

氯化亚锡对 BR/CPE 共混物 自硫化的影响*

张 勇 章长明 王 平 张隐西

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 在 BR/CPE 自硫化共混物中加入少量氯化亚锡(0.5—2 份)能显著促进自硫化反应,增大硫化速度和交联密度,共混物凝胶含量达到 98%,进一步增大氯化亚锡用量对共混物硫化和硫化胶性能无显著影响。BR/CPE 共混物用炭黑和白炭黑作补强剂较好,补强剂用量为 30 份较合适;CPE 用量较大,共混物的物理性能较好。

关键词 自硫化橡胶, BR/CPE 共混物, 氯化亚锡

自硫化橡胶共混物是指由两种或两种以上带有能相互反应官能团的橡胶组成的共混物,在不加任何硫化剂的条件下能高温自硫化^[1]。自硫化橡胶共混物的主要优点是硫化反应不需要硫化剂,可用于解决共混物共硫化的理论问题。

BR 具有良好的低温性和耐磨性,氯化聚乙烯(CPE)具有良好的耐候性、抗臭氧性、耐化学药品性和耐油性,因此 BR 和 CPE 并用,可望得到综合性能较好的混合物。但二者不饱和度和极性相差太大,共硫化有困难。为此我们对 BR/CPE 共混物的自硫化进行了研究。

BR/CPE 共混物在高温(170℃以上)时有轻度自硫化现象,但硫化速度较慢,凝胶含量很低,自硫化效果不好。据文献报道,由三氯甲苯和氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)组成的硫化体系能将二烯烃类聚合物交联^[2],基于此,我们考虑可用氯化亚锡促进 BR/CPE 共混物的自硫化反应,实验结果证实了这一设想。本文研究了在 BR/CPE 自硫化共混物中,氯化亚锡、填料以及 BR 与 CPE 共混比对共混物自硫化和硫化胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

BR,北京燕山石化公司产品;CPE,含氯量 40%,江苏东台化工厂产品;氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯。

1.2 试样制备

BR 和 CPE 在开炼机上分别塑炼 2min,然后混炼 2min,加入氯化亚锡,再混炼 6min,薄通出片,在 50t 平板硫化机上硫化成 2mm 厚试片,硫化条件为 170℃×30min。制备填充填料的共混物时,填料预先混入 BR 中。

1.3 测试

(1)硫化曲线。混炼胶硫化曲线在 GK-I 型硫化仪上测定。

(2)物理性能。硫化胶硬度按国家标准 GB531—83 测定,拉伸强度按国家标准 GB528—82 在 DXLL-2500 型电子拉力机上测定。

(3)凝胶含量。称取约 200mg 的硫化胶,用铁丝网包住,放入索氏抽提器中,用甲苯抽提 24h,然后取出试样,在真空烘箱(80℃)中干燥至恒重,计算凝胶含量(G_c): $G_c(\%) = (W_1/W_0) \times 100$ 。其中 W_0 和 W_1 分别为试样抽提前后的重量。

* 国家自然科学基金和高分子材料工程国家重点实验室资助项目。

(4) 交联密度。称取约 50mg 的硫化胶, 在甲苯中浸泡 48h, 取出后擦干表面溶剂, 称重, 真空干燥后再称重, 计算溶胀后橡胶的体积分数(V_r) (表征交联密度)。 $V_r(\%) = [(D - FT) / \rho_r] / [(D - FT) \rho_r + A_0 / \rho_s] \times 100$ 。其中 D 为溶胀试样干燥脱除溶剂后的重量, F 为不溶组分重量分数, T 为试样起始重量, A_0 为试样吸收溶剂重量, ρ_r 和 ρ_s 分别为橡胶和溶剂的密度。

2 结果与讨论

2.1 氯化亚锡对 BR/CPE 共混物自硫化反应和硫化胶物理性能的影响

氯化亚锡对 BR/CPE(50/50) 共混物自硫化反应和硫化胶物理性能的影响如图 1 和 2 所示。

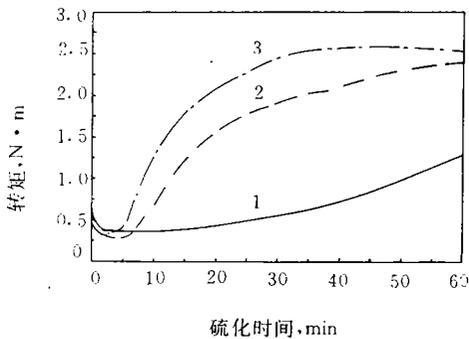


图 1 不同氯化亚锡用量的 BR/CPE(50/50) 共混物硫化曲线(170°C)

氯化亚锡用量: 1—0.2—0.5 份; 3—5 份

由图 1 看出, 不加氯化亚锡, 硫化曲线(1) 随时间增加略有上升, 但不明显; 加入氯化亚锡后, 硫化曲线(2 和 3) 随时间增加显著上升, 且有一定的焦烧时间和硫化平坦期, 即硫化曲线较理想, 但氯化亚锡的用量从 0.5 份增加到 5 份, 曲线的最高点上升不多。上述结果说明, 氯化亚锡确实能促进 BR/CPE 共混物的自硫化。

由图 2 看出, 与不加氯化亚锡的硫化胶相比, 加氯化亚锡的硫化胶扯断伸长率和扯

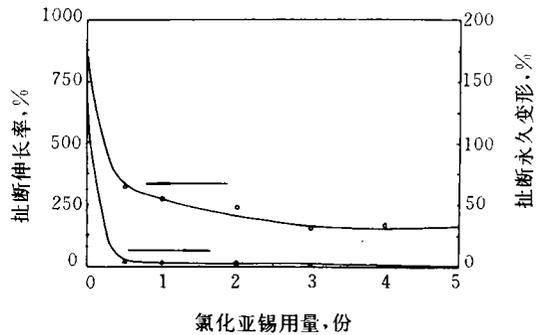


图 2 氯化亚锡用量对 BR/CPE(50/50) 共混物扯断伸长率和扯断永久变形的影响

硫化条件: 170°C × 30min

断永久变形明显减小; 氯化亚锡用量从 0.5 份增加到 2 份, 硫化胶的扯断伸长率和扯断永久变形仅略有下降, 2 份以后趋于稳定。这与硫化曲线的结论一致, 即加入氯化亚锡能促进 BR/CPE 共混物的自硫化。

2.2 氯化亚锡用量和共混比对 BR/CPE 共混物交联程度的影响

自硫化橡胶如要工业化生产, 就必须具有较高的交联程度。氯化亚锡用量和共混比对 BR/CPE 共混物 G_c 和 V_r 的影响如图 3 和 4 所示。

由图 3 看出, 加入氯化亚锡后, G_c 提高, V_r 增大; 但氯化亚锡的用量从 0.5 份增加到 5 份, G_c 变化不大, 稳定在 98% 左右, V_r 略有增大。这与图 1 的硫化曲线中硫化起步提前、

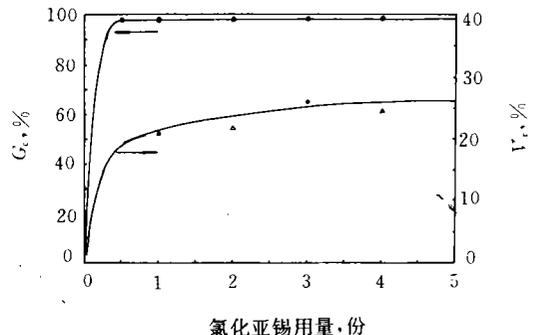


图 3 氯化亚锡用量对 BR/CPE(50/50) 共混物 G_c 和 V_r 的影响

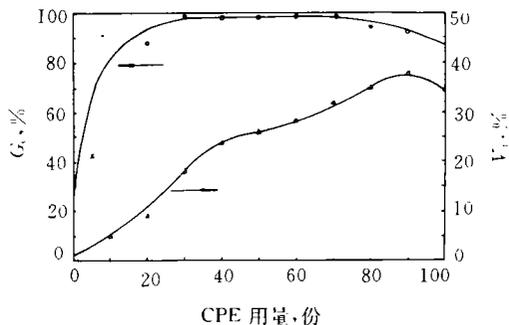


图 4 共混比对 BR/CPE 共混物 G_c 和 V_r 的影响

配方: BR+CPE 100; 氯化亚锡 2

硫化转矩提高能很好的对应。

由图 4 看出, CPE 用量从 0 增加到 30 份, G_c 明显提高, V_r 明显增大; CPE 用量从 30 份增加到 80 份, G_c 基本不变, 但 V_r 继续增大; CPE 用量从 80 份增加到 100 份, G_c 略

有下降, V_r 在 90 份以后减小。

综上所述, 在 BR/CPE 自硫化共混物中, 氯化亚锡的用量为 2 份较合适, BR/CPE 的共混比为 20/80 较合适。

2.3 不同填料对 BR/CPE 共混物物理性能的影响

不同填料对 BR/CPE 共混物物理性能的影响见表 1。由表 1 看出, 补强效果较好的是炭黑和白炭黑, 其中快压出炉黑(FEF)填充的共混物综合性能最好。

2.4 炭黑用量对 BR/CPE 共混物物理性能的影响

以 FEF 为例讨论。FEF 用量对 BR/CPE 共混物物理性能的影响见表 2。由表 2 看出, FEF 的加入, 硫化胶的物理性能显著提高, 而随着 FEF 用量的增加, 硫化胶的硬度、

表 1 不同填料对 BR/CPE(50/50)共混物物理性能的影响

| 性 能 | 空白试样 | 轻质碳 酸钙 ¹⁾ | 活性氧 化镁 | 白炭黑 (255N) | 陶土 | 滑石粉 | 氢氧 化铝 ²⁾ | 超耐磨 炉黑 | 白炭黑 (气相法) | FEF |
|---------------|------|----------------------|--------|------------|------|-------|---------------------|--------|-----------|-------|
| 邵尔 A 型硬度, 度 | 50 | — | 54 | 71 | 53 | 57 | 42 | 60 | 83 | 62 |
| 100%定伸应力, MPa | 1.09 | — | 0.78 | 1.67 | 0.86 | 1.05 | 0.30 | 1.27 | 5.44 | 1.48 |
| 300%定伸应力, MPa | — | — | 1.40 | 3.51 | 1.82 | 1.82 | 0.43 | 6.47 | — | 4.44 |
| 拉伸强度, MPa | 1.85 | — | 3.69 | 5.96 | 2.14 | 3.27 | 1.21 | 7.11 | 10.96 | 8.34 |
| 扯断伸长率, % | 242 | — | 719 | 548 | 357 | 613 | 710 | 316 | 204 | 478 |
| 扯断永久变形, % | 3.33 | — | 49.00 | 49.33 | 7.33 | 24.00 | 57.33 | 4.67 | 8.67 | 18.67 |

注: 1) 试样粘模; 2) 试样起泡。

配方: BR 50; CPE 50; 氯化亚锡 2; 填料 30。硫化条件: 170°C × 30min (以下各表均同)。

表 2 FEF 用量对 BR/CPE(50/50)共混物物理性能的影响

| 性 能 | FEF 用量, 份 | | | | | | |
|---------------|-----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 邵尔 A 型硬度, 度 | 50 | 49 | 58 | 61 | 68 | 72 | 73 |
| 100%定伸应力, MPa | 1.09 | 0.96 | 1.49 | 1.66 | 2.12 | 2.58 | 2.42 |
| 拉伸强度, MPa | 1.85 | 2.81 | 7.72 | 8.15 | 10.23 | 8.20 | 5.86 |
| 扯断伸长率, % | 242 | 426 | 392 | 421 | 406 | 396 | 433 |
| 扯断永久变形, % | 3.33 | 10.00 | 7.33 | 12.67 | 12.67 | 14.67 | 38.67 |

配方: BR 50; CPE 50; 氯化亚锡 2; FEF 变量。

100%定伸应力、拉伸强度逐渐增大, 拉伸强度在 FEF 用量为 40 份时最大; 扯断伸长率和扯断永久变形随 FEF 用量的增加变化不明显。一般而言, FEF 的用量为 30 份较好。

2.5 共混比对 BR/CPE 共混物物理性能的影响

共混比对 BR/CPE 共混物物理性能的影响见表 3。由表 3 看出, 随着 CPE 用量的增

加,硫化胶的硬度、拉伸强度增大,扯断伸长率减小;CPE用量少时,扯断永久变形较大,CPE用量增加到30份以上时,扯断永久变

形较小,并趋于稳定。对于加有30份FEF的共混物,也有类似的结果,如表4所示。因此,CPE用量较大共混物物理性能较好。

表3 共混比对BR/CPE共混物物理性能的影响

| 性能 | CPE用量,份 | | | | | | | | | | |
|--------------|---------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 邵尔A型硬度,度 | 26 | 32 | 39 | 44 | 49 | 54 | 56 | 60 | 78 | 74 | 69 |
| 100%定伸应力,MPa | 0.35 | 0.33 | 0.42 | 0.82 | 1.15 | 1.41 | 1.54 | 1.91 | 3.05 | — | — |
| 拉伸强度,MPa | 0.55 | 0.94 | 2.19 | 1.41 | 1.54 | 1.83 | 2.13 | 2.14 | 3.79 | 2.58 | 1.64 |
| 扯断伸长率,% | 1376 | 780 | 766 | 285 | 163 | 155 | 155 | 116 | 115 | 60 | 60 |
| 扯断永久变形,% | 138.00 | 24.00 | 41.33 | 4.00 | 0.67 | 1.00 | 2.00 | 0.80 | 2.00 | 0.67 | 0.00 |

配方:BR+CPE 100;氯化亚锡 2。

表4 共混比对填充FEF的BR/CPE共混物物理性能的影响

| 性能 | CPE用量,份 | | | | | | | | | | |
|--------------|---------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 邵尔A型硬度,度 | 45 | 55 | 58 | 62 | 65 | 68 | 73 | 74 | 77 | 85 | 81 |
| 100%定伸应力,MPa | 0.72 | 0.97 | 1.42 | 1.99 | 2.15 | 2.75 | 4.01 | 3.71 | 7.70 | — | 14.97 |
| 拉伸强度,MPa | 2.87 | 5.21 | 7.26 | 8.09 | 7.92 | 9.07 | 9.08 | 10.70 | 12.52 | 16.91 | 15.84 |
| 扯断伸长率,% | 466 | 471 | 394 | 326 | 273 | 237 | 186 | 210 | 137 | 93 | 101 |
| 扯断永久变形,% | 20.00 | 10.00 | 6.00 | 4.67 | 4.00 | 2.00 | 2.00 | 3.33 | 3.33 | 4.00 | 3.07 |

配方:BR+CPE 100;氯化亚锡 2;FEF 30。

3 结语

氯化亚锡能显著促进BR/CPE共混物的自硫化反应,增大硫化速度和交联密度, G_c

达98%;共混物用炭黑和白炭黑作填料较好,炭黑用量、BR与CPE共混比对共混物物理性能有重要影响。

收稿日期 1995-07-10

Self-vulcanization of BR/CPE Blend Accelerated by Stannous Chloride

Zhang Yong, Zhang Changming, Wang Ping and Zhang Yinxi

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The self-vulcanization of BR/CPE blend was investigated. It was found that the curing rate and the crosslink density could be significantly increased, and the gel content could reach 98% when the small quantity (0.5—2phr) of stannous chloride was used in the blend. The curing behaviour of blend and the property of vulcanizate were insignificantly influenced when more than 2 phr of stannous chloride was used. 30 phr of carbon black or silica was suitable for the BR/CPE blend. The better physical properties of the vulcanizate could be obtained when CPE was dominant in the blend.

Keywords self-vulcanization, BR/CPE blend, stannous chloride