剂量  $< 25$  kGy 时,胶乳的流体力学半径与辐照前相比变化不大,在仪器的测量误差范围内,也有 1 个小峰,占胶粒总含量的 0.3%,粒径为 29nm;当吸收剂量增大到 102kGy 时,流体力学半径与辐照前相比稍有增加,也存在 1 个小峰,仍占胶粒总含量的 0.3%,粒径为

10nm。此外,粒子的动力学扩散系数也随吸收剂量增大而减小。以上结果说明在敏化剂存在下,γ辐照会使胶乳粒径增大,原因可能是加有敏化剂的强化交联与单纯的交联反应不同,它既有分子间成桥的交联反应,又有打开烯烃双键的接枝聚合反应,是一种复合反应。所以 CS-BRL 不仅被辐射交联,还接枝上了丙烯酸酯,使其粒径增大。同时衍射峰中次要胶束粒径的减小也说明 2-EHA 参与了胶乳的辐射化学反应,而且 0.3% 的小峰也可能是因为少量丙烯酸脂均聚物的存在而形成的胶乳粒子。另外,由于胶乳的交联程度增大,使得胶乳的粘度增加,动力学扩散系数减小。

Tab.1 Effect of 2-EHA content on the crosslinking density of CSBR latices (25kGy)

| Concentration of 2-EHA/% | $Q_v$ | $M_c/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\nu_e\times 10^{-19}/\text{cm}^{-3}$ |
|--------------------------|-------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 0                        | 8.52  | 15803.4                            | 3.99                                  |
| 1                        | 6.69  | 10426.8                            | 6.06                                  |
| 3                        | 6.41  | 9713.7                             | 6.51                                  |
| 5                        | 5.53  | 7551.1                             | 8.37                                  |
| 6                        | 4.73  | 5796.5                             | 10.9                                  |

Tab.2 Effect of absorbed dose on the hydrodynamic radius ( $R_h$ ) of CSBR latex (25℃, 3% 2-EHA)

| Dose<br>/kGy | Cumulant calculation |              |                                                          | CONTIN calculation |              |
|--------------|----------------------|--------------|----------------------------------------------------------|--------------------|--------------|
|              | $R_h/\text{nm}$      | Distribution | Diffusion coefficient/ $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | $R_h/\text{nm}$    | Percentage/% |
| Control      | 97.33                | 0.031        | 2.519                                                    | 97.2               | 60.52        |
| 0            | 98.4                 | 0.251        | 2.493                                                    | 109.2, 20.5        | 57.0, 3.4    |
| 25           | 102.26               | 0.0497       | 2.390                                                    | 104.1, 14.6        | 59.12, 0.3   |
| 102          | 109.47               | 0.0917       | 2.240                                                    | 115.2, 5.4         | 63.39, 0.3   |

2.3 FTIR 研究

图 4 为不同辐射条件下 CSBR 的显微红外谱图,其中图 4(b)是图 4(a)的局部放大。由图 4(b)可知,未辐照的 CSBRL 红外谱图中,羧酸特征峰(1720cm<sup>-1</sup>)较弱,这是由于未辐照的 CS-BR 橡胶是将胶乳经无水 CaCl<sub>2</sub> 沉降而成的,结构中的 -COOH 与 Ca<sup>2+</sup> 形成了羧酸盐,这可以从 1550cm<sup>-1</sup> 出现特征吸收峰得到证实<sup>[14]</sup>。未加敏化剂辐照的 CSBR 表面 -COOH 含量较高,

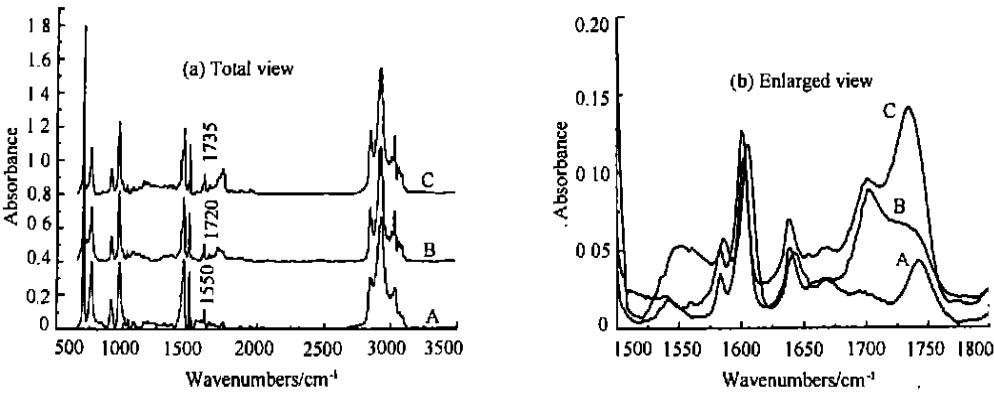


Fig.4 FTIR spectra of CSBR powder  
(a)· Unirradiated CSBR, (b)· Irradiated CSBR (25kGy), (c)· Irradiated CSBR (25kGy, 3% 2-EHA)

而加入敏化剂辐照的 CSBR 表面酯基含量较高。由图 4(a)可知,顺 1,4-丁二烯( $738\text{ cm}^{-1}$ )与反-1,4-丁二烯( $967\text{ cm}^{-1}$ )的峰强度变化不大,稍有减小,说明对二烯烃含量影响不大, $2920\text{ cm}^{-1}$ 处的一 $\text{CH}_2$ 特征峰,未加敏化剂辐照前后变化也不大,而在加有敏化剂强化交联情况下比未辐照样品稍有增强,分析原因可能是接枝上丙烯酸酯后,接枝物中的烷烃链较长使其含量增多。总之,对比辐照前后以及加有敏化剂辐照的 CSBR 显微红外可知,羧基和酯基增多,双键稍有减少,说明加有敏化剂辐照的 CSBR 不仅发生了辐射交联,还有接枝反应。

2.4 DSC 分析

对不同吸收剂量下的 CSBR 进行 DSC 测试,结果列于表 3。由表 3 可知,在未加敏化剂条件下,在吸收剂量低于  $25\text{ kGy}$  时,橡胶的玻璃化转变温度( $T_g$ )变化不大。而加入了 3% 2-EHA 的 CSBR 的 DSC 曲线上出现两个玻璃化温度,从手册上查得 2-EHA 的均聚物玻璃化温度为 $-50^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>,但试验中并没有观察到这个峰,说明均聚物非常少。另外,接枝物的  $T_g$  理论上应在 $-50\text{--}-15^\circ\text{C}$ 之间,但 DSC 谱图(图省略)上也没有出现,至于为什么在  $40^\circ\text{C}$  左右出现玻璃化转变还需其他测试手段进一步认证,这里只能推测低温  $T_g$  是橡胶主链的,而高温可能属于 2-EHA 与橡胶主链的共聚物。

Tab.3 Effect of absorbed dose on the  $T_g$  o CSBR

| 0%                |                      | 3% 2-EHA          |                      |
|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| Absorbed dose/kGy | $T_g/^\circ\text{C}$ | Absorbed dose/kGy | $T_g/^\circ\text{C}$ |
| Control           | -13.31               | Control           | -17.56               |
| 5                 | -13.87               | 3                 | -15.07, 37.39        |
| 10                | -12.60               | 25                | -25.56, 42.58        |
| 20                | -12.14               | 72                | -19.16, 26.49        |

由以上结果可以推测出 CSBR 辐射硫化过程的示意图(见图 5)。

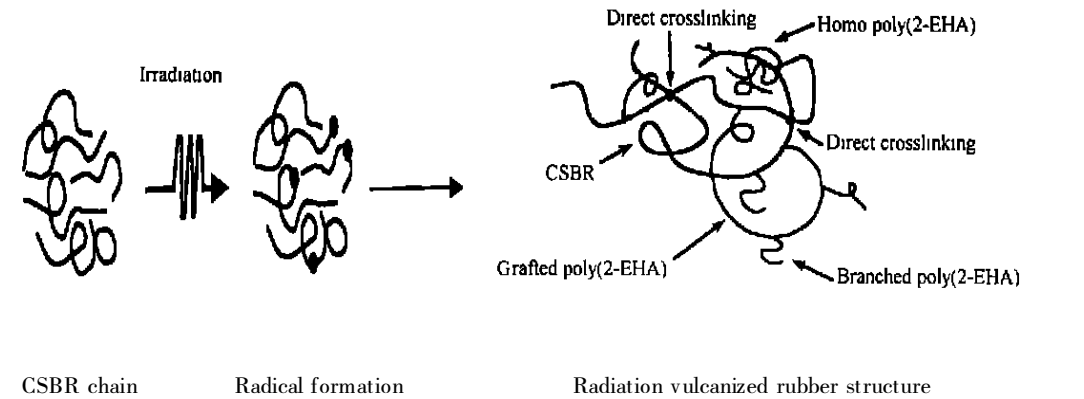


Fig.5 Schematic diagram of vulcanization mechanism of CSBR latex under gamma irradiation

3 结论

利用  $\gamma$  射线对 CSBR 进行辐照处理,对其交联行为的研究结果表明,剂量率对其交联行为影响不大,而交联点间平均分子量随剂量增加而减小,交联密度随剂量增加而增大。敏化剂

用量的影响与剂量的影响类似。说明 CSBR 是可交联聚合物,加入 2-EHA 可以促进辐射交联。吸收剂量在 25kGy 以内,CSBRL 的粒径变化很小,继续增大剂量会使粒径稍有增大。与辐照前 CSBR 的化学结构相比,未加敏化剂辐照的 CSBR 结构中羧基含量增加,双键含量稍有降低,而加入敏化剂辐照的 CSBR 化学结构中不仅羧基含量增加,酯基含量也增大,双键含量略有减少。结果表明,加入敏化剂后在辐照过程中发生了交联与接枝反应,DSC 曲线上也出现了新的玻璃化温度,进一步证实这一点,而未加敏化剂辐照后 CSBR 的玻璃化温度随剂量增加变化不大。

## 参 考 文 献

- 1 Eilbeck G E, Urig E R. Rubber World, 1963, **48**:37—41
- 2 Mwroi S. J Appl Polym Sci, 1966, **10**:713—729
- 3 张志成,葛学武,张曼维. 高分子辐射化学,合肥:中国科学技术大学出版社,2000,106—109  
ZHANG Z C, GE X W, ZHANG M W. Radiat Chem Polym. Hefei China Univ Sci and Technol Publ House, 2000, 106—109
- 4 李朝顺,李淑凤,郭振涛等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(1):12—15  
LI C S, LI S F, GUO Z T *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(1):12—15
- 5 许云书,毛欣根,郭高品等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, **12**(3):155—159  
XU Y S, MAO X G, GUO G P *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1994, **12**(3):155—159
- 6 Hill D J T, O' Donnell J H, Perera M C S *et al.* J Appl Polym Sci, 1995, **57**: 1155—1171
- 7 Jayasuria M M, Makuuchi K, Yoshii F. J European Polymer, 2001, **37**:93—98
- 8 Flory P J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, N Y: Cornell University Press, 1953, 463—576
- 9 Sobhy M S, Mahdy M M M, El-fayoumi M A K *et al.* Polymer Testing, 1997, **16**:349—362
- 10 Barton, Allan F M. CRC Handbook of Polymer—Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press Inc, 1990, 353—354
- 11 吴季兰,戚生初. 辐射化学,北京:原子能出版社,1993,261—263  
WU J L, QI S C. Radiat Chem. Beijing Atomic Energy Publishing House, 1993, 261—263
- 12 Koppel D E, J Chem Phys, 1972, **57**:4814—4820
- 13 Provencher S W, Comput Phys Commun, 1982, (27): 213—227
- 14 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定,北京:北京大学出版社,1992,145—146  
TANG H T. The Identification on the Spectrum of Organic Compound. Beijing: Peking University Publishing House, 1992, 146
- 15 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, Third Edition. NY: Wiley—Interscience Publication, 1989, VI/216—VI/219

## $\gamma$ IRRADIATION OF CARBOXYLATED STYRENE-BUTADIENE RUBBER LATEX

PENG Jing<sup>1</sup> ZHANG Xiaohong<sup>2</sup> QIAO Jinliang<sup>2</sup> WEI Genshuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(*Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

<sup>2</sup>(*SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013*)

**ABSTRACT** The crosslinking behavior of carboxylated styrene-butadiene rubber latex (CSBRL) by using gamma radiation with 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA) as crosslinking sensitizer has been studied in detail. In addition, the variation of the particle size and distribution of latex, chemical structure and thermal property of CSBRL with absorbed dose have been discussed. Also the radiation vulcanization mechanism of CSBRL has been suggested. The experiments showed that, the dose rate has small effect on the cross-link behavior of CSBRL, and the swelling ratio decreased rapidly with the increase of absorbed dose. Increasing the dose, the average molecular weight per crosslinked units (Mc) decreased and crosslinking density increased. When the dose is below 25kGy, no significant changes in the particle size and distribution of latex were observed. The micro-FTIR analysis and DSC curves confirmed the existence of grafting reaction accompanying the crosslinking reaction during the gamma irradiation with 2-EHA as sensitizer.

**KEYWORDS**  $\gamma$  rays irradiation, Carboxylated styrene-butadiene rubber latex, Crosslinking behavior, Chemical structure

**CLC** TL1, TQ33, O644.2