

甲基丙烯酸镁对氯化聚乙烯橡胶补强和助交联作用的研究

刘 莉¹, 刘 晓², 李宗祥¹, 王韵然¹

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042; 2. 山东海化集团有限公司, 山东 潍坊 262737)

摘要:研究甲基丙烯酸镁[Mg(MAA)₂]对氯化聚乙烯橡胶(CM)的补强和助交联作用。结果表明:Mg(MAA)₂是硫化剂 DCP 优异的助交联剂, 其对 CM 的交联效果优于助交联剂 TAIC。与助交联剂 TAIC 体系相比, Mg(MAA)₂ 体系的储能和损耗模量均较大, 损耗因子(tanδ)较小, tanδ 峰值温度向低温方向移动。Mg(MAA)₂ 体系的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均高于助交联剂 TAIC 体系。

关键词:甲基丙烯酸镁; 氯化聚乙烯橡胶; 补强; 助交联

中图分类号: TQ333.92; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)01-0011-05

氯化聚乙烯橡胶(CM)是由高密度聚乙烯经无规氯化而成的线形饱和结构的聚合物^[1-2]。由于 CM 分子结构中没有双键, 硫化困难, 制约着 CM 的应用^[3]。目前国内大多采用 DCP 硫化体系对 CM 胶料进行硫化。硫化剂 DCP 分解后产生的自由基很活泼, 容易引起聚合物发生断链反应导致相对分子质量降低, 助交联剂可以迅速地与聚合物自由基发生反应, 提高高分子大自由基的稳定性, 从而提高交联效率^[4]。TAIC、TAC、TMPT 和偏苯三酸三烯丙酯、PDM、TCY^[5]作为硫化剂 DCP 的助交联剂均有研究, 其中助交联剂 TAIC 效果最好。迄今未见有关不饱和羧酸金属盐作为 CM 助交联剂的公开报道。本工作研究不饱和羧酸金属盐甲基丙烯酸镁[Mg(MAA)₂]对 CM 的助交联作用。

1 实验

1.1 原材料

CM, 牌号 135B, 粉状, 潍坊亚星化工集团有限公司产品; 硫化剂 DCP, 上海高桥石化精细化工有限公司产品; 助交联剂 TAIC, 莱茵化学(青岛)有限公司产品; 助交联剂[Mg(MAA)₂], 西安

有机化工厂产品; 氧化镁, 广州金昌盛科技有限公司提供。

1.2 主要设备与仪器

S(X)160A 型两辊开炼机, 上海轻工机械技术研究所产品; XLB-D 型 50 t 平板硫化机, 青岛第三橡胶机械厂产品; GT-M2000-A 型硫化特性仪、GT-TCS-2000 型电子拉力机和 GT-7017-M 型老化试验箱, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MZ-4102B 型气压自动切片机, 江都市明珠试验机械厂产品; HD-10 型厚度计, 上海化工机械四厂产品; MRCDS3500 型交联密度仪, 德国 Innovative Imaging Corp. KG 公司产品; DMA 242 型动态力学分析仪(DMA), 德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

将开炼机辊温升至 100~110℃后, 调小辊距, 加入 CM 粉料, 熔融, 待 CM 呈透明状、无白色颗粒时加入氧化镁等, 混合均匀后在低温(60~70℃)辊上加入硫化剂, 薄通, 打三角包, 下片, 停放。

胶料在 50 t 平板硫化机上硫化, 硫化条件为 170℃×*t*₉₀。

1.4 测试分析

1.4.1 物理性能

硫化胶拉伸性能按照 GB/T 528—2009 进行

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2008BAE59B06)

作者简介: 刘莉(1970—), 女, 山东潍坊人, 青岛科技大学副教授, 硕士, 主要从事橡胶加工应用的研究。

测定;硫化胶热空气老化性能按照 GB/T 3512—2001 进行测定。

1.4.2 交联密度

交联密度测试在 MRCDS3500 型交联密度仪上进行,磁场强度 0.35 T,相应共振频率 15 MHz,施加 Hahn-Echo 脉冲序列,测试时裁取宽度和厚度均约 5 mm、长度约 8 mm 的试样置于玻璃管顶端,插入磁场中稳定 2~3 min,设定参数进行测试。

1.4.3 DMA 分析

DMA 分析在 DMA 上进行,测试温度范围

-60~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 2 Hz。

2 结果与讨论

2.1 Mg(MAA)₂ 用量对 CM 胶料硫化特性的影响

Mg(MAA)₂ 用量对 CM 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着 Mg(MAA)₂ 用量的增大,CM 胶料的焦烧时间变化不明显,说明 Mg(MAA)₂ 对胶料的加工安全性能影响不大;正

表 1 Mg(MAA)₂ 用量对 CM 胶料硫化特性(170 ℃)的影响

项 目	Mg(MAA) ₂ 用量/份						3 份助交联剂 TAIC
	0	1	2	3	4	5	
t ₁₀ /min	0.40	0.46	0.53	0.50	0.47	0.49	0.36
t ₉₀ /min	4.26	5.13	5.51	6.22	6.23	6.49	4.35
M _L /(dN·m)	1.65	1.28	1.19	1.39	1.38	1.43	1.69
M _H /(dN·m)	11.91	12.66	13.52	15.31	15.85	16.69	16.71
M _H -M _L /(dN·m)	10.26	11.38	12.33	13.92	14.47	15.26	15.02

注:配方其余组分及用量为 CM 100,氧化镁 10,硫化剂 DCP 2.8。

硫化时间延长;用 M_H-M_L 表征的交联程度逐渐提高,说明 Mg(MAA)₂ 具有较好的助交联作用。其中 Mg(MAA)₂ 用量在 4~5 份时 CM 胶料的 M_H-M_L 与助交联剂 TAIC 用量为 3 份的胶料接近。

2.2 硫化剂 DCP 用量对 CM 胶料硫化特性的影响

硫化剂 DCP 用量对 CM 胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

表 2 硫化剂 DCP 用量对 CM 胶料硫化特性(170 ℃)的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份		
	0.6	1.5	2.8
t ₁₀ /min	1.07	0.95	0.80
t ₉₀ /min	10.12	9.28	6.38
M _L /(dN·m)	1.55	1.53	1.38
M _H /(dN·m)	8.03	13.21	15.85
M _H -M _L /(dN·m)	6.48	11.68	14.47

注:配方其余组分及用量为 CM 100,氧化镁 10,Mg(MAA)₂ 5。

从表 2 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料焦烧时间和正硫化时间均缩短,交联程度

提高。其中 M_H-M_L 随着硫化剂 DCP 用量的增大显著提高,符合硫化剂 DCP 硫化的一般规律。

2.3 硫化剂 DCP/Mg(MAA)₂ 用量比对 CM 硫化胶物理性能的影响

综上所述,硫化剂 DCP 和 Mg(MAA)₂ 对体系交联程度影响较大,均可促进硫化。为了达到理想的交联程度,研究硫化剂 DCP/Mg(MAA)₂ 用量比对 CM 硫化胶物理性能的影响(见表 3)。

从表 3 可以看出,硫化剂 DCP/Mg(MAA)₂ 用量比为 1.5/5 时,CM 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均最高。

2.4 Mg(MAA)₂ 用量对 CM 硫化胶交联程度的影响

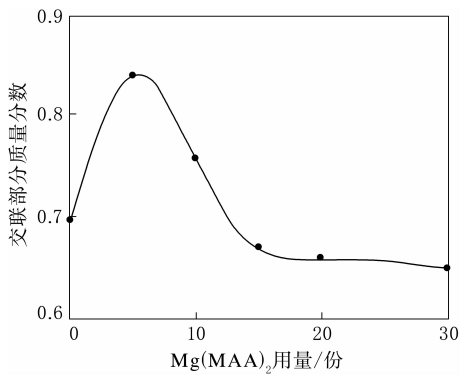
固定硫化剂 DCP 的用量为 1.5 份,考察 Mg

表 3 硫化剂 DCP/Mg(MAA)₂ 用量比对 CM 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化剂 DCP/Mg(MAA) ₂ 用量比		
	2.8/4	2.8/5	1.5/5
300%定伸应力/MPa	10.87	11.57	12.50
拉伸强度/MPa	24.78	17.33	26.12
拉断伸长率/%	403	364	407

注:配方其余组分及用量为 CM 100,氧化镁 10。

(MAA)₂ 用量对 CM 硫化胶交联程度的影响, 结果如图 1 所示。



配方其余组分及用量为:CM 100,氧化镁 10, 硫化剂 DCP 1.5。

图 1 Mg(MAA)₂ 用量对 CM 硫化胶交联程度的影响
从图 1 可以看出,随着 Mg(MAA)₂ 用量的增大,CM 硫化胶交联部分质量分数增大,当 Mg(MAA)₂ 用量达到 5 份时,交联部分质量分数达到最大值,之后随着 Mg(MAA)₂ 用量的继续增大,交联部分质量分数逐渐减小,Mg(MAA)₂ 用量大于 15 份后趋于平衡。这可能是由于 Mg(MAA)₂ 用量较小时,与 CM 基体的接枝反应较多,随着Mg(MAA)₂用量的增大,Mg(MAA)₂ 均聚粒子^[6]增加导致自由末端增加,使得交联部分减少。

Mg(MAA)₂ 用量对 CM 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 Mg(MAA)₂ 用量对 CM 硫化胶物理性能的影响

项 目	Mg(MAA) ₂ 用量/份					
	0	5	10	15	20	30
300%定伸应力/MPa	4.26	12.05	13.07	16.13	16.70	16.11
拉伸强度/MPa	17.85	26.12	24.47	21.85	20.41	17.57
拉断伸长率/%	497	407	447	385	384	370

注:同图 1。

从表 4 可以看出,随着 Mg(MAA)₂ 用量的增大,CM 硫化胶的拉伸强度先增大后减小,当 Mg(MAA)₂ 为 5 份时拉伸强度最大。300%定伸应力逐渐提高,说明 Mg(MAA)₂ 能起到补强和助硫化的双重作用。究其原因为在过氧化物的作用下,Mg(MAA)₂ 在胶料硫化阶段发生原位聚合,并部分接枝于橡胶分子链上,从而在硫化胶内

形成盐键交联键,同时聚合的 Mg(MAA)₂ 又因具有很高的极性而聚集成几十纳米尺度的微相,对硫化胶起补强作用^[6-8]。

2.5 Mg(MAA)₂ 与助交联剂 TAIC 的助交联效果对比

将 Mg(MAA)₂ 与目前常用的助交联剂 TAIC 的助交联效果进行对比。选择两者用量尽可能接近,即 Mg(MAA)₂ 为 4 份,助交联剂 TAIC 为 3 份,配方其余组分及用量为:CM 100,氧化镁 10,硫化剂 DCP 2.8。

2.5.1 交联密度

Mg(MAA)₂ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料交联密度的影响如表 5 所示。

表 5 Mg(MAA)₂ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料交联密度的影响

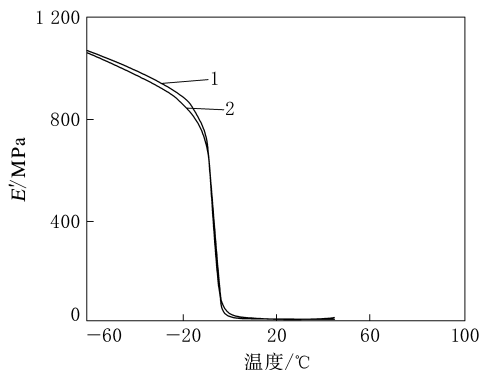
项 目	Mg(MAA) ₂	助交联剂 TAIC
纵向弛豫时间/ms	38.61±0.35	39.96±0.33
交联部分质量分数	0.702 1	0.650 9
交联部分的横向弛豫时间/ms	0.33	0.30
未交联部分质量分数	0.291 0	0.335 8
未交联部分的横向弛豫时间/ms	1.46	1.26

从表 5 可以看出,与助交联剂 TAIC 体系相比,Mg(MAA)₂ 体系的交联程度较大,交联部分的横向弛豫时间明显较长,未交联部分质量分数反映了相同的结果,即助交联剂 TAIC 体系的未交联部分含量高于 Mg(MAA)₂ 体系,说明 Mg(MAA)₂ 体系的交联密度大于助交联剂 TAIC 体系。但从表 1 可以看出,助交联剂 TAIC 体系的 M_H - M_L 大于 Mg(MAA)₂ 体系,说明 Mg(MAA)₂ 具有很好的交联作用,但对胶料粘度的影响小于助交联剂 TAIC。

2.5.2 动态力学性能

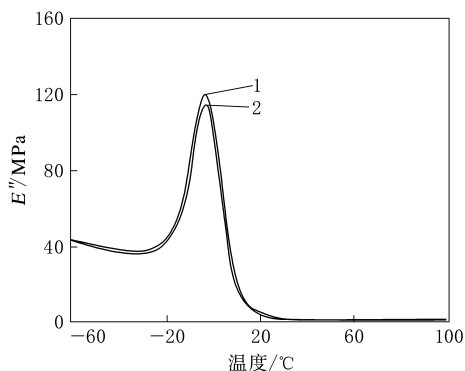
Mg(MAA)₂ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料动态力学性能的影响如图 2~4 所示。E',E''和 tanδ 分别为储能模量、损耗模量和损耗因子。

从图 2~4 可以看出,与助交联剂 TAIC 体系相比,Mg(MAA)₂ 体系的 E'和 E''较大,tanδ 较小,tanδ 峰值温度向低温方向移动。这可能是由于 Mg(MAA)₂ 粒子之间有很强的内聚能,以纳米尺度分散在橡胶基体中,且与橡胶基体之间具



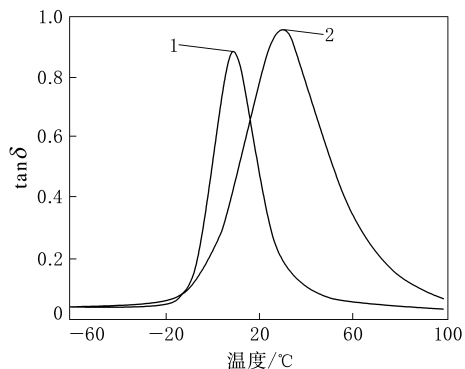
1— $\text{Mg}(\text{MAA})_2$; 2—助交联剂 TAIC。

图2 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料 E' -温度曲线的影响



注同图2。

图3 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料 E'' -温度曲线的影响



注同图2。

图4 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 和助交联剂 TAIC 对 CM 胶料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

有较强的界面相互作用,从而导致 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 体系的 E' 和 E'' 较高。

2.5.3 物理性能

$\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 和助交联剂 TAIC 对 CM 硫化

胶物理性能的影响如表6所示。

从表6可以看出, $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 体系的拉伸强度为助交联剂 TAIC 体系的163%,提高幅度较大,300%定伸应力和拉断伸长率均高于助交联剂 TAIC 体系。

表6 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 和助交联剂 TAIC 对 CM 硫化胶物理性能的影响

项 目	$\text{Mg}(\text{MAA})_2$	助交联剂 TAIC
300%定伸应力/MPa	10.87	8.95
拉伸强度/MPa	24.78	15.20
拉断伸长率/%	403	316

3 结论

(1)随 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 用量的增大,CM 硫化胶的交联程度先增大后减小。硫化剂 DCP 与 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 具有协同效应,符合硫化/促进剂的一般规律。

(2)与助交联剂 TAIC 体系相比, $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 体系的 E' 和 E'' 较大, $\tan\delta$ 较小, $\tan\delta$ 峰值温度向低温方向移动。

(3) $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 是硫化剂 DCP 优异的助交联剂,其交联效果优于助交联剂 TAIC。 $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ 体系的拉伸强度为助交联剂 TAIC 体系的163%,300%定伸应力和拉断伸长率均高于助交联剂 TAIC 体系。

参考文献:

- [1] 姜玉起,于殿名. 橡胶型氯化聚乙烯市场研究[J]. 化工技术经济,2005,23(8):25-28.
- [2] 白文业,徐东国,谢忠麟. 氯化聚乙烯橡胶的性能、加工和应用[J]. 特种橡胶制品,2002,23(23):22-28.
- [3] 赵旭涛,刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1991:1117-1121.
- [4] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1995:129-134.
- [5] 李垂祥,杜爱华,陈红,等. 助交联剂对 CM 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(7):412-414.
- [6] 刘莉,辛振祥,桂亮,等. 丙烯酸锌在丁腈橡胶中的应用[J]. 弹性体,2003,13(6):51-53.
- [7] 黄安民,王小萍,贾德民. 甲基丙烯酸镁增强氢化丁腈橡胶的结构与形态和性能[J]. 高分子学报,2007(12):1154-1160.
- [8] 杜爱华,彭宗林,张勇,等. 甲基丙烯酸镁增强 EVM 硫化胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2003,26(3):152-155.

Reinforcement and Co-curing Effect of CM by Magnesium Methacrylate

LIU Li¹, LIU Xiao², LI Zong-xiang¹, WANG Yun-ran¹

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Haihua Group Co. Ltd., Weifang 262737, China)

Abstract: Reinforcement and the co-curing effect of chlorinated polyethylene (CM) by magnesium methacrylate [$\text{Mg}(\text{MAA})_2$] were investigated. The results showed that, $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ was a good secondary curing agent with DCP, and its curing effect on CM was better than that of the secondary curing agent TAIC. Compared with TAIC system, with $\text{Mg}(\text{MAA})_2$ system, the vulcanizates possessed higher storage modulus and loss modulus, and lower loss factor ($\tan\delta$); the peak of $\tan\delta$ shifted to low temperature region; the modulus at 300%, tensile strength and elongation at break were better.

Key words: magnesium methacrylate; chlorinated polyethylene; reinforcement; co-curing

汽车业蓬勃发展带动朗盛三季度盈利增长

中图分类号: F276.7; TQ333 文献标志码: D

受益于 SR 和高科技塑料市场需求的推动, 朗盛 2010 年第 3 季度常规业务范围内的税息折旧及摊销前利润为 2.44 亿欧元, 同比增长 71%。常规业务范围内的税息折旧及摊销前利润边际率达到了 13.2%, 上年同期为 10.4%。如此强劲的财务表现促使朗盛第 2 次调高了年度盈利预期, 预计全年常规业务范围内的税息折旧及摊销前利润有望达到 9 亿欧元, 而 2010 年 8 月的预测为 8 亿欧元。

朗盛集团管理董事会主席贺德满博士说, “2010 年朗盛表现十分优异, 这清楚地表明了朗盛市场策略的正确性: 以卓越的产品聚焦新兴市场发展。财务表现也表明公司有望在 2015 年实现常规业务范围内的税息折旧及摊销前利润达到 14 亿欧元的宏伟目标。”

SR 和高科技工程塑料主要服务于轮胎和汽车产业, 而这些产业正受益于全球尤其是新兴市场的汽车业蓬勃发展的大趋势。朗盛创新的 SR 和高科技工程塑料不仅可以提高汽车和轮胎的安全性, 同时也更节省油耗、更加环保。

2010 年前三季度公司销售额达到 18.5 亿欧元, 同比增加 35%。第 3 季度净收入为 1.18 亿欧元, 上年同期净收入则为 2 300 万欧元。亚太地区销售额达到 4.08 亿欧元, 同比增长 21%, 占公司总销售额的 22%。各业务板块均表现出强劲的增长态势。受益于朗盛所收购的印度和中国的基础化学品业务的成功并入, 高品质中间体业

务板块增长最为显著。得益于中国汽车生产企业对轮胎需求量的增加, SR 业务表现出色。金砖四国第 3 季度的销售额占公司总销售额的 23%, 2008 和 2009 年同期分别为 20% 和 22%。

2010 年第 3 季度朗盛大中华区销售额达到 1.89 亿欧元, 同比增长 10.1%。朗盛大中华区总裁柯茂庭先生指出: “中国市场的良好表现依然得益于 SR 和高性能工程塑料市场需求的增加。这一良好的态势使得朗盛在保持收入稳定增长的同时, 持续不断地为未来投资。”

2010 年, 朗盛将常规业务范围内的税息折旧及摊销前利润调高为 9 亿欧元, 与 2009 年的盈利相比将近翻了一番。由于朗盛公司 2010 年强劲的表现, 公司管理董事会决定一次性向员工发放总额约 2 000 万欧元的单笔奖金。朗盛管理董事会主席贺德满博士说: “2009 年全球经济危机时, 朗盛员工积极支持公司执行灵活的薪酬政策以节省成本, 因此公司决定发放单笔奖金作为对大家的回报。预计 2010 年第 4 季度经济发展尤其是轮胎和汽车行业将继续呈现良好态势, 处于上升轨道的朗盛酝酿将在未来数月内推出投资计划, 以把握当前尤其是汽车行业发展的的大趋势。”

受欧盟立法以及其它国家推行使用轮胎燃油率标识等政策的进一步推动, 朗盛生产的高性能、环保型绿色轮胎用材料将迎来更显著的增长。此外, 德国政府计划推行在冬天必须更换使用冬季轮胎或全天候轮胎, 这也将对朗盛产品的市场销售量产生积极的影响。

(本刊编辑部 黄丽萍)