

热可逆共价交联氯化聚乙烯的制备和性能*

董永强 夏宇正 陈晓农 石淑先 王淑华 焦书科**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以双环戊二烯二羧酸钾[DCPD(COOK)₂]为交联剂,通过共混反应法制得了共价交联的氯化聚乙烯(CPE)热塑性弹性体(TPE),研究了共混反应条件(温度、时间及交联剂用量等)对TPE物性的影响.反应溶解性和IR测定数据证明,DCPD(COOK)₂与CPE分子链上的活性氯反应形成共价酯键而交联;物性测定数据表明,交联CPE的主要力学性能接近CPE常规硫化胶,不同的是该交联聚合物具备可塑性,经反复加工三次后,其力学性能还略有提高.

关键词 双环戊二烯二羧酸盐交联剂,共混交联反应,CPE热塑性弹性体

含氯量为30%~40%的氯化聚乙烯(CPE)是无定形弹性体,由于其分子主链为饱和结构,侧基为极性氯原子,因而赋予CPE以优异的耐(天候、臭氧、热)老化特性、难燃性、耐油性、耐蚀性和电绝缘性^[1].当用以制作耐油、耐老化、耐蚀制品(如胶管、胶辊、设备衬里或电缆)时,为提高其强度、弹性、耐热性、降低永久变形,通常加入硫化剂使CPE硫化,常用的硫化体系有:有机过氧化物、硫磺/超促进剂、胺类、硫脲类、噻二唑衍生物和三硫基三聚异氰酸等^[2].这些硫化体系虽可制得综合物性较好的CPE硫化胶,但是一则所用硫化体系复杂,有的产生异味或有毒物,且混炼硫化工序多、能耗高、产效低;二则不论用哪种体系硫化,均形成热不可逆的—C—S—或—S—S—共价键,导致边角料不可回收再用,且不能像塑料那样,加工成型一次完成.为了制得既具硫化胶物性,又可热塑加工的CPE热塑性弹性体(CPE-TPE),我们在研究热可逆共价交联反应的基础上^[3],采用自制的共价交联剂[DCPD(COOK)₂]以溶液反应法实现了CPE的共价交联,并确定了交联键的共价特性和交联CPE的热可逆转化行为^[4].鉴于共混反应法简单易行,更具实用性,且更适于胶管、电缆等制品加工成型一次完成的要求,本文采用共混反应法、在CPE常规配合体系中仅以少量共价交联剂代替复杂的硫化剂-促进剂,经混炼、热压成型,制得了力学性能接近常规硫化胶、且可反复加

工的热可逆共价交联的CPE-TPE.

1 实验部分

1.1 原料、仪器及规格

氯化聚乙烯(CPE),135A:氯含量 $wt\% = 35\%$,残留结晶度0~5,白色粉状,粒度 $\geq 75\ \mu m$,山东维坊亚星集团公司产;双环戊二烯二羧酸钾(DCPD(COOK)₂)自制,白色固体,纯度 $> 99\%$,解二聚温度 $T_d \geq 155\ ^\circ C$,分解温度 $T_{dc} > 275\ ^\circ C$;四丁基溴化铵(TBAB),分析纯,北京大兴兴福精细化学研究所产;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(防老剂264),工业纯,北京助剂总厂;己二酸(AA),化学纯,北京化工厂;二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;超耐磨炉黑(SAF),工业纯,天津海豚炭黑有限公司;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),工业纯,北京化工三厂;氧化镁(MgO),分析纯,天津市汉沽区海中化工厂;二盐基亚磷酸铅,工业纯,北京化工三厂.

温度指示仪,WMZK-01,上海医用仪表厂;双辊混炼机,SK-160B,上海橡胶机械厂;250吨平板硫化机,XQLB,上海第一橡胶机械厂;表面温度计,WREA891M,上海自动化仪表三厂;拉力试验机,XLL-250,广州材料试验机厂;邵氏硬度计,XHS,辽宁营口市材料试验机厂.

1.2 实验方法

1.2.1 共混反应配方及混炼成型 将CPE

* 2001-08-06 收稿,2001-09-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 20074003)及北京市自然科学基金(基金号 2002015)资助项目;

** 通讯联系人

(100 phr)在开炼机($\phi 160 \times 320$)上塑炼 2~3 min 后依次加入补强剂 SAF(40 phr)、酸吸收剂 MgO(10 phr)、增塑剂 DOP(20 phr)、防老剂 264(1 phr)、催化剂 TBAB(1 phr)、稳定剂二盐基亚磷酸铅(2 phr)和交联剂 DCPD(COOK)₂(1 phr),于辊温 75℃ $\pm$ 5℃薄通 4 次,打三角包 5 次,下片,停放 24 h 后返炼下片,置于厚度为 2 mm 的模具中,在平板硫化机上于 170℃、 $> 1372.84 \text{ N/cm}^2$ 压力下模压成型.第二次成型是将第一次成型的胶片剪碎,再置于同一模具中,于 170℃预热 5 min,加压至 98.06 N/cm^2 模压 10 min.

1.2.2 反应溶解性实验 依据共价交联键中的双环戊二烯环于 $> 155^\circ\text{C}$ 可解二聚形成环戊二烯(CPD),它在马来酸酐(MA)存在下优先与 MA 发生 Diels-Alder 反应形成加合物,从而阻止了 CPD 的二聚,形成带该侧基的 CPE 线型分子,故称反应溶解法.实验时取 0.1 g 左右的交联 CPE,加入到盛有 10 mL 含有 3% MA、1% 264 的邻二氯苯(热载体溶剂)的锥形瓶中于室温下浸润 12 h 后,将反应液加热至 180℃并保持 5 h,冷却至室温

后用 120 目不锈钢滤网过滤,不溶物置于索氏萃取器中用甲苯沸腾萃取 24 h,将该甲苯溶液与上述滤液合并,加入甲醇沉析出聚合物,干燥至恒重,即可算出解交联百分率;将甲苯萃取剩余物干燥至恒重,计算出不溶物含量,即得永久交联(热不可逆)CPE 的百分率.

1.3 结构、物性测试

1.3.1 IR 用 Nicolet 5 DXC 型 FTIR 于室温下扫描 10 次,不含凝胶的试样用 KBr 盐片涂膜法;含凝胶试样采用溶胀-KBr 共研磨-烘干-压片法.

1.3.2 TG 和 DSC 均为 N₂ 气氛,升温速率 10 K/min.

1.3.3 力学性能 将胶片裁成哑铃形试片于 XLL-250 型拉力实验机上按 GB528-82 测定;硬度用 XHS 邵氏 A 型硬度计测定.

2 结果与讨论

2.1 模压反应时间对交联 CPE 物性的影响

按基本配方配料混炼,于 170℃模压成型,模压反应时间对交联 CPE 力学性能的影响如表 1 所示.

Table 1 Effect of curing time on the mechanical properties of crosslinked CPE*

No	Reaction time (min)	Tensile modulus at 100% (MPa)	Tensile modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Permanent deformation (%)	Shore A hardness
1	5	1.79	7.23	13.24	540	44	64
2	10	2.00	8.50	14.79	532	44	68
3	20	2.04	9.04	15.31	516	40	72
4	30	2.31	9.55	14.13	444	32	72

* CPE 100, MgO 10, SAF 40, DOP 20, TBAB 1, DCPD(COOK)₂ 1, dibasic lead phosphite 2; Cured at 170℃

从表 1 的数据可以看出,100%、300%定伸应力和硬度均随反应时间的延长而增大,而断裂伸长率和永久形变均随反应时间的延长而下降,这显然是由于随着反应时间的延长交联程度增大,从而导致 CPE 的交联密度增大所致.拉伸强度随反应时间的延长在 20 min 左右出现一个极大值,这与一般橡胶硫化时的正硫化点的概念是一致

的.

2.2 共混反应温度对交联 CPE 物性的影响(表 2)

由表 2 可见,在本实验的反应温度范围内,温度的提高对 100%、300%定伸应力和拉伸强度影响不大,但伸长率和永久形变稍有下降,硬度略有增大,这是由于提高温度有利于促进交联反应使交联密度增大所致.

Table 2 Effect of curing temperature on the mechanical properties of crosslinked CPE*

No	Temperature (℃)	Tensile modulus at 100% (MPa)	Tensile modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Permanent deformation (%)	Shore A hardness
5	160	2.02	8.90	15.30	504	36	68
6	165	1.97	8.74	15.20	524	40	70
3	170	2.04	9.04	15.31	516	40	72
7	175	1.89	8.12	14.21	464	36	72

* CPE 100, MgO 10, SAF 40, DOP 20, TBAB 1, DCPD(COOK)₂ 1, dibasic lead phosphite 2; Cured at 170℃ for 20 min

2.3 交联剂用量对交联 CPE 物性的影响(表 3)

从表 3 可以看出,交联 CPE 的 100%、300% 定伸模量均随交联剂用量增大而提高,而拉伸强度则在交联剂用量为 2 phr 时出现最大值,若以该值与未加交联剂的试样(No.8)对比,则 100% 定伸模量提高 56.2%,300% 定伸模量提高 192%,拉伸强度提高 53.2%,此时断裂伸长率下降 1.2 倍,永久形变由 118% 下降至 18%。这些数据不仅表明共价交联剂可有效地交联 CPE,而且交联速度不受各种配合物的影响,只加少量就可获得交联密度适当、综合性能较好的制品。此外,在表 3 中

还列入了相同氯含量的 CPE,在配方和助剂基本相似的条件下,经硫磺(S)-促进剂体系硫化(R_d^1)后的力学性能,对比数据表明,共价交联剂所得“硫化胶”的主要性能指标已达到(或略高于)常规硫化胶的水平。

2.4 交联 CPE 的再成型及其性能

按实验方法 1.2.1 所述的方法,将交联的 CPE 胶片剪碎并在相同的条件下,再进行二次、三次模压成型,所得胶片仍光洁、平滑,测得的相应物性列在表 4 中。

表 4 的数据清楚的表明,(1)以共价交联剂制

Table 3 Effect of dosage of crosslinker on the properties of crosslinked CPE^a

No	Dosage of crosslinker (g)	Dosage of TBAB (g)	Tensile modulus at 100% (MPa)	Tensile modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Permanent Deformation (%)	Shore A hardness
8	0	0	1.78	4.80	11.12	784	118	72
9	1	1	2.40	11.10	15.41	428	32	72
10	2	2	2.78	14.01	17.04	344	18	70
11	3	3	2.82	—	14.8	428	6	68
12	4	4	3.49	—	14.37	274	6	68
Ref ^b	1	3.75	—	11.41	15.0	250	—	70

^a CPE 100, MgO 10, SAF 40, DOP 20, Antioxidant 264 1, TBAB 1, DCPD(COOK)₂ 1, dibasic lead phosphite 2; cured at 170℃ for 20 min;^b Data were taken from a normal vulcanization system^[2]; CPE(Chlorine content 36%) 100, MgO + CdO 5.5, SAF 40, aromatic oil 40, dibasic lead phosphite 4, Vulcanizing System(Sulfur 1, cadmium diethyl dithio carbamate(CED) 3.75), 11.41 is tensile strength at 200% of the vulcanizate.

Table 4 Effect of reforming times on the properties of crosslinked CPE

Times of reforming	Tensile modulus at 100% (MPa)	Tensile modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Permanent deformation (%)	Shore A hardness
1 ^a	2.78	13.81	17.04	344	18	70
2	3.71	17.65	18.00	346	17	71
3	5.23	18.64	18.90	304	14	70

^a Crosslinked CPE sample 10 in Table 3

得的交联 CPE 仍有可塑性;(2)1 次加工和 3 次加工后,交联 CPE 的各项物性指标均高于常规硫化胶;(3)交联 CPE 经 3 次加工后,除断裂伸长率略有下降外,其硬度基本不变,主要物性指标还略有提高。这些数据不仅说明含 DCPD 环的共价交联键可进行多次热可逆转化,而且也充分体现了热可逆共价交联反应的实用价值。

2.5 交联 CPE 的耐热性和热稳定性

交联和未交联 CPE 的 TG 热失重曲线和 DSC 热分析数据分别列在图 1 和图 2 中。

图 1 表明,未交联的 CPE(表 3 中试样 8)的热失重起始温度为 119.5℃,达到稳定平衡时的失

重率为 27.8%,而以 2(phr) DCPD(COOK)₂ 交联的 CPE(表 3 中试样 10)的热失重起始温度为 159℃,达到稳定平衡时的失重率为 24.5%。可见加入的共价交联剂优先与 CPE 中的活性氯反应,使热稳定性提高近 40℃。由图 2 的 DSC 曲线可以看出,交联 CPE 在 195℃ 出现了吸热峰,该值处于 DCPD(COOK)₂ 的解二聚温度范围(155 ~ 210℃)^[5],说明交联 CPE 在第二次升温时 DCPD 环仍可解二聚使 CPE 呈现线型分子的可塑性;DSC 曲线在 195℃ 以前基本上是平坦线,无吸热峰和放热峰,说明该交联 CPE 的耐热性可达 195℃。

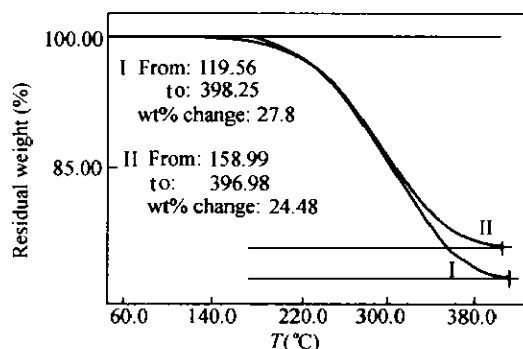


Fig. 1 TG curves of Sample 8(with no crosslinker) I and Sample 10 in Table 3 (crosslinked by DCPD(COOK)₂) II

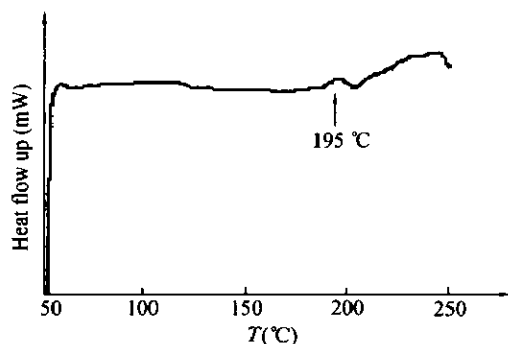


Fig. 2 DSC curves of CPE crosslinked with DCPD(COOK)₂ (Sample 10 in Table 3)

2.6 CPE 在热压前后的 IR 分析

理论上 DCPD(COOK)₂ 与 CPE 分子上的活性氯发生双分子脱 KCl 反应就可形成含 DCPD 环的共价酯键交联,为了考察混炼胶中二者的反应状况,分别测定了混炼胶(试样 12)在热压前后的 IR 谱(图 3)。

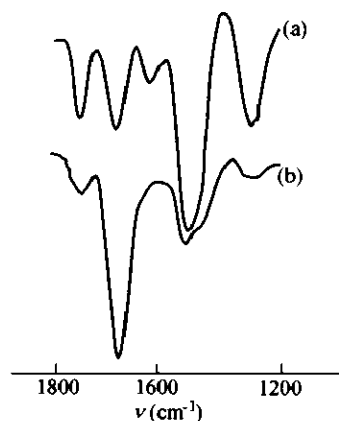


Fig. 3 IR spectra of mixed CPE + DCPD(COOK)₂ system before (a) and after (b) curing (sample 12)

由图 3 的 IR 对比谱图可见,混炼胶在热压前(谱图 a)由于 DCPD(COOK)₂ 尚未反应,故在 1554 cm⁻¹处出现了-COOK 的特征峰(其标准峰位为 1540 ~ 1590 cm⁻¹),在热压反应后谱图(b),从 1454 到 1630 cm⁻¹未见任何吸收峰,表明交联剂上的 COOK 与 CPE 发生了酯化反应。

综上所述,采用共混反应法,以 DCPD-(COOK)₂ 代替 CPE 常规配合体系中的硫化剂作交联剂,混炼胶于 170℃ 模压反应 20 min,制得了物性指标与常规硫化胶相当的交联 CPE;所得交联 CPE 具备热塑性,可塑性由 DCPD 环解二聚产生,经 3 次重复加工成型后,其主要力学性能还略有提高,是一种新型的热可逆共价交联热塑性弹性体。

REFERENCES

- 1 Liu Dahua(刘大华主编). A Comprehensive Handbook of Synthetic Rubber Technology(合成橡胶工业手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1991. 1117 ~ 1134
- 2 Yang Ming(杨明). Raw Materials(原材料), 1996, 4: 8 ~ 13
- 3 Jiao Shuke(焦书科), Chen Xiaonong(陈晓农). Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, (3): 115 ~ 120
- 4 Dong Yongqiang(董永强), Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (6): 742 ~ 746
- 5 Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科), China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(1): 344 ~ 346

PREPARATION AND PROPERTIES OF THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKED CHLORINATED POLYETHYLENE BY BLENDING REACTION METHOD

DONG Yongqiang, XIA Yuzheng, CHEN Xiaonong, SHI Shuxian, WANG Shuhua, JIAO Shuke

(*College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Potassium salt of dicyclopentadienoic acid DCPD(COOK)₂ was used as crosslinking agent for chlorinated polyethylene(CPE) system which contained compounding ingredients. Through direct blending reaction method, crosslinked CPE with mechanical properties closed to the normal vulcanizate was obtained. The effect of reaction time, temperature, catalyst and the dosage of crosslinking agent on mechanical properties of crosslinked products were studied. Test results indicated that the crosslinkage was formed through esterification between the chlorine-carbon on CPE molecular chain and the carboxylic salt groups of crosslinking agent. The mechanical properties of the carbon black filled CPE crosslinked with DCPD(COOK)₂ was very closed to the normal vulcanizate cured with sulfur-accelerator system. However, this crosslinked CPE could be reformed for three times indicating it has plasticity, and the mechanical properties such as tensile modulus, tensile strength and permanent deformation etc. of the reformed products could be improved with reform times. Based on above fact, a new type of CPE thermoplastic elastomer with thermally reversible covalent crosslinkage and better compositive physical properties has been obtained.

Key words Potassium salt of dicyclopentadienoic acid crosslinking agent, Blending crosslinking reaction, CPE thermoplastic elastomer