

硅烷偶联剂KH550改性氯化聚乙烯弹性体及其水浴交联反应的研究

吴新民, 吴凡, 王松, 宋秋生*

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用硅烷偶联剂KH550改性氯化聚乙烯弹性体(CM), 以二丁基二月桂酸锡(DBTDL)为硅烷水解缩合催化剂, 研究外界环境与催化剂DBTDL存在方式对改性CM交联反应的影响。结果表明: 硅烷改性水浴交联法是CM交联的有效方式, 外界环境和催化剂DBTDL存在方式对硅烷偶联剂KH550改性CM的交联反应影响显著。其中, 基体中含有3份催化剂DBTDL的改性CM水浴交联反应速率较快, 交联程度较好。

关键词: 氯化聚乙烯弹性体; 硅烷偶联剂; 改性; 交联反应; 水浴

中图分类号: TQ333.92; TQ330.38⁺⁷ **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

硅烷改性水浴交联法是聚烯烃交联的一种新方法。该方法以接枝聚烯烃中硅烷化合物的水解缩合反应为基础, 具有设备投资少、交联温度低、产物耐老化性能好、使用寿命长等优点^[1]。目前, 硅烷改性水浴交联法已在聚乙烯和聚氯乙烯等聚烯烃的改性、交联中获得实际应用, 显示出良好的改性效果和应用前景^[2-3]。

氯化聚乙烯弹性体(CM)是一种性能优良的特种橡胶, 在阻燃耐油胶管胶带、防水卷材和电线电缆等方面应用广泛^[4-5]。CM的分子结构饱和, 主要采用过氧化物DCP等进行交联^[6-7], 噻二唑、三嗪硫醇及其衍生物等新型硫化剂对CM也具有良好的交联效果^[8-10]。采用现有的CM交联体系均需要较高的温度和压力, 对硫化设备的要求高、能耗大。若将硅烷改性水浴交联法应用于CM的交联, 不仅有利于丰富CM的改性和交联理论, 且对拓展硅烷改性水浴交联法的应用具有一定理论意义。

本工作采用硅烷偶联剂KH550改性CM, 以二丁基二月桂酸锡(DBTDL)为催化剂, 研究不同外界环境和催化剂DBTDL存在方式对改性CM交联反应的影响。

作者简介: 吴新民(1990—), 男, 江西九江人, 合肥工业大学硕士研究生, 主要从事聚烯烃的硅烷交联的研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

CM, 牌号135L, 氯质量分数为0.35, 芜湖融汇化工有限公司产品; 丙酮和四氢呋喃, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 硅烷偶联剂KH550、催化剂DBTDL和硬脂酸钙(CaSt₂), 市售品。

1.2 配方

CM-1配方: CM 100, 硅烷偶联剂KH550 3, CaSt₂ 3;

CM-2配方: 除添加3份催化剂DBTDL外, 其他组分和用量同CM-1配方。

1.3 主要设备和仪器

XK300型两辊开炼机, 大连华韩橡塑机械有限公司产品; Nicolet 67型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国Thermo Nicolet公司产品; TMA402F3型热机械分析仪(TMA), 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将开炼机两辊温度调至60℃, 加入CM粉末, 混炼3~5 min至胶料包辊, 加入小料, 待小料全部吃进后继续混炼约15 min, 调整辊距使胶片厚度<0.6 mm, 下片, 制得硅烷偶联剂KH550改性CM。将改性CM薄片在设定的环境中放置一定时间, 得到不同环境下交联CM。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR分析

在室温下,将试样浸于过量丙酮中约12 h,除去未反应的硅烷和硅烷聚集物,然后在60 °C真空干燥箱中干燥10 h,冷却至室温后进行FTIR分析。

1.5.2 TMA分析

为消除物理老化的影响,TMA测试前先将试样加热至80 °C,持续10 min后冷却至室温。测试条件:采用针入模式,探针负载 30 mN,温度 室温~200 °C,升温速率 5 °C·min⁻¹,气氛 氮气。

1.5.3 凝胶含量

称取约0.2 g试样,将其包入铜网(质量为 m_1)中,测得质量 m_2 ,然后放入索氏提取器内用四氢呋喃抽提24 h,去除未交联的可溶物质。将抽提后的样品放入100 °C真空干燥箱中干燥至恒质量 m_0 。以萃取后不溶残渣的含量(凝胶含量)表征CM的交联程度。凝胶含量计算公式如下:

$$\text{凝胶含量} = (m_0 - m_1) / (m_2 - m_1) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 影响硅烷偶联剂KH550改性CM交联反应的因素

2.1.1 外界环境

硅烷偶联剂KH550改性CM及其水浴交联反应机理如图1所示。从图1可以看出,硅烷偶联剂KH550改性CM及其水浴交联主要存在两种反应,即硅烷偶联剂KH550在CM分子链上的接枝反应和硅烷基团的水解缩合。其中,接枝反应进行迅速,而水解缩合则需依赖水在CM基体中扩散以及催化剂DBTDL的催化作用才能进行。因此,水解缩合是CM交联反应的控制步骤。

为研究外界环境对CM交联反应的影响,将CM-2在室温下分别置于蒸馏水、空气和干燥器中,测定不同时间下CM-2中的凝胶含量,结果如图2所示。由图2可知,外界环境对CM-2交联反应的影响显著。在蒸馏水中,CM-2交联反应迅速,经5 d,其凝胶质量分数接近最大值,约为0.65,继续延长时,凝胶含量趋于平衡。在空气和干燥器中,由于水含量较低,CM-2交联反应速率明显下降。在空气中,CM-2的交联反应速率较慢且放置200 d时的凝胶质量分数只达到0.32。在干燥器中,CM-2中最大凝胶质量分数仅为0.1。综上所述

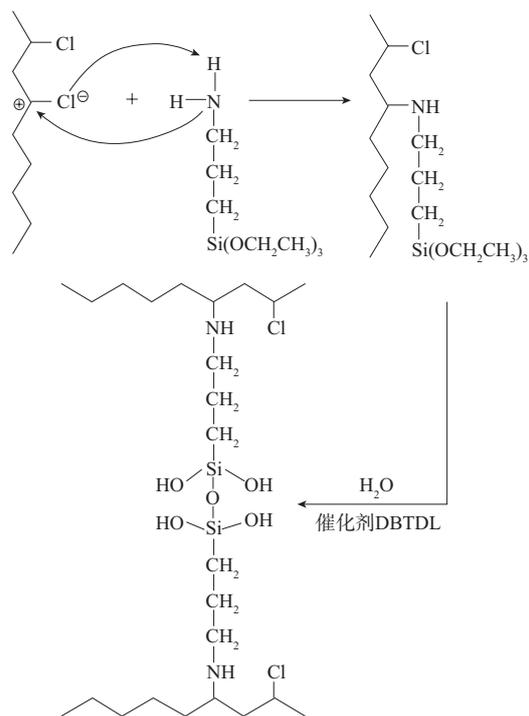


图1 硅烷偶联剂KH550改性CM及其水浴交联反应机理示意

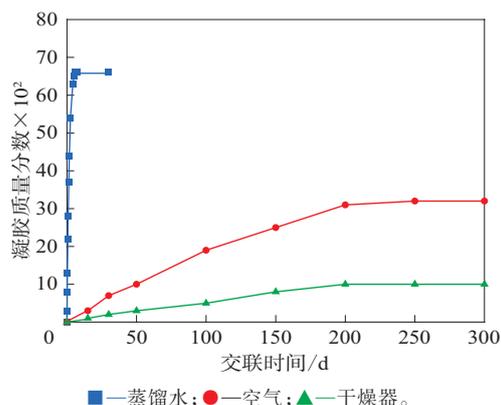


图2 外界环境对CM-2交联反应的影响

述,不同外界环境极大地影响水分子向CM基体中扩散,从而影响CM的交联反应。

2.1.2 催化剂DBTDL

为探讨催化剂DBTDL对CM水浴交联反应的影响,设定3种催化剂DBTDL存在方式。其一,将不含催化剂DBTDL的CM-1分别置于水浴或含5% (质量比)催化剂DBTDL水浴中;其二,将含有3份催化剂DBTDL的CM-2置于水浴中。针对上述3种催化剂DBTDL存在方式,测定不同交联时间下CM中的凝胶含量,结果如图3所示。从图3可以看

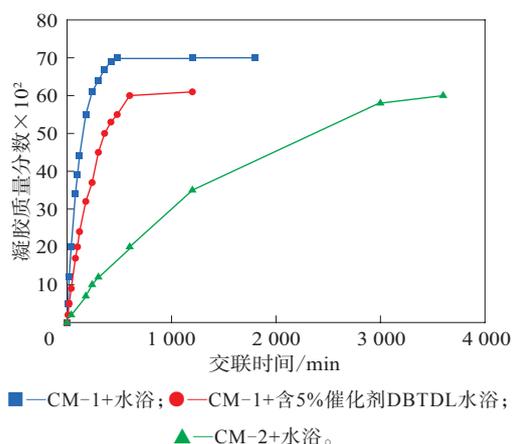


图3 催化剂DBTDL存在方式对CM水浴交联反应的影响。不同催化剂DBTDL存在方式对CM水浴交联反应的影响显著。CM-2+水浴模式下CM的交联反应速率最快;CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下CM的交联反应速率次之;CM-1+水浴模式下CM的交联反应速率最慢。这说明CM基体中是否存在催化剂DBTDL以及水浴中催化剂DBTDL含量是影响硅烷偶联剂KH550改性CM水浴交联反应的关键因素。分析认为,CM-2+水浴模式下,CM中含有催化剂DBTDL,与扩散进入CM基体中的水接触,即发生迅速催化硅烷的水解缩合反应,形成大量CM凝胶;CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下,CM中无催化剂DBTDL,虽然水浴中含有5%催化剂DBTDL,但其向CM基体的扩散受到限制,因此该模式下CM中凝胶含量变化速率较慢;CM-1+水浴模式下,由于CM与水浴中均无催化剂DBTDL,完全依靠扩散进入CM基体中的水与硅烷反应,因此凝胶的形成速度最慢。

2.2 交联反应动力学分析

2.2.1 反应速率常数

为进一步探讨3种催化剂DBTDL存在方式下CM的水浴交联反应,借鉴以往研究经验^[11],以CM水浴交联过程中凝胶含量与交联时间的关系为基础,对CM的交联反应动力学进行分析。文中, G_0 表示交联时间在起始时CM中的凝胶含量, G_∞ 表示交联平衡时的最大凝胶含量, G 为不同交联时间下的凝胶含量。以凝胶形成速度代表交联反应速率,则 $\ln[(G_\infty - G)/(G_\infty - G_0)]$ 对交联时间的关系曲线若呈线性,其直线斜率(k)即为交联反应速率常数^[12]。

3种催化剂DBTDL存在方式下CM交联程度与交联时间的关系曲线如图4所示。

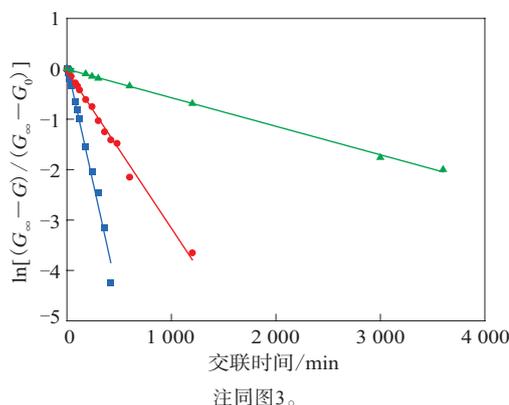


图4 3种催化剂DBTDL存在方式下CM交联程度与交联时间的关系曲线

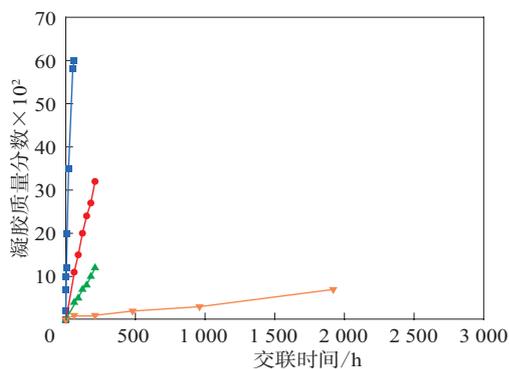
由图4可知,3条曲线的线性关系均较好,拟合线性系数均大于0.98,这说明该方法研究CM的水浴交联反应速率是可行的。

根据拟合曲线可求得:CM-1+水浴模式下、CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下和CM-2+水浴模式下CM的交联反应速率常数分别为0.00056,0.0032和0.0093 min^{-1} 。由此可知,CM-1+水浴模式下CM的交联反应速率常数要比其他两种模式下CM低一个数量级,进一步表明催化剂DBTDL对CM的水浴交联反应十分关键。

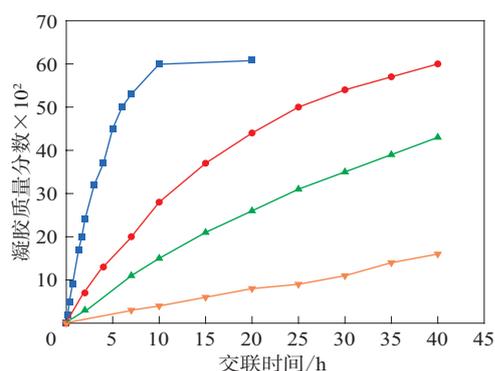
2.2.2 交联反应活化能

为计算CM的交联反应活化能(E_a),以3种催化剂DBTDL存在方式下CM中凝胶含量为研究对象,测试水浴温度(T)和交联时间对CM中凝胶含量的影响,结果如图5所示。根据不同温度下 $\ln[(G_\infty - G)/(G_\infty - G_0)]$ -交联时间关系曲线,得到3种催化剂DBTDL存在方式下CM的阿伦尼乌斯曲线,如图6所示。

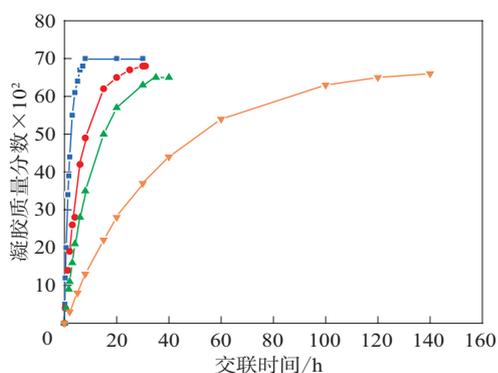
由Arrhenius方程 $\ln k = \ln A - E_a/RT$ 计算出各水浴温度下CM的交联反应速率常数,拟合后求得不同催化剂DBTDL存在方式下CM的交联反应活化能,结果如下:CM-1+水浴模式下、CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下和CM-2+水浴模式下CM的交联反应活化能分别为37.25,41.40和79.65 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可知,CM-2+水浴模式和CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下CM的交联反应活化能相差不大;CM-1+水浴模式下CM的交联反应



(a) CM-1+水浴



(b) CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴



(c) CM-2+水浴

水浴温度/°C: ■—90; ●—60; ▲—40; ▼—20。

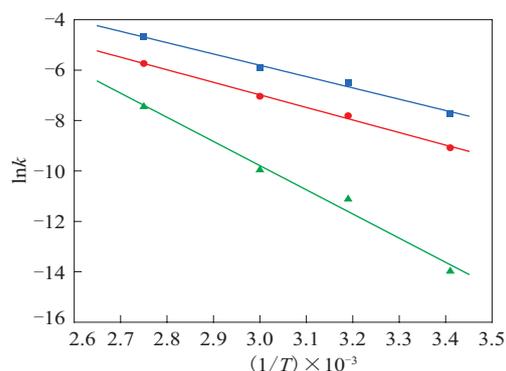
图5 不同水浴温度下CM中凝胶含量与交联时间的关系曲线

活化能较高,这说明催化剂DBTDL能大幅降低CM的交联反应活化能,使CM基体中硅烷水解缩合反应更易进行。

2.3 CM水浴交联产物的化学结构

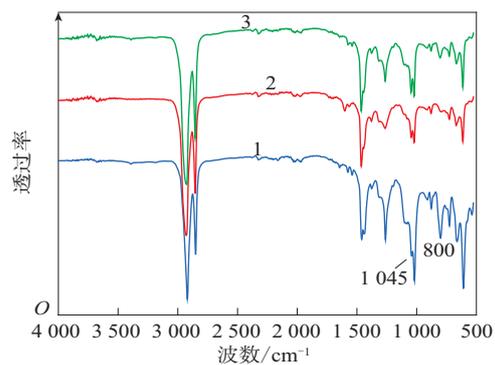
2.3.1 FTIR分析

3种催化剂DBTDL存在方式下CM水浴交联产物的红外光谱如图7所示。



注同图3。

图6 3种催化剂DBTDL存在方式下CM的阿伦尼乌斯曲线



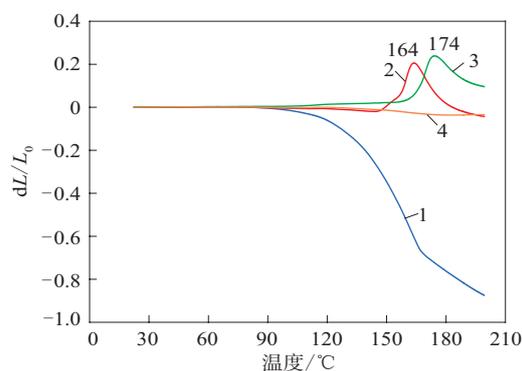
1—CM-1+水浴; 2—CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴;
3—CM-2+水浴。

图7 3种催化剂DBTDL存在方式下CM水浴交联产物的红外光谱

2 919和2 850 cm^{-1} 处分别为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩和对称伸缩振动峰,1 458 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的剪式振动峰,1 374 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的面外摇摆振动峰,1 261 cm^{-1} 处为 $-\text{CHCl}-$ 中 $-\text{CH}-$ 的弯曲振动峰,1 099 cm^{-1} 处为 $-\text{CHCl}-$ 中 $-\text{CH}-$ 的面外摇摆振动峰,872 cm^{-1} 处为与 $\alpha\text{-CH}_2\text{Cl}$ 相连的 $-\text{CH}_2-$ 面内摇摆振动峰,800 cm^{-1} 处为C-Cl的面外弯曲振动峰,723 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 5$)中 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动峰,607 cm^{-1} 为C-Cl的伸缩振动峰^[13-14],1 045 cm^{-1} 处为Si-O-Si特征吸收峰。由图7可知,3种交联产物中均含以上特征峰,说明3种催化剂DBTDL存在方式均可获得水浴交联CM。

2.3.2 TMA分析

对3种催化剂DBTDL存在方式下CM进行TMA分析,并与CM生胶进行对比,结果如图8所示。



1—CM生胶;2—CM-1+水浴;3—CM-2+水浴;4—CM-1+含5%
催化剂DBTDL水浴。

图8 3种催化剂DBTDL存在方式下CM的TMA曲线

由图8可知:CM生胶受热软化明显,体现出明显的线性大分子受热特征;与CM生胶相比,硅烷偶联剂KH550改性CM的TMA曲线则明显不同,CM-1+含5%催化剂DBTDL水浴模式下CM受热后有轻微软化现象,但软化程度明显小于CM生胶,说明CM已产生一定程度的交联;CM-1+水浴和CM-2+水浴模式下CM在受热过程中基本无软化现象,且分别在164和174 °C附近出现明显的膨胀现象,说明CM已被深度交联,从线性大分子转为交联大分子,表现出体型大分子的受热膨胀行为。TMA分析进一步说明,催化剂DBTDL的存在方式不仅对CM的水浴交联反应动力学的影响显著,而且影响其化学结构。

3 结论

硅烷改性水浴交联法是CM交联的有效方式,外界环境和催化剂DBTDL存在方式对硅烷偶联剂KH550改性CM的交联反应影响显著。基体中含有3份催化剂DBTDL的改性CM水浴交联反应速率较快,交联程度较好。

参考文献:

- [1] Kuan H C, Kuan J F, Ma C C, et al. Thermal and Mechanical Properties of Silane-Grafted Water Crosslinked Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science 2005, 96:2383-2391.
- [2] 谢侃,张建耀,刘少成,等. 硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料基础树脂的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 127-130.
- [3] Rodríguez-Fernández O S, Gilbert M. Aminosilane Grafting of Plasticized Poly (Vinyl Chloride) II. Grafting and Crosslinking Reactions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 2121-2128.
- [4] 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.
- [5] 栗娟,王艳志,耿海磊,等. 氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯的结构与性能及共混硫化体系[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(4): 23-25.
- [6] 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(1): 22-28.
- [7] 方文超,吴凡,宋永海,等. 过氧化物交联体系硫化CM橡胶的研究[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 48-52.
- [8] 黄明璐,任朋成. 噻二唑硫化体系对氯化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 8(55): 487-489.
- [9] 盛锐,江珂,宋永海,等. 三噻硫醇衍生物的合成及其对氯化聚乙烯弹性体硫化行为的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(7): 389-393.
- [10] 盛锐,宋秋生,方文超,等. 氯化聚乙烯/1,3,5-三巯基-2,4,6-均三噻/巯基功能化二氧化硅体系的硫化动力学,合成橡胶工业, 2015, 38(6): 427-432.
- [11] Rodríguez-Fernández O S, Gilbert M. Aminosilane Grafting of Plasticized Poly (Vinyl Chloride) I Extent and Rate of Crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 2111-2119.
- [12] Kelnar I, Schatz M. Silane cross-linking of PVC I Grafting of mercaptoalkylalkoxysilanes onto PVC: Properties of the grafted and cross-linked product[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48: 657-668.
- [13] Quenum, B M, Berticat P, Vallet G. Chlorinated Polyethylene I Infrared Study[J]. Polymer Journal, 1975(7): 277-286.
- [14] 易红玲,郝梦轩,刘毓真. 橡胶型氯化聚乙烯结构研究[J]. 橡胶工业, 2004, 51(12): 713-717.

收稿日期:2017-08-16

Study on Silane Coupling Agent KH550 Modified CM and Its Crosslinking Reaction in Water Bath

WU Xinmin, WU Fan, WANG Song, SONG Qiusheng

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: With dibutyltin dilaurate (DBTDL) as a silane hydrolysis condensation catalyst, the effect of external environment and existence mode of catalyst DBTDL on the crosslinking reaction of CM modified

by silane coupling agent KH550 was investigated. The results showed that, silane modified water bath crosslinking method is an effective way for CM crosslinking, the external environment and existence mode of catalyst DBTDL had a significant effect on the crosslinking reaction of silane coupling agent KH550 modified CM. Among them, the crosslinking reaction rate of modified CM containing 3 phr catalyst DBTDL in the matrix was faster and the crosslinking degree was better.

Key words: CM; silane coupling agent; modification; crosslinking reaction; water bath