

氯化聚乙烯橡胶/羧基丁腈橡胶并用胶相容性研究

刘 震, 邓 涛*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用三维溶解度参数法、差示扫描量热法和物理性能分析法研究不同并用比的氯化聚乙烯橡胶(CM)/羧基丁腈橡胶(XNBR)并用胶的相容性。结果表明: XNBR 和 CM 的三维溶解度参数分别为 17.61 和 19.91 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 两种橡胶每一维度的溶解度参数均相差不大, 不同并用比的并用胶均具有一定的相容性; 随着 XNBR 用量的增大, 并用胶物理性能改变, 当 XNBR 用量为 40~50 份时, 并用胶的物理性能变化趋势发生改变。

关键词:氯化聚乙烯橡胶; 羧基丁腈橡胶; 相容性; 差示扫描量热法; 三维溶解度参数

中图分类号: TQ333.92; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)10-0586-04

氯化聚乙烯橡胶(CM)具有较好的耐老化性能、耐油性能、耐臭氧性能、耐燃烧性能和优良的加工性能^[1]。CM 是一种饱和的高分子材料, 其分子结构中同时含有极性和非极性链段, 与各类高分子聚合物具有较好的相容性。

羧基丁腈橡胶(XNBR)是在丁腈橡胶(NBR)分子链上引入少量的甲基丙烯酸或丙烯酸单体而得到的合成橡胶。与普通 NBR 相比, XNBR 具有更大的极性, 除了具有普通 NBR 耐油、耐热、耐老化的特性外, 还具有强度高、模量大、耐磨性好、耐臭氧龟裂及易粘合等性能, 其阻尼性能也有所改善^[2]。

本工作采用三维溶解度参数基团贡献计算法、差示扫描量热(DSC)法和物理性能分析法研究不同 CM/XNBR 并用比的并用胶相容性。

1 实验

1.1 主要原材料

CM, 牌号 CM135B, 青岛海晶化工集团有限公司产品; XNBR, 牌号 XNBR1072, 中国台湾南帝化学工业股份有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; AI-7000M 型拉力试验机和门

尼粘度计, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; 邵尔 A 型硬度计, 上海险峰电影机械厂产品; DSC204F1 型 DSC 仪, 德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

分别将 CM 和 XNBR 在开炼机上进行塑炼, 调节开炼机辊距至 1 mm, 将塑化后的 CM 和 XNBR 共混薄通 5 次, 然后将辊距调到 2 mm, 分别打三角包、打卷, 然后出片, 共混温度 100 °C, 共混时间 7 min。混炼胶在 100 °C 的平板硫化机上热压 3 min, 然后在室温下冷压 10 min, 停放 16 h 后进行性能测试。

1.4 性能测试

并用胶的各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 三维溶解度参数基团贡献分析

C. M. Hansen 将液体内聚能视为色散力、极性力和氢键 3 种分子间作用力贡献之和, 建立三维溶解度参数体系, 即溶解度参数(δ)分三部分, 具体关系为

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

式中, δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别为色散溶解度参数、极性溶解度参数和氢键溶解度参数。

聚合物溶解度参数可通过基团的贡献计算^[3]:

$$\delta_d = \sum F_{di}/V \quad (2)$$

作者简介:刘震(1988—), 男, 山东烟台人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性的研究。

* 通信联系人

$$\delta_p = (\sum F_{pi})^{1/2} / V$$

(3)

$$\delta_h = (\sum F_{hi} / V)^{1/2}$$

(4)

式中, F_{di} 为色散组分基团的贡献, F_{pi} 为极性组分基团的贡献, F_{hi} 为氢键组分基团的贡献, V 为基团的摩尔体积。

两种聚合物在结构上的相似程度可通过三维坐标中的距离(δ_m)计算:

$$\delta_m = [(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{0.5}$$

(5)

δ_m 越小, 聚合物之间的相容性越好。 $\delta_{d,1}$, $\delta_{p,1}$, $\delta_{h,1}$ 分别为体系中组分一的色散溶解度参数、极性溶解度参数和氢键溶解度参数。 $\delta_{d,2}$, $\delta_{p,2}$, $\delta_{h,2}$ 分别为体系中组分二的色散溶解度参数、极性溶解度参数和氢键溶解度参数。

表 1 所示为 CM 和 XNBR 的溶解度参数基团贡献估算值^[4]。

表 1 CM 和 XNBR 的溶解度参数基团贡献估算值 $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$

结构基团	F_{di}	F_{pi}	F_{hi}
$-CH_2-$	270	0	0
$-CH-$	80	0	0
$=CH-$	200	0	0
$-Cl$	450	550	400
$-CN$	430	1 100	2 500
$-COOH$	530	420	10 000

CM 和 XNBR 的密度分别为 1.22 和 0.99 $Mg \cdot m^{-3}$, 根据式(1)~(5)计算三维溶解度参数, 结果如表 2 所示。

表 2 CM 和 XNBR 的三维溶解度参数 $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$

聚合物	δ_d	δ_p	δ_h	δ
CM	18.65	6.62	2.19	19.91
XNBR	15.86	5.56	5.28	17.61

注: $\delta_m = 4.29$ 。

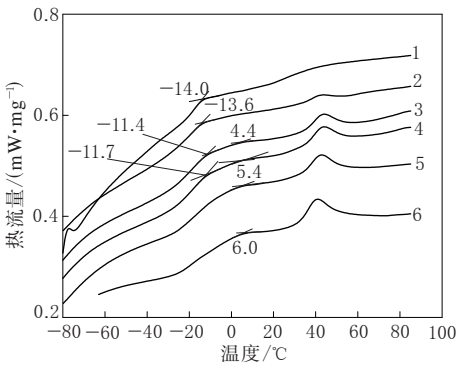
通常情况下, 如果两种聚合物相容, 则两聚合物间 δ_m 一般小于 10, 并且每一维度(色散、极性、氢键)的溶解度参数相差不是很大, 故认为 CM 与 XNBR 具有较好的相容性^[5]。

2.2 DSC 分析

不同并用比的 CM/XNBR 并用胶的 DSC 曲

线如图 1 所示。

从图 1 可以看出: CM 的玻璃化转变区较宽, XNBR 的玻璃化转变区较窄, 且 XNBR 的玻璃化转变区间落在 CM 的玻璃化转变区内; XNBR 的玻璃化转变外推终点约为 $-14.0\text{ }^{\circ}C$, CM 的玻璃化转变外推终点约为 $6.0\text{ }^{\circ}C$ 。并用比分别为 50/50 和 60/40 的 CM/XNBR 并用胶的 CM 相玻璃化转变外推终点分别为 $4.4\text{ }^{\circ}C$ 和 $5.4\text{ }^{\circ}C$, XNBR 相玻璃化转变外推终点分别为 $-11.4\text{ }^{\circ}C$ 和 $-11.7\text{ }^{\circ}C$; 并用比为 80/20 的 CM/XNBR 并用胶的 CM 相玻璃化转变外推终点为 $5.4\text{ }^{\circ}C$, XNBR 相无玻璃化转变外推终点。可以看出, XNBR 相的玻璃化转变外推终点变化较 CM 相明显。



CM/XNBR 并用比: 1—0/100; 2—20/80; 3—50/50; 4—60/40; 5—80/20; 6—100/0。

图 1 不同并用比 CM/XNBR 并用胶的 DSC 曲线

从图 1 还可以看出, DSC 曲线在 $40\text{ }^{\circ}C$ 时的峰应该为 CM 的重结晶峰, CM 结晶度很低, 体系中仅存在少量不完善的结晶, 在 $40\text{ }^{\circ}C$ 左右, 不完善结晶被破坏后产生重结晶峰。

2.3 门尼粘度

XNBR 用量对 CM/XNBR 并用胶门尼粘度 $[ML(1+4)100\text{ }^{\circ}C]$ 的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出: 纯 CM 的门尼粘度最小; 随着 XNBR 用量的增大, CM/XNBR 并用胶的门尼粘度呈增大趋势(并用比为 50/50 并用胶略小); 纯 XNBR 的门尼粘度略小于并用比为 20/80 的 CM/XNBR 并用胶。

2.4 物理性能

XNBR 用量对 CM/XNBR 并用胶物理性能的影响如图 3~5 所示。

从图 3 可以看出, 随着 XNBR 用量的增大,

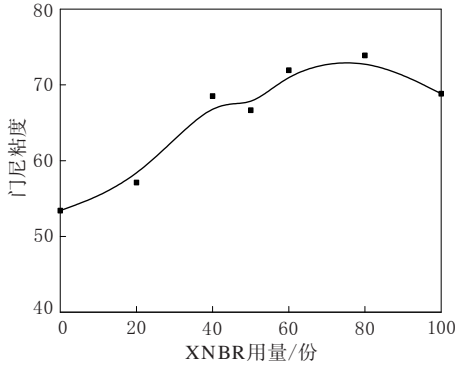


图2 XNBR用量对CM/XNBR并用胶门尼粘度的影响

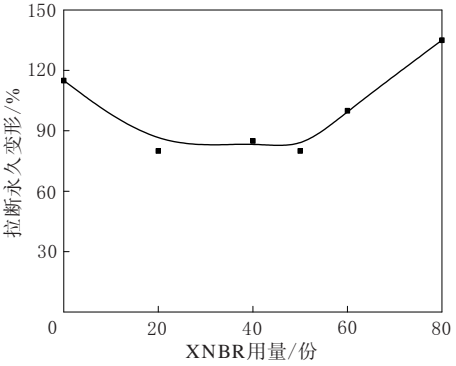


图5 XNBR用量对CM/XNBR并用胶拉断永久变形的影响

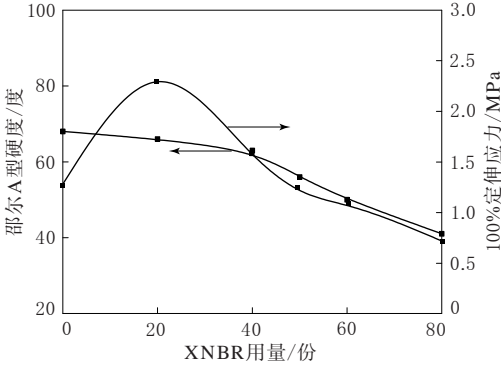


图3 XNBR用量对CM/XNBR并用胶硬度和定伸应力的影响

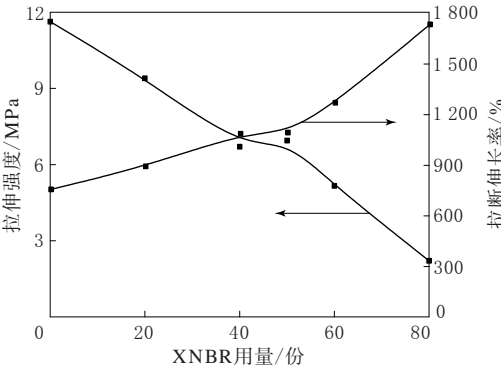


图4 XNBR用量对CM/XNBR并用胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

CM/XNBR并用胶的邵尔A型硬度呈减小趋势,当XNBR用量大于40份时,并用胶邵尔A型硬度的下降趋势增大。

从图3还可以看出,与CM相比,低并用比的CM/XNBR并用胶的定伸应力增大。随着XNBR用量的增大,CM/XNBR并用胶的100%定伸应力先增大后减小,当XNBR用量大于40份时,并用胶定伸应力下降趋势变缓。

从图4可以看出,随着XNBR用量的增大,CM/XNBR并用胶的拉伸强度整体呈减小趋势,拉断伸长率呈增大趋势,但当XNBR用量为50份时,拉伸强度略有增大,拉断伸长率略有减小。

从图5可以看出:与CM相比,并用XNBR后其拉断永久变形先减小,后趋于平稳,最后逐渐增大;当XNBR用量为20~50份时,并用胶的拉断永久变形变化不大。

综上所述,在相同的加工工艺下,当XNBR用量在40~50份时,并用胶的物理性能出现明显不同,因此从理论上推测,该并用比下并用胶的两相间结构可能发生变化,即从海-岛结构向相互贯穿结构转变。

3 结论

(1)采用溶解度参数基团贡献法得到XNBR和CM的三维溶解度参数分别为17.61和19.91($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2},两种橡胶每一维度的溶解度参数均相差不大,具有较好的相容性。

(2)DSC曲线显示XNBR玻璃化温度外推终点为-14℃,CM玻璃化温度外推终点为6℃;不同并用比的并用胶均具有一定的相容性。

(3)随着XNBR用量的增大,并用胶门尼粘度和100%定伸应力先上升后下降,硬度和拉伸强度呈下降趋势,拉断伸长率增大,拉断永久变形先减小后增大。当XNBR用量为40~50份时,并用胶的物理性能变化趋势发生改变,从理论上推测该并用比下并用胶从海-岛结构向相互贯穿结构转变。

参考文献:

- [1] 崔小明,李明. 氯化聚乙烯橡胶的生产和应用概况及发展前景[J]. 橡胶科技市场,2010,8(8):1-4.
- [2] 李晓强,唐斌,成奖国. 羧基丁腈橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2004,51(2):69-73.
- [3] Small P A. Some Factors Affecting the Solubility of Polymers [J]. Journal of Applied Chemistry,1953,3(2):71-79.
- [4] 李俊山,孙军,张大龙. 估算橡胶助剂溶解度参数用基团贡献值的研究[J]. 橡胶工业,1995,42(7):394-395.
- [5] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京:化学工业出版社,1984:10-66.

收稿日期:2014-04-25

Study on Compatibility of CM/XNBR Blends

LIU Zhen ,DENG Tao

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The compatibility of CM/XNBR blends with different blend ratio was studied by three-dimensional solubility parameter method,differential scanning calorimetry and the physical properties analysis method. The results showed that,the three-dimensional solubility parameters of CM and XNBR were 17.61 and 19.91 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}, respectively, and the solubility parameters of each dimension (dispersion,polar and hydrogen bonding) were very close,indicating that all the blends had certain compatibility. As the addition level of XNBR increased, the physical properties of CM/XNBR blends were changed,and the change trend turned different when it reached 40~50 phr.

Key words: CM;XNBR;compatibility;differential scanning calorimetry;three-dimensional solubility parameter

黎明院首创轮胎填充特材叫响业界

中图分类号:TQ333.95 文献标志码:D

黎明化工研究设计院有限责任公司(以下简称黎明院)主持完成的国家科技部科研院所技术开发研究专项资金项目——“轮胎填充用聚氨酯(PU)材料的研究及应用”新技术,已广泛应用于工程车、采矿车等大型工程载重车辆轮胎领域,打破了目前轮胎填充用聚氨酯材料进口垄断,该产品技术属国内首创。

轮胎填充用聚氨酯材料新技术具有综合成本低、价格优势强、使用安全、弹性好、使用寿命长、吸震性能好等优点,特别适合于大型工程机械轮胎及复杂环境下的应用。

黎明院紧盯技术前沿,紧抓市场机遇,积极向国家科技部申请科研立项,在国家资助下,攻克主体配方原料、灌装工艺等难题,圆满完成项目研究,并顺利实现工业化生产。该技术的开发成功在国内同行业间产生较大反响,助推聚氨酯材料在汽车工业中的应用,也证实了黎明院较强的科

技开发和技术创新能力。

(摘自《信息早报》(化工专刊),2014-08-12)

一种超高性能氟化橡胶配方及制备方法

中图分类号:TQ333.96 文献标志码:D

由上海森桓机电科技有限公司申请的专利(公开号 CN 103172954A,公开日期 2013-06-26)“一种超高性能氟化橡胶配方及制备方法”,涉及的超高性能氟化橡胶配方为:全氟醚橡胶 89.69,共硫化剂 TAIC 2.24,101 过氧化物硫化促进剂 0.90,二氧化硅促进剂 7.17。其制备过程包括材料准备、预热挤出坯料、压制成形、去除胶边、真空二次硫化、研磨振荡、修整毛边、清洗、产品检验和入库。与现有技术相比,该产品具有耐药性、耐溶剂性和耐油性等,且不含有害重金属成分,可以增加设备使用的安全性和可靠性,延长设备的使用寿命;与国外同类产品相比,其价格大幅降低,可以为用户节省生产成本。

(本刊编辑部 赵 敏)