

氯醚橡胶/氯化聚乙烯共混物的性能研究

赵 鑫

(河南南阳理工学院 473066)

曾繁漆

(华中理工大学, 武汉 430074)

摘要 考察了共混比、硫化体系、高耐磨炉黑(HAF)及润滑剂二硫化钼的用量对氯醚橡胶/氯化聚乙烯(CO/CPE)共混物性能的影响。结果表明: CO 中混入 CPE 后硬度增大, 而综合性能较好; 采用促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系, 促进剂 NA-22 为 1 份时, 共混物具有较好的综合性能; 当 HAF 用量为 45 份时, 共混物的拉伸强度及撕裂强度最佳; 当润滑剂二硫化钼用量为 2~4 份时, 共混物具有较好的综合性能。用差示扫描量热仪和扫描电子显微镜研究了共混物的形态及相容性, 发现 CO/CPE 是一个热力学相容体系。

关键词 氯醚橡胶, 氯化聚乙烯, 共混物, 相容性, 硫化体系

近年来, 由于对密封橡胶制品的耐热性、耐候性、耐臭氧等综合性能的要求越来越高, 目前多数的通用橡胶已不能满足日益苛刻的要求, 氯醚橡胶(CO)以其优异的耐臭氧、耐老化、耐油、耐热性能正日益受到重视, 成为一种开发前景非常广阔的密封材料^[1]。据资料^[2]介绍, CO 作为静态密封材料已被应用于航空、汽车等多种工业部门, 但 CO 作为动态密封材料时, 动态摩擦性能差, 且价格昂贵, 未能广泛应用。氯化聚乙烯(CPE)综合性能优良, 价格较低, 是一种用途十分广泛的材料。据报道^[3], 国内外已有用 CPE 与 NBR, CR, NR, SBR 等多种橡胶并用来改善其耐磨性、耐疲劳性或降低成本。但有关 CO 与 CPE 共混硫化胶的研究至今未见报道。

本实验考察了共混比、硫化体系、高耐磨炉黑(HAF)及润滑剂二硫化钼的用量对共混物性能的影响。采用差示扫描量热仪

(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)研究 CO/CPE 共混物的形态及相容性。

1 实验

1.1 主要原材料

CO, 武汉有机合成材料厂产品; CPE(氯质量分数为 0.35), 江西星火化工厂产品; HAF、促进剂 NA-22、防老剂 4010、四氧化三铅、硬脂酸、氧化锌、二硫化钼等均为工业级产品。

1.2 基本配方及试样制备

基本配方: CO 100; CPE 0~25; 促进剂 NA-22 0~2.5; 防老剂 4010 1; HAF 25~75; 二硫化钼 0~10; 氧化锌 5; 四氧化三铅 5; 硬脂酸 1。

试样制备: 在 $\Phi 152$ mm 开放式炼胶机上, 依次加入一定量的 CO、CPE、氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010、促进剂 NA-22, 混炼 20 min, 薄通下片。将混炼胶在 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15$ MPa 条件下, 按 LH-II 型硫化仪测定的正硫化时间硫化, 所得的硫化胶供性能测试用。

1.3 性能测试与分析

(1)物理性能: 物理性能均按相应国家标准进行测试。

作者简介 赵鑫, 男, 33岁。硕士, 讲师。毕业于华中理工大学化学系高分子化学与物理专业。主要从事有机高分子材料与精细化工方面研究, 著有《精细化学品与工艺学》一书, 已发表论文 4 篇。

(2)耐油性: 在 25 °C下, 测定试样在 120[#]汽油/20[#]机械油组成的介质中(体积比 1:1)浸泡 24 h 后的体积变化率。

(3)共混物的差热分析: DSC 曲线在 Perkin-Elementer DSC-2C 差示扫描量热仪上获得, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

(4)共混物形态的观察: 将在拉力试验机上拉断的试样断口在 1.33 × 10⁻² Pa 压力下, 真空喷涂 10 nm 厚金膜, 用日本 Jeol JSM-350C 扫描电子显微镜观察断面形貌并照相。加速电压 25 kV, 电流 25 mA。

2 结果与讨论

2.1 CPE 用量对共混物性能的影响

CPE 的用量对共混物性能的影响见图 1。

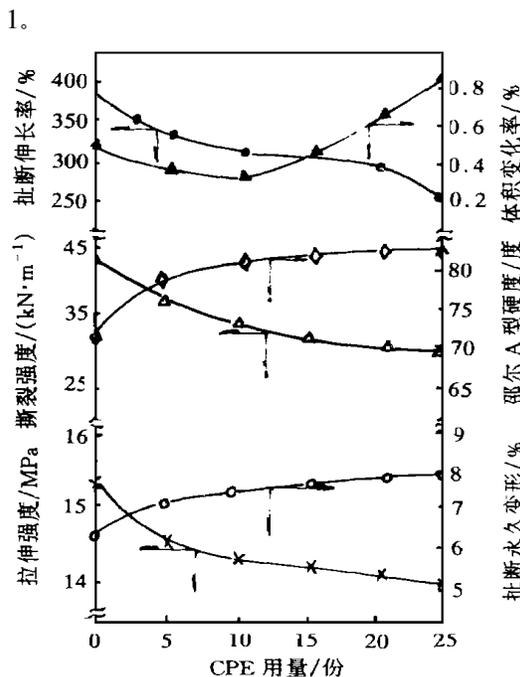


图 1 共混比对 CO/CPE 共混物性能的影响

由图 1 可看出, 随着 CPE 用量的增大, 共混物硬度和扯断永久变形逐渐变大; 拉伸强度、撕裂强度均逐渐下降, 但在 5~25 份范围内, 变化幅度均不大; 扯断伸长率在 0~10 份范围有较大幅度下降, 在 10~20 份之间出现一平台, 大于 20 份后又大幅度下降; 体积

变化率为先下降后增大, 在 10 份处出现最小值, 这说明 CPE 用量在 10 份以下, 共混物耐油性得到改善。综合各项性能, 在 CO 中混入 10~15 份 CPE, 其综合性能较好。

2.2 硫化体系对共混物性能的影响

采用促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系, 促进剂 NA-22 的用量对 CO/CPE (100/15) 共混物性能的影响见图 2。

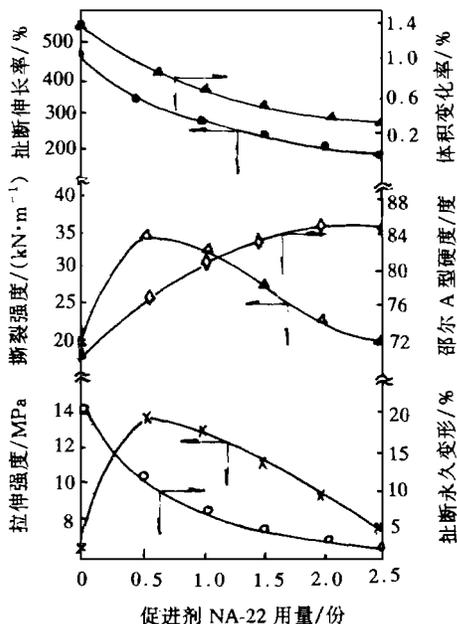


图 2 NA-22 对 CO/CPE 共混物性能的影响

由图 2 可见, 随 NA-22 用量的增大, 共混物的拉伸强度、撕裂强度均先增大后下降, 并在 0.5 份时达到峰值; 扯断伸长率、扯断永久变形逐渐变小, 硬度逐渐增大, 体积变化率逐渐减小, 表明促进剂 NA-22 用量增大, 共混物耐油性提高。综合考虑共混物的耐油性和永久变形性, 促进剂 NA-22 的用量以 1 份较为适宜。

2.3 HAF 用量对共混物性能的影响

HAF 用量对 CO/CPE (100/15) 共混物性能的影响见图 3。由图 3 可见, 随着 HAF 用量的增大, 共混物的拉伸强度、撕裂强度均先显著增大, 而后降低, 在 45 份时达到峰值; 扯断伸长率逐渐下降; 硬度逐渐上升。扯断

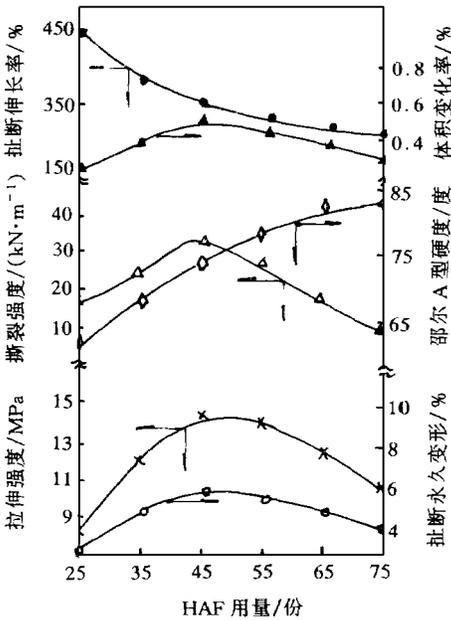


图3 HAF 的用量对 CO/CPE 共混物性能的影响

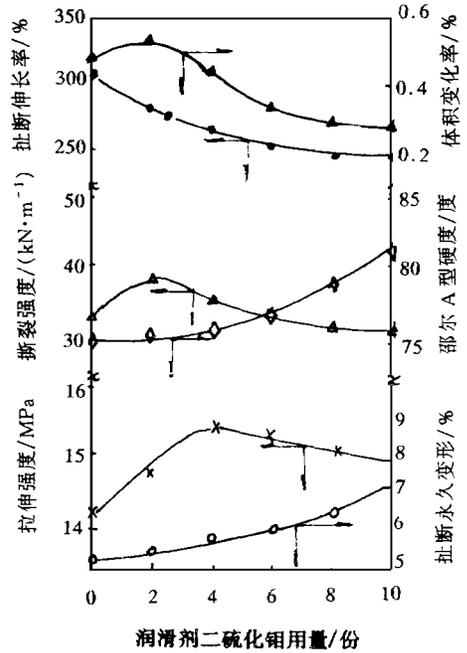


图4 润滑剂二硫化钼的用量对 CO/CPE 共混物性能的影响

永久变形、体积变化率均先增后降，也在 45 份时达到峰值，但从数值看变化幅度不大，体积变化率在 0.5% 以下，扯断永久变形值在 6% 以下。综合考虑共混物的性能，HAF 用量选 45 份较宜。

2.4 固体润滑剂二硫化钼的用量对共混物性能的影响

润滑剂二硫化钼用量对 CO/CPE (100/15) 共混物性能的影响见图 4。由图 4 可见，随着润滑剂二硫化钼用量的增大，共混物的拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率均先增大后下降，且扯断伸长率、撕裂强度在 2 份时出现峰值，拉伸强度在 4 份时出现峰值，润滑剂二硫化钼用量为 6 份以上时，变化趋于平稳；硬度和扯断永久变形则均逐渐变大，但从数值看均变化幅度不大；体积变化率随润滑剂二硫化钼用量的增大而明显下降，这说明共混胶耐油性有明显改善。

2.5 共混物的形态与相容性

判断聚合物共混体系相容性的方法很多，其中通过 DSC 法测定共混体系的玻璃化

温度 T_g ，是判定共混体系相容性简便而可靠的一种方法。共混理论认为，热力学相容体系，共混物只有一个 T_g ；完全热力学不相容体系，存在多个 T_g ，且分别对应于纯组分的 T_g ；而部分相容体系，则可存在多个 T_g ，但与纯组分 T_g 相比，位置发生变化，一般为相互靠拢。因此通过共混体系的 DSC 谱，可对体系相容性作定性的描述^[4]。

CO/CPE (100/15) 共混物的 DSC 图谱见图 5。

由图 5 可见，CO/CPE 共混物只存在一

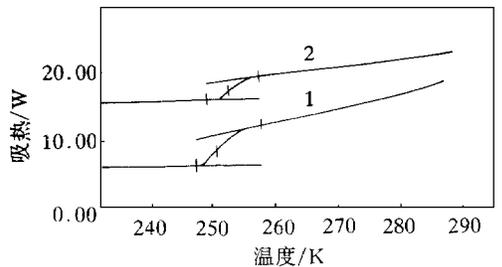


图5 CO 及 CO/CPE 共混物的 DSC 谱图
1—CO；2—CO/CPE

个 T_g (253.69 K), 说明该共混体系是一个热力学相容体系。Fried 指出, 许多相容聚合物共混体系的 T_g 随组成的变化而符合 Fried 方程^[5]:

$$\ln(T_g/T_{gA}) = W_B \ln(T_{gB}/T_{gA}) / [W_A(T_{gB}/T_{gA}) + W_B]$$

式中 T_{gA} —— 组分 A 的玻璃化温度;

T_{gB} —— 组分 B 的玻璃化温度;

W_A —— 组分 A 的质量;

W_B —— 组分 B 的质量。

利用此方程, 根据 CO 的 T_g (250.84 K, 由图 1 得) 和 CPE 的 T_g (283.1 K, 由文献[6]查得), 对 CO/CPE(100/15) 共混物的 T_g 进行计算, 可得其 T_g 为 254.4 K, 基本与 DSC 的测量结果一致, 进一步说明该体系为一相容体系。这是由于 CO 和 CPE 均为极性橡胶而且二者的溶解度参数和氯的质量分数都很相近, 因而二者之间相互作用较强, 相容性也较好。

用 SEM 对 CO/CPE(100/15) 共混物试样的断面进行观察, 结果见图 6。

由图 6 可见, 共混物断面为凹凸茬口, 是典型的韧性断裂, 且在图片中难以分辨出分



图 6 CO/CPE 共混物断口的 SEM 照片
(放大 300 倍)

散相 CPE 颗粒的存在, 说明这两种材料具有较好的相容性, CPE 能很好地分散在 CO 基体中, 并形成较好的粘结状态。

3 结论

(1) CO 中混入 CPE, 共混物硬度提高, 而拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率均有所下降, 但在 CPE 为 10~15 份时, 共混物综合性能仍保持较好。

(2) 采用促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系, 促进剂 NA-22 为 1 份时, 共混物具有较好的综合性能。

(3) 随着 HAF 用量的增大, 共混物的硬度逐渐增大, 扯断伸长率逐渐降低, 拉伸强度、撕裂强度均在 HAF 为 45 份时出现峰值。

(4) 随着润滑剂二硫化钼用量的增大, 共混物的耐油性改善, 扯断伸长率、撕裂强度均在润滑剂二硫化钼用量为 2 份时出现峰值, 拉伸强度在 4 份时出现峰值。

(5) CO/CPE 为热力学相容体系, CPE 能均匀地分布在 CO 中。

参考文献

- 1 Anon. 氯醚橡胶的交联体系. 邹 萍译. 橡胶工业, 1987, 34(12): 58
- 2 刘令勋. 氯醇橡胶在船舶尾轴密封中应用的研究. 流体工程, 1985, 13(6): 19
- 3 张 军, 董道理. 氯化聚乙烯弹性体的加工性能与应用. 特种橡胶制品, 1989, 10(1): 15
- 4 吴礼光. PVA-CS 共混体系相容性的研究. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(1): 74
- 5 江 明. 高分子合金的物理化学. 成都: 四川教育出版社, 1988. 1~27
- 6 何培新. 固相法氯化聚乙烯增韧聚氯乙烯的研究. 应用化学, 1994, 11(3): 66

收稿日期 1998-04-17