笼形八乙烯基倍半硅氧烷改性氯化 聚乙烯橡胶的性能研究

王 松,王大鹏,梁东磊,宋秋生*

(合肥工业大学 化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:研究笼形八乙烯基倍半硅氧烷(OV-POSS)改性氯化聚乙烯橡胶(CM)的性能。结果表明:随着OV-POSS用 量增大,CM胶料的硫化速度增大,硫化反应的表观活化能降低,OV-POSS改性CM胶料的硫化反应符合一级反应特征; CM胶料的拉伸强度逐步提高,拉断伸长率降低;CM胶料的储能模量、玻璃化温度和热稳定性提高。

关键词:笼形八乙烯基倍半硅氧烷;氯化聚乙烯橡胶;改性;热稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.92 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2018)12-0000-06

氯化聚乙烯橡胶(CM)是一种分子结构饱和 的含氯特种橡胶。因其弹性、耐油性能、耐氧化性 能、阻燃性能等优异,广泛用于制造阻燃和耐油的 胶管、胶带、防水卷材、线缆护套和绝缘材料等。 但CM通常采用较小相对分子质量或较宽相对分 子质量分布的高密度聚乙烯(HDPE)合成,其拉伸 强度相对较低。另外,分子结构中的大量氯原子 使其易受热分解^[1]。因此,开展CM的改性研究, 以获得具有良好综合性能的CM改性材料,对拓展 CM的应用领域具有重要意义。

笼形倍半硅氧烷(POSS)是由硅和氧组成的 内部为无机骨架、外部连接有有机基团的纳米三 维结构体系,具有熔点高、密度小、介电性能好等 特点。POSS作为新的聚合物改性粒子,可通过共 混或共聚方法与多种聚合物制备纳米增强型有 机-无机杂化材料^[2-3]。这类杂化材料不但保持了 聚合物的原有优点,而且具有耐热、耐压、阻燃等 性能,有利于拓宽聚合物材料的应用范围^[4-5]。

本工作用笼形八乙烯基倍半硅氧烷(OV-POSS)改性CM,采用过氧化二异丙苯(DCP)为 硫化剂,三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)为助交联剂, 研究CM胶料的硫化特性、物理性能、热稳定性能,

基金项目:芜湖市重大科技攻关项目(2012zd16)

*通信联系人(sqshfut@126.com)

为提高CM的拉伸性能和热稳定性、制备高性能 CM橡胶制品提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

CM, 牌号为135L, 氯质量分数为0.35, 芜湖融 汇化工有限公司产品; OV-POSS, 实验室自制产 品; DCP、TAIC和乙烯基三乙氧基, 市售工业品; 无 水乙醇、丙酮、氧化镁和硬脂酸铅, 化学纯, 上海国 药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 配方

CM 100, OV-POSS 变量, 氧化镁 5, 硬 脂酸铅 3, DCP 3, TAIC 2。

1.3 试样制备

1.3.1 OV-POSS制备

按照文献[6]的方法制备OV-POSS。将60份 乙烯基三乙氧基硅烷溶于120份无水乙醇中,充分 搅拌后,加入20份去离子水,缓慢滴加浓盐酸,调 节体系pH值至2~3,在氮气保护下反应10h,再在 常温下减压蒸馏脱除溶剂,得到粗产物;将粗产物 在丙酮中重结晶,得到针状白色晶体,在70℃下干 燥2h,得到白色粉末状产物。

1.3.2 胶料混炼

将CM和OV-POSS按配比加入高速混合机中 高速混合10 min,然后在温度为60 ℃的双辊开炼 机上混炼至包辊,再加入其他配合剂,待全部吃料

作者简介:王松(1990—),男,安徽肥西人,合肥工业大学硕士研究生,主要从事有机-无机复合材料的制备以及聚合物材料改性与功能化研究。

后继续混炼约15 min,调整辊距,使胶片厚度小于 0.6 mm,下片。胶料在25 ℃恒温箱中保存备用。

1.4 测试分析

(1) 红外光谱:采用美国尼高力仪器公司的
 Nicolet67型傅立叶红外光谱仪测试。测试波数范
 围为400~12 000 cm⁻¹,分辨率大于0.09 cm⁻¹,溴
 化钾压片。

(2)硫化特性:采用无锡蠡园电子化工设备 有限公司的MDR-2000E型无转子硫化仪测试。 测试温度分别为150,160,170和180 ℃,时间为 60 min。

(3) 拉伸性能:采用深圳新三思计量技术 有限公司的CMT4000型万能拉力试验机按照 GB/T 528—2009测试。试验拉伸速率为500 mm•min⁻¹。

(4) 动态力学分析(DMA):采用美国TA公司的DMTAQ800型DMA仪进行。试样尺寸为35mm×3mm×3mm,测试温度范围为-100~50℃,升温速率为5℃・min⁻¹,频率为1Hz。

(5) 静态热机械分析(TMA):采用德国耐驰公司的TMA 402F3型TMA仪进行。探针负载设置为 20 mN,测试温度范围为25~210 ℃,升温速率为5 ℃・min⁻¹,氮气气氛。

(6) 热稳定性:采用德国耐驰公司的STA449F3 型同步热失重分析(TGA) 仪测试。测试温度范围为 30~800 ℃,升温速率为10 ℃•min⁻¹,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

本工作制备的OV-POSS红外光谱见图1。

从图1可以看出:波数1 112 cm⁻¹处尖锐的最强 吸收峰为OV-POSS中Si—O—Si键的不对称伸缩 振动吸收峰;波数779 cm⁻¹处为Si—C键的伸缩振 动吸收峰;波数1 604 cm⁻¹处为C == C键的伸缩振 动吸收峰;波数1 409,971,1 276和1 004 cm⁻¹处分 别为Si—CH == CH₂中C—H键的面内外弯曲振动 吸收峰,与文献[7]基本一致。表明所合成的产物 为目标产物OV-POSS。

2.2 硫化特性和硫化动力学

2.2.1 硫化特性

OV-POSS改性CM胶料的硫化曲线见图2(F



图1 OV-POSS的红外光谱

为转矩,t为时间),硫化特性参数见表1。

从图2和表1可以看出:在相同温度下,随着 OV-POSS含量增大,CM胶料的 F_L , F_{max} 和 F_{max} - F_L 均呈提高趋势;与纯CM胶料相比,OV-POSS改性 CM胶料的 t_{10} 和 t_{90} 明显缩短,硫化速率指数(V_c)增 大。这是由于OV-POSS分子中含有8个乙烯基官 能团,可以被DCP分解产生的自由基攻击,并参与 CM的交联反应^[8],即OV-POSS客观上起到了CM 交联助剂的作用,并使CM的交联密度和交联速率 增大。

2.2.2 硫化动力学

对OV-POSS改性CM胶料的硫化反应动力学 进行分析,其硫化反应速率方程^[9-10]可表示如下:

 $V = -d(F_{max} - F_t)/dt = k(F_{max} - F_t)n$ (1) 式中, *V*为硫化反应速率, *F_max*为最大转矩, *t*为硫化 时间, *F_t*为*t*时的硫化转矩, *k*为反应速率常数, *n*为 反应级数。若硫化反应为一级反应(*n*=1), 由式 (1)可得到如下硫化动力学方程:

$$\ln\left(F_{\max} - F_{t}\right) = B - kt \tag{2}$$

式中,B为积分常数, $以\ln(F_{max}-F_t)$ 对t作图,所得的直线斜率即为 k_{\circ} 。

若n≠1,由式(1)可得如下硫化动力学方程。

$$(F_{\text{max}} - F_t)^{n-1} / (1-n) = C$$
 (3)

式中,C为积分常数。

将OV-POSS改性CM胶料的ln($F_{max} - F_i$) 对t作图,见图3。图3中4条曲线均为直线,表明 OV-POSS改性CM胶料的硫化反应均为一级反应。

阿累尼乌斯方程如下:

$$\ln k = -E/RT + \ln Z \tag{4}$$

式中,*E*为反应活化能,*R*为气体常数,*T*为绝对反应 温度,*Z*为指前因子。



图2 OV-POSS改性CM胶料的硫化曲线参数

表1	OV-POSS改性CM胶料的硫化特性参数
----	----------------------

项 目		空	白			1份OV	-POSS			2份OV	-POSS			3份OV	-POSS	
硫化温度/℃	150	160	170	180	150	160	170	180	150	160	170	180	150	160	170	180
$F_{\rm L}/({ m N} \cdot { m m})$	0.076	0.070	0.066	0.066	0.117	0.113	0.113	0.098	0.128	0.117	0.105	0.097	0.144	0.140	0.138	0.137
$F_{\rm max}/({ m N} \cdot { m m})$	0.554	0.537	0.492	0.458	0.629	0.608	0.562	0.547	0.664	0.642	0.617	0.595	0.707	0.697	0.686	0.676
$F_{\rm max} - F_{\rm L} / ({\rm N} \cdot {\rm m})$	0.478	0.467	0.426	0.392	0.512	0.495	0.449	0.449	0.536	0.525	0.512	0.498	0.563	0.557	0.548	0.539
t_{10}/\min	1.65	0.95	0.70	0.43	1.06	0.57	0.42	0.32	1.02	0.60	0.33	0.32	1.02	0.30	0.40	0.35
<i>t</i> ₉₀ /min	17.85	12.25	8.10	7.42	13.32	10.40	8.43	6.55	12.62	8.13	6.87	6.05	10.23	7.33	5.67	5.30
$V_{\rm c}^{1}/{\rm min}^{-1}$	6.17	8.85	13.51	14.31	8.16	10.17	12.48	16.05	8.62	13.28	15.29	17.45	10.86	14.22	18.97	20.20

注:1) $V_{c} = 100/(t_{90}-t_{10})$ 。



将lnk对1/T作图,由所得直线斜率可求得硫化 反应的表观活化能(*E*_a)。将lnk对1/T作图所得拟 合曲线见图4,计算所得的*E*_a见表2。

从表2可以看出,随着OV-POSS含量增大, CM胶料的E_a降低,说明OV-POSS对CM胶料具有 硫化促进作用。

2.3 物理性能

OV-POSS改性CM胶料的拉伸性能见表3。

从表3可以看出,随着OV-POSS用量增大, CM胶料的拉伸强度逐渐提高,拉断伸长率降低。 这是由于OV-POSS中的乙烯基活性基团参与了



图4 $\ln k$ 与1/T的关系曲线

表2 OV-POSS改性CM胶料的 k 和.	ECM胶料的k和E。
--------------------------	------------

谪 日		OV-POSS用量/份						
坝 日	0	1	2	3				
k								
150 °C	0.093 3	0.314 6	0.2684	0.2168				
160 °C	0.154 1	0.1986	0.1834	0.1708				
170 °C	0.239 5	0.1469	0.1301	0.125 3				
180 °C	0.354 6	0.086 3	0.083 6	0.0769				
$E_{\rm a}/\left({\rm kJ}\cdot{\rm mol}^{-1}\right)$	70.94	66.68	61.23	54.64				

表3 (OV-	PO	SS改	性C	M胶料	·的拉	伸性	能
------	-----	----	-----	----	-----	-----	----	---

而日	OV-POSS用量/份					
坝 日	0	1	2	3		
拉伸强度/MPa	5.1	7.1	7.6	9.0		
拉断伸长率/%	10.0	8.9	8.8	6.5		

注:硫化条件为160 ℃×30 min。

CM的硫化,致使CM的交联密度增大,抑制了CM 分子链段的运动。总体来说,添加OV-POSS有利 于提高CM胶料的强度性能。

2.4 DMA

OV-POSS改性CM胶料(硫化条件为160 ℃× 30 min)的储能模量(G')和损耗因子($\tan \delta$)随温度 的变化曲线见图5。

从图5(a)可以看出:随着温度升高,OV-POSS改性CM胶料的G'先缓慢降低,在玻璃化转变区域急速降低,之后缓慢平稳降低;随着OV-POSS用量增大,胶料的G'逐渐提高,说明OV-POSS改性CM胶料网络结构密度更大^[11]。

从图5(b)可以看出:随着OV-POSS用量从 0增大到1,2,3份,CM胶料的玻璃化温度(*T_g*)从 -25.2 ℃逐渐升高到-22.4,-19.7和-17.8 ℃, 升高幅度呈逐步提高的趋势。总的来看,OV-POSS



图5 OV-POSS改性CM胶料的动态力学性能 有利于提高CM胶料的交联密度,并使其G'和 T_g 提高。

2.5 TMA

OV-POSS改性CM胶料的TMA曲线见图6。

从图6可以看出:不同OV-POSS用量的CM胶 料在低温下的受热变化情况无明显差异;随着温 度从50℃提高到210℃,CM胶料的受热行为有明 显变化,与纯CM胶料相比,添加OV-POSS的胶料 受热变形相对较小,且随着OV-POSS用量增大,胶 料受热变形程度逐渐降低。这也表明,OV-POSS 改性CM胶料的交联密度增大,受热时大分子链段 的运动受到更多限制,导致其受热变形程度明显 降低。

2.6 热稳定性

OV-POSS改性CM胶料的TGA和差热分析 (DTG)曲线分别见图7和8。硫化胶的热分解特征 参数见表4(t_{0.05}为质量损失率为0.05的热分解温 度,t_{max}为质量损失率最大的温度)。

从图7和8和表4可以看出:纯CM胶料在测试



图6 OV-POSS改性CM胶料的TMA曲线







图8 OV-POSS改性CM胶料的DTG曲线

表4	OV-	POSS	改性	CM胶 [*]	斗的热	分解特	征参数
257	U i	I UDL		CITILLY	- I H J ////	JJ /07 113	

而日	OV-POSS用量/份							
坝 日	0	1	2	3				
<i>t</i> _{0.05} /°C	255	268	270	270				
$t_{\rm max}/^{\circ}{ m C}$	467	478	478	479				
800℃质量保持率/%	0.1204	0.1342	0.142 1	0.1601				

温度范围内热质量损失明显,分析认为CM分子结构中含有大量氯原子,且C—Cl键易于断裂,易受热分解;OV-POSS改性CM胶料的t_{0.05},t_{max}及800 ℃质量保持率都明显高于纯CM胶料,表明其热稳 定性较纯CM硫化胶明显提高。因此可以认为,添 加OV-POSS有利于改善CM胶料的热稳定性能。

3 结论

(1)随着OV-POSS用量增大,CM胶料的硫化 速度增大,E_a降低,OV-POSS改性CM胶料的硫化 反应符合一级反应特征。

(2)随着OV-POSS用量增大,CM胶料的拉伸 强度逐步提高,拉断伸长率降低。

(3) 随着OV-POSS用量增大, CM胶料的G'、 T_g 提高和热稳定性提高。

参考文献:

- Stoeva S, Tsocheva D, Terlemezyan L. Thermal Behavior and Characterization of Solid-state Chlorinated Polyethylenes[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85 (2):439–447.
- [2] Otavio B, Heitor L O, Leonardo B C, et al. Viscoelastic Properties of PS-POSS Hybrid Materials Prepared by Reactive Processing[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 159–167.
- [3] Wang M R, Xing R S, Wu H, et al. Nanocomposite Membranes Based on Alginate Matrix and High Loading of Pegylated POSS for Pervaporation Dehydration[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 538:86–95.
- [4] 范敬辉,张凯,吴菊英.笼形倍半硅氧烷/硅橡胶复合材料的性能研 究[J].橡胶工业,2013,60(4):202-205.
- [5] 刘红霞, 耿思敏, 王世其, 等. 剑麻纤维素纳米晶须/POSS杂化材料的制备及热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32 (3):162-166.
- [6] 顾媛娟,胡江涛,梁国正.一种双马来酰亚胺-三嗪树脂及其制备方法[P].中国:CN 101824148A,2010-09-08.
- [7] Chen D Z, Nie J R, Yi S P, et al. Thermal Behavior and Mechanical Properties of RTV Silicone Rubbers Using Divinyl– Hexa[(Trimethoxysily) Ethyl]–POSS as Cross-linker[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95 (4):618–626.
- [8] 崔灿灿,周琼,丛川波.硫化剂DCP/助交联剂八乙烯基倍半硅氧 烷硫化四丙氟橡胶的耐盐酸腐蚀性能研究[J].橡胶工业,2014,61 (8):463-466.
- [9] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler[J]. Polymer Testing, 2007, 26 (3):369–377.
- [10] Zhang B S, Lyu X F, Zhang Z X, et al. Effect of Carbon Black Content on Microcellular Structure and Physical Properties of

(4):699-707.

收稿日期:2018-06-16

性聚氨酯复合材料的制备与性能[J] 复合材料学报,2017.34

Chlorinated Polyethylene Rubber Foams[J]. Materials & Design, 2010, 31 (6) :3106–3110.

[11] 周醒,夏元梦,蔺海兰,等.纳米SiO,功能化改性石墨烯/热塑

Study on Performance of CM Modified by Octavinyl–Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

WANG Song, WANG Dapeng, LIANG Donglei, SONG Qiusheng (Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The performance of chlorinated polyethylene elastomer (CM) modified by octavinyl– polyhedral oligomeric silsesquioxan (OV–POSS) was investigated. The results indicated that, as the addition level of OV–POSS increased, curing rate of the modified CM increased, apparent activation energy of vulcanization reaction of the modified CM decreased gradually, the vulcanization reaction of OV–POSS modified CM was accord with the characteristic of first–order reaction, tensile strength of the modified CM increased, and its elongation at break decreased gradually. Meanwhile, the storage modulus and glass transition temperature of the modified CM increased, and thermal stability improved correspondingly.

Key words: octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane; CM; modification; thermal stability