

氯磺化聚乙烯/SBR 共混物的研究

杨金平 杜江山 李 玮 潘炯奎 张志俊

(青岛化工学院 266042)

摘要 用机械共混法制备了具有互穿聚合物网络(IPN)结构的氯磺化聚乙烯(CSM)/SBR 共混物。研究了共混组分、混炼温度和混炼时间对共混物力学性能的影响。结果表明,当 CSM/SBR 的共混比为 20/80 时,共混物的扯断伸长率达到最佳值,共混比为 80/20 时拉伸强度达到最大值;共混条件以 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 为宜。橡胶通过简单的机械共混,经分别交联后可形成较理想的非典型 IPN 复合材料。

关键词 互穿聚合物网络,氯磺化聚乙烯,SBR,共混,机械共混法

氯磺化聚乙烯(CSM)自从 1952 年由美国杜邦公司率先实现了工业化生产以来,到目前为止,全世界已经具有了较大的生产规模^[1]。CSM 具有许多优异的性能,可广泛应用于许多橡胶制品之中,但是由于其硫化胶压缩永久变形较大,因而在一定程度上影响了它在生产中的应用。

本研究采用 CSM 与 SBR 共混形成互穿聚合物网络(IPN)来达到降低硫化胶压缩永久变形的目的。对于 IPN 体系而言,前人已进行了很多有意义的探索和研究工作,并合成出了一批有价值的新型复合材料,而共混法制备 IPN 结构复合弹性体的研究仅有较少报道。对于 IPN 的制备,一般都是采用传统的 IPN 合成方法,如分步互穿聚合物网络(SIPN)、同步互穿聚合物网络(SIN)和胶乳法互穿聚合物网络(LIPN)^[2]。

本研究在前人工作的基础上,结合橡胶制品生产厂的实际情况,采用直接机械共混法交联制备了具有 IPN 结构的 CSM/SBR 共混物。

1 实验

1.1 主要原材料

CSM,采用固相氯化法自制;SBR,牌号 JSR1500,日本合成橡胶公司(JSR)产品;高密度聚乙烯,牌号 GF7750,辽阳石油化学纤维厂产品;氯气,青岛化工厂产品。

1.2 试验设备

SK-160 型双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;6LB-D 型平板硫化机,青岛化工学院机械厂产品;T-10 型电子拉力试验机,美国孟山都产品;Brabender 流变仪,德国美最时公司产品。

1.3 试样制备

共混物的制备过程如图 1 所示。

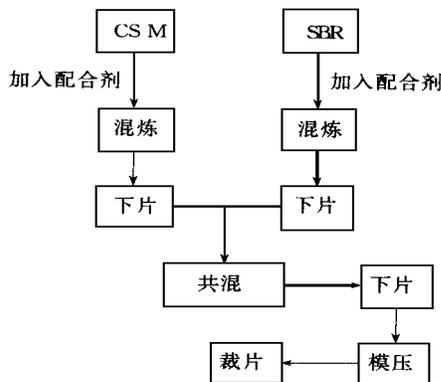


图 1 共混物制备工艺流程

1.4 分析与测试

采用绍尼盖尔燃烧法测定 CSM 中氯和硫的质量分数。测定结果,氯的质量分数为 0.325,硫的质量分数为 0.0108。

将混炼好的 CSM 和 SBR 胶片放入 Brabender 流变仪的混炼室中,设定转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,计算机记录转矩、温度与时间的关系曲线及数值。

力学性能均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 CSM/SBR 共混物的硫化体系

CSM 的交联机理与 NR 和 SBR 等不饱和橡

作者简介 杨金平,男,35岁。高分子材料专业硕士,工程师。主要从事高分子材料改性方面的研究。已发表论文 20 余篇。

胶不同^[3], 影响其交联反应的主要因素是聚合物中的亚磺酰基的反应性。CSM 常用的交联剂是金属氧化物, 另外, 多元醇、多元胺、环氧树脂、硫黄以及过氧化物等对它也有一定的交联作用。

选择了几种较典型的硫化体系(如表 1 所示)对 CSM 和 SBR 分别进行了试验。

表 1 CSM 和 SBR 硫化体系配方 份

组 分	1	2	3	4
CSM	100	100	0	0
SBR	0	0	100	100
氧化铅	40	0	0	40
氧化镁	0	2.0	2.0	0
环氧树脂	0	15.0	15.0	0
氧化锌	0	3.0	0.5	0.5
促进剂 DM	0.5	1.0	0	0
促进剂 TMTD	1.5	2.0	1.0	1.5

表 1 中几种配方的硫化曲线如图 2 所示。

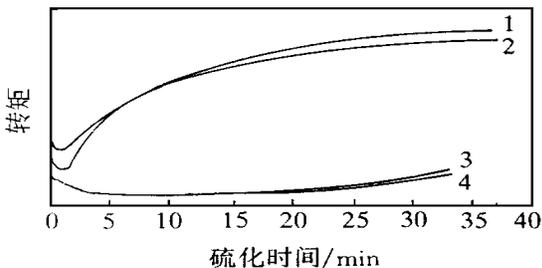


图 2 CSM 和 SBR 的硫化曲线(160 °C)

图中 1~4 与表 1 中的胶料编号相同

由图 2 可见, 金属氧化物(氧化铅)与环氧树脂均无法使 SBR 交联。

据文献^[4]报道, 有机过氧化物(如 DCP)对 CSM 的交联效率极高, 因此本研究采用以下两组交联体系作为 IPN 两种组分各自独立交联体系:

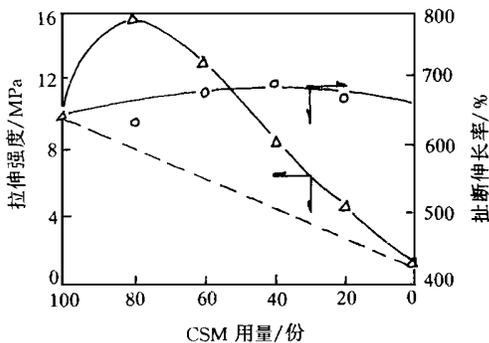
交联体系 A: CSM 用氧化铅硫化, SBR 用交联剂 DCP 硫化;

交联体系 B: CSM 用环氧树脂硫化, SBR 用交联剂 DCP 硫化;

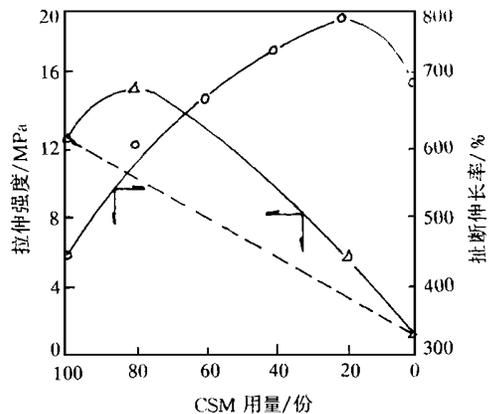
2.2 CSM/SBR 共混物的性能

分别以交联体系 A 和 B 制备了 CSM/SBR 共混物, 考察了 CSM/SBR 的共混比对共混物物理性能的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3(a)可见, 交联体系 A 硫化的共混物的拉伸强度明显大于单独两种橡胶拉伸强度的加权加和值, 即存在物理性能上的协同效应。



(a) 交联体系 A



(b) 交联体系 B

图 3 共混比对共混物物理性能的影响

根据热力学原理, 两种物质完全单分子分散时, 它们的混合自由能 ΔG 的变化应小于或等于零。对于两种大分子而言, 一般情况下, 由于 $T \cdot \Delta S_m$ 倾向于比 ΔH_m 小, 即 ΔG 大于零, 因此高分子材料共混容易产生相分离。体系的热力学相容性主要取决于 ΔH_m , 但是 CSM 和 SBR 的溶解度参数相差极大, 两组分的相容性不好。

从上面结果可知, 共混物两组分间并不存在共硫化交联键, 因此共混物力学性能的改善可以认为是 IPN 的作用。Sperling L H 认为^[5], 具有两种交联键的聚合物倾向于形成两个连续相, 即 CSM/SBR 共混物中存在 CSM 和 SBR 两个独立的连续相, 它们相互穿插、渗透, 分子链相互缠绕, 限制了两组分的相分离, 产生了“强迫互容”效应, 形成了 IPN 结构。本研究中 CSM/SBR 共混物中形成的网络结构主要就是两个独立连续相的互穿。

在 IPN 中, 相与相之间的约束是通过分子链的机械缠结来实现的, 这部分分子链称为缠

结链。在共混物不受外力作用时,缠结链呈自然松弛状态。当共混物受到拉伸时,两个独立的连续相均处于受力状态,并且它们的分离相区之间的界面上也存在着应力,这时材料的耐破坏性在很大程度上取决于相界面承受应力的能力大小^[9]。由于大分子缠结链承受应力时的伸张和可滑移性以及缠结链之间的物理交联作用,应力会沿着缠结链传导并分散到各个相区中去,从而使相界面所承受的应力得以降低,避免了应力集中导致材料的破坏,表现为共混物拉伸强度的提高,即在力学性能上产生了协同效应。

2.3 加工条件对 IPN 性能的影响

在制备时,共混程度如何直接关系到共混物的物理性能。当共混程度较好时,各组分的分散性好,相区尺寸小,体系的界面总面积增大,界面间作用力增大,拉伸强度和扯断伸长率均得到提高。共混温度和共混时间对共混物性能的影响分别如图4和5所示。

由图4可见,共混物的拉伸强度和扯断伸长率随共混温度的升高而单调增大。其原因除界面作用增强外,交联程度有可能也随温度的提高而提高。扯断伸长率在70℃时出现一峰值,尔后呈现下降趋势。

由图5可见,随共混时间延长,共混物拉伸强度和扯断伸长率增大,并在10min左右出现

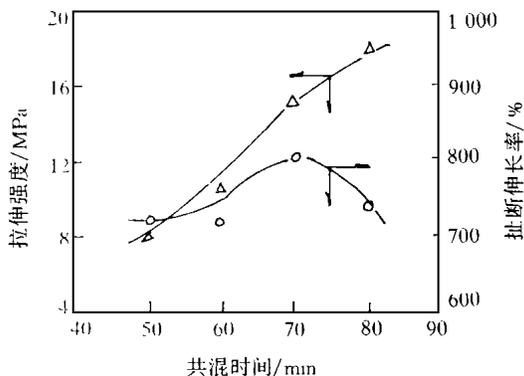


图4 共混温度对共混物力学性能的影响

CSM/SBR 共混比为 80/20, 采用交联体系 B,

共混时间 15 min

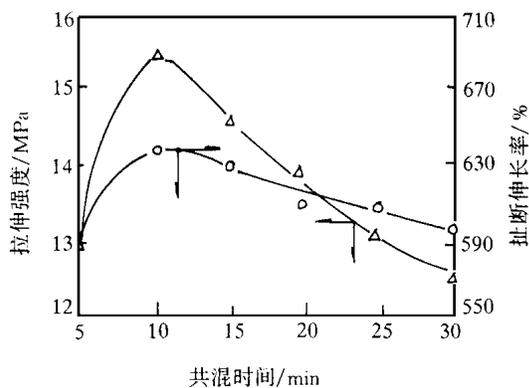


图5 共混时间对共混物力学性能的影响

CSM/SBR 共混比为 80/20, 采用交联体系 B,

共混温度 40 °C

峰值。

3 结论

(1)采用直接机械共混法,通过两组分独立交联,可以制得具有较为理想 IPN 结构的 CSM/SBR 共混物。

(2)具有 IPN 结构的共混物,其相区的变形能力比同样组分比的简单共混结构的共混物强,从而可以降低 CSM 的扯断永久变形,提高拉伸强度。

(3)CSM 和 SBR 两组分共混时,共混温度 70 °C,共混时间 10 min 为宜。

参考文献

- Young W L, Blanchard R R. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating network. *Encyclopedia. Polym. Sci. Eng.*, 1986(6):520
- 李玉玮,张宝库,张丽梅,等. 羧基、聚氨酯/环氧树脂互穿聚合物的性质. *塑料工业*, 1984(1): 40
- 顿佐夫 A A, 洛佐维克 Г Я, 诺维茨卡亚 C П. 氯化聚合物. 佚名译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 161
- 吴合融. 高分子物理学. 上海: 华东化工学院出版社, 1987. 65
- Sperling L.H. 互穿聚合物网络和有关材料. 北京: 科学出版社, 1987. 14
- 吴培熙,张留城. 聚合物改性原理及工艺. 北京: 化学工业出版社, 1984. 17

收稿日期 1998-12-20

Study on CSM/SBR Blend

Yang Jinping, Du Jiangshan, Li Wei, Pan Jiongxi and Zhang Zhijun

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The chlorosulfonated polyethylene(CSM)/SBR blend with interpenetrating network(IPN) was prepared with the mechanical blending method. The influence of the blending ratio, temperature and time on the physical properties of blend was investigated. The results showed that the maximum elongation at break of blend was obtained with the CSM/SBR blending ratio of 20/80; the maximum tensile strength was obtained with the CSM/SBR blending ratio of 80/20; and the suitable blending condition was 70 °C × 10 min. A non-typical IPN type composite was obtained by simple mechanical blending and respective crosslinking of two components.

Keywords IPN, CSM, SBR, blend, mechanical blending

国外简讯 10 则

△日本 Fukoku 公司在韩国的子公司 Fukoku 韩国公司与美国辛普森国际韩国公司合并为一家新公司。新公司名仍为 Fukoku 韩国公司, 生产汽车用橡胶与金属结合防震制品。

ERJ, 180[10], 2(1998)

△杜邦-道弹性体公司计划在荷兰建立另一世界级 EPDM 厂。该厂年产能力为 9 万 t Nordel IP EPDM, 1998 年年末动工, 预计 2001 年下半年投产。

RW, , 218[6], 6(1998)

△世界 PU 需求量持续上涨, 平均年消耗量增长 4%, 1998 年欧洲、美洲消耗量约占全球总消耗量的 35%。

RW, 219[1], 21(1998)

△美国 Federal-Mogul 公司已同中国青岛奥迪斯活塞联合公司组建 Federal-Mogul 青岛活塞公司, 投资额为 1 300 万美元, 美方拥有 61.5% 的股份。新公司将生产优质汽车用活塞。

RW, 218[6], 13(1998)

△美国康涅狄格州半德尔斯伯里 1998 年 11 月 13 日消息: 为了提高该公司 NBR 产品在全球的竞争力, 尤尼罗伊尔化学股份有限公司正着手与一家墨西哥的伙伴公司合资, 在墨西哥建立一个现代化的工厂, 该厂具有世界上最大的 NBR 生产能力。Paracril 的全球业务总监——Jeffrey Lines 称: 工厂将于 1999 年年底开始分阶段投产, 年生产 Paracril 牌 NBR 4 万 t。工

厂位于墨西哥阿尔塔米拉和坦皮科之间。

(董屹摘译自因特网 涂学忠校)

△道欧洲公司将兼并壳牌化工公司的 SBR 和 BR 生产厂, 使道成为欧洲通用合成橡胶领域更强有力的竞争者。这两家工厂分别是在荷兰年产 8.5 万 t E-SBR 的工厂和在法国年产 4.5 万 t BR 的工厂。

RPN, 1998-09-21, P4

△德国萨公司计划投资 1 300 万美元将其俄亥俄州贝尔普里炭黑厂的生产能力进一步提高。为扩产, 该厂再雇佣 8~10 名工人。

RPN, 1998-09-21, P6

△沥青橡胶铺路材料在美国 6 个州通过应用试验, 证明这项材料的技术是切实可行的, 普通铺路沥青每吨价格为 140 美元, 而沥青橡胶每吨价格为 270 美元。这种材料适用于交通繁忙和常常经受高、低温极端温度因而使公路极易遭到破坏的地区。

RPN, 1998-09-21, P8

△洛德公司生产了一种汽车门窗密封胶条的涂层, 使用该涂层可提高与 EPDM 的粘合力, 使门窗更易滑动, 提高密封条耐候、耐磨性能及适用范围。

RPN, 1998-09-21, P24

△由于需求超过预期水平, 1998 年欧洲和其它地区 EPDM 价格上扬并出现了供货短缺。

RPN, 1998-09-21, P57