

橡胶型氯化聚乙烯结构研究

易红玲,郝梦轩,刘毓真

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究橡胶型氯化聚乙烯(CPE)的氯分布、相对分子质量及其分布、残余结晶度及流变性能。结果表明,橡胶型 CPE 的氯原子主要以单取代的形式存在于分子链上;4 种橡胶型 CPE 的 $\overline{M}_w$ 由大到小顺序为 CPE6335, CPE6135, CPE6235, CPE140B, $\overline{M}_w$ 越大, CPE 的门尼粘度越小;橡胶型 CPE 的氯含量越大、氯原子分布越均匀,其残余结晶度越低;橡胶型 CPE 熔体为剪切变稀流体。

关键词:氯化聚乙烯;氯分布;相对分子质量;残余结晶度;流变性能

中图分类号: TQ333.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)12-0713-05

橡胶型氯化聚乙烯(CPE)是氯质量分数为 0.30~0.45 的氯化聚乙烯弹性体,具有耐热、耐臭氧老化、耐油、耐天候老化、耐药品、难燃及高填充等诸多优良性能。目前关于橡胶型 CPE 的应用已有一些研究,但是对其结构的系统研究尚未见报道。由于橡胶型 CPE 的原料高密度聚乙烯的结晶度很高,因此氯化时对结晶的破坏程度不同,将得到聚集形态不同的产品。影响橡胶型 CPE 性能的主要因素有氯原子的分布、相对分子质量及其分布和残余结晶度等。本工作对上述几个影响因素进行了研究,并对橡胶型 CPE 的流变性能进行了考察。

1 实验

1.1 原材料

CPE,牌号 6135,6235,6335,氯质量分数为 0.35;牌号 140B,氯质量分数为 0.40,潍坊亚星化学有限公司产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 性能测试

(1)核磁共振(^{13}C -NMR)分析

CPE 的 ^{13}C -NMR 谱图采用瑞士 Bruker FT/AC-80 型核磁共振仪测定,共振频率 80 MHz,以 TMS 为内标,溶剂为三氯甲烷,质量浓度为 0.06~0.08 g·mL⁻¹,室温。

(2)相对分子质量及其分布

CPE 的相对分子质量及其分布采用美国 Waters 公司凝胶渗透色谱(GPC)仪测定,溶剂为四氢呋喃,室温。

(3)差示扫描量热法(DSC)分析

CPE 的 DSC 分析采用德国 Netzsch 公司 DSC204 型差示扫描量热仪,升温速率 10 °C·min⁻¹。

(4)流变性能

CPE 的流变性能采用英国 Rosand Bohlin Instruments 公司 RH2000 型毛细管流变仪测定,毛细管长径比为 16:1,温度 190 °C。

2 结果与讨论

2.1 氯分布

橡胶型 CPE 的 ^{13}C -NMR 谱如图 1~4 所示。

从图 1~4 可以看出,4 种 CPE 的化学位移 δ 基本一致,但峰强度存在差异,这说明 4 种 CPE 分子链的序列结构形式基本相同,但分布上存在差异。

采用 ^{13}C -NMR 测定 CPE 的氯分布时,一般在 CPE 大分子链中任取 5 个碳原子链节作为一个单元(称为五单元组),分析氯原子的分布几率。在五单元组中,碳原子有多种组合方式,Keller 得到了各个 ^{13}C -NMR 谱峰的化学位移与氯原子排列方式之间的关系^[1],根据这种对应关系,对测定的 ^{13}C -NMR 谱进行峰归属分析,结果如表 1 所示。

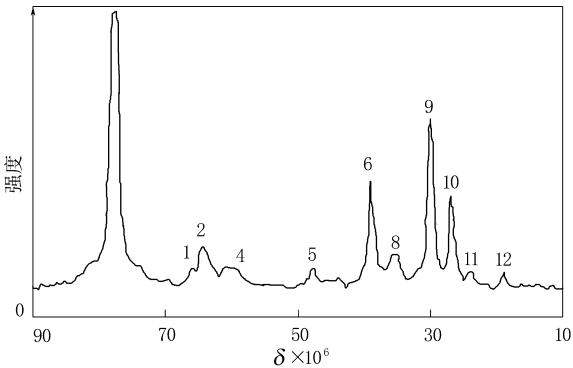


图 1 CPE6135 的¹³C-NMR 谱

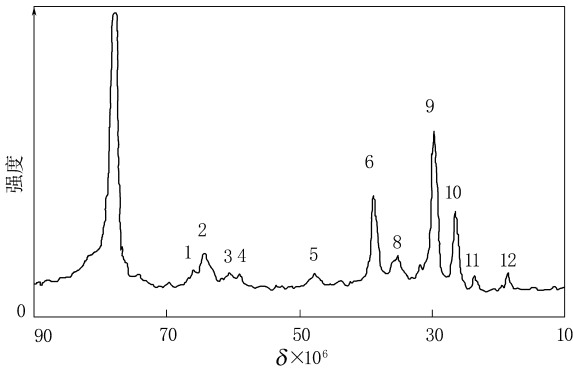


图 3 CPE6335 的¹³C-NMR 谱

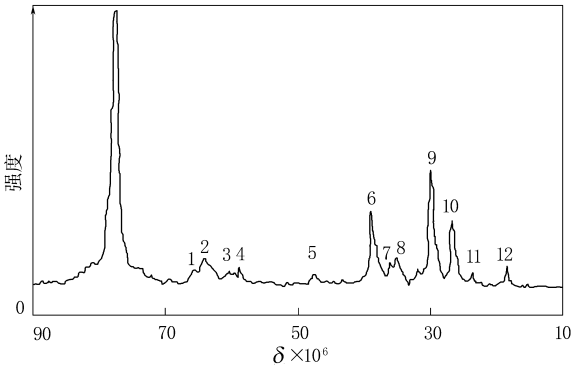


图 2 CPE6235 的¹³C-NMR 谱

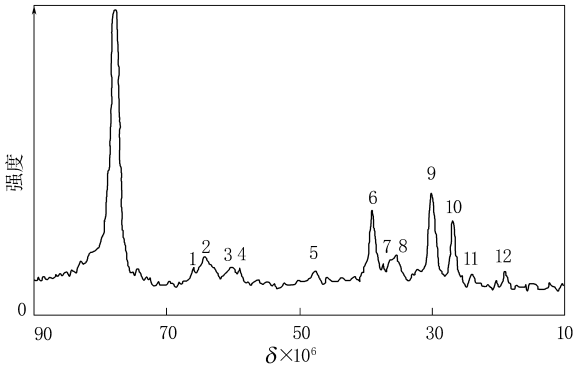


图 4 CPE140B 的¹³C-NMR 谱

表 1 橡胶型 CPE 的¹³C-NMR 谱峰归属与峰强度

峰归属	序号	结构	$\delta \times 10^6$	峰强度			
				CPE6135	CPE6235	CPE6335	CPE140B
次甲基($\diagup$ CH—)	1	01100	63.1	0.828	0.676	0.710	0.713
	2	00100	61.3	1.533	1.094	1.327	1.124
	3	10100	58.1	—	0.605	0.617	0.757
	4	10101	54.9	0.824	0.731	0.634	0.717
亚甲基(—CH ₂ —)	5	01010	44.9	0.715	0.571	0.597	0.609
	6	01000	36.2	3.847	2.849	3.472	2.783
	7	01001	33.0	—	0.903	—	0.878
	8	11001	29.8	1.427	1.101	1.309	1.195
	9	00000	27.4	6.127	4.340	5.762	3.409
	10	10000	24.2	3.356	2.509	2.920	2.339
	11	10001	21.0	0.710	0.542	0.566	0.561
甲基(—CH ₃)	12	CH ₃	18.8	0.679	0.738	0.659	0.612

注:0 代表—CH₂—结构,1 代表—CHCl—结构。

从表 1 可以看出,橡胶型 CPE 分子链中不包含偏二氯取代结构(CCl₂),含有少量邻二氯取代

结构(CHCl—CHCl),大部分为氯乙烯或乙烯-氯乙烯共聚物的结构,这表明橡胶型 CPE 的氯原子

主要以单取代的形式存在于分子链上。橡胶型 CPE 分子链上各结构具体分布如下:00000 含量由大到小的顺序为 CPE6135, CPE6335, CPE6235,CPE140B,表明 CPE6135 分子链上未被取代的链节最多;10000,01000 和 00100 的总含量由大到小的顺序为 CPE6135, CPE6335, CPE6235,CPE140B,表明 CPE6135 分子链上单氯取代链节最多;11001 和 01100 的总含量 4 种 CPE 接近,表明 4 种 CPE 分子链上邻二氯取代结构含量相差不大;10101,01010 和 10100 的总含量由大到小的顺序为 CPE140B, CPE6235, CPE6335,CPE6135,表明 CPE140B 分子链上氯乙烯链节含量最多,即含两个或多个氯原子的取代结构最多。由于氯原子主要以单取代的形式存在于分子链上,因此未被取代的链节越少,氯乙烯链节和单氯取代链节越多,相应的氯原子分布就越均匀。综合来看,氯原子分布的均匀程度由大到小的顺序为 CPE140B, CPE6235, CPE6335, CPE6135。

2.2 相对分子质量及其分布

橡胶型 CPE 的 GPC 测试结果和门尼粘度如表 2 所示。

表 2 橡胶型 CPE 的 GPC 测试结果和门尼粘度				
项 目	CPE6135	CPE6235	CPE6335	CPE140B
$\overline{M}_w$	390 739	297 544	400 568	260 476
$\overline{M}_n$	53 922	47 873	37 006	52 209
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	7.246	6.215	10.824	4.989
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	93	106	72	117

从表 2 可以看出,4 种 CPE 的 $\overline{M}_w$ 相差较大,CPE140B 的 $\overline{M}_w$ 最小,相对分子质量分布最窄;4 种 CPE 的门尼粘度由大到小的顺序为 CPE140B,CPE6235,CPE6135,CPE6335,即 CPE 的 $\overline{M}_w$ 越大,其门尼粘度越小。

2.3 残余结晶度

橡胶型 CPE 的 DSC 曲线及分析结果如图 5~8 和表 3 所示。

从图 5~8 可以看出,4 种 CPE 在 90 和 125℃附近均各有一个吸热峰,90℃左右的吸热峰是由未被氯化的 $-(CH_2)_n$ 链节(n 约为 54)形成的;

125℃附近的吸热峰是熔融峰,聚乙烯在氯化过程中,未被破坏的聚乙烯晶体边缘或内部分子链上引入了少量的氯原子,导致残余结晶出现缺陷,引起熔点降低,且缺陷程度不同,熔点降低的程度也不同。

从表 3 可以看出,4 种 CPE 的残余结晶度由

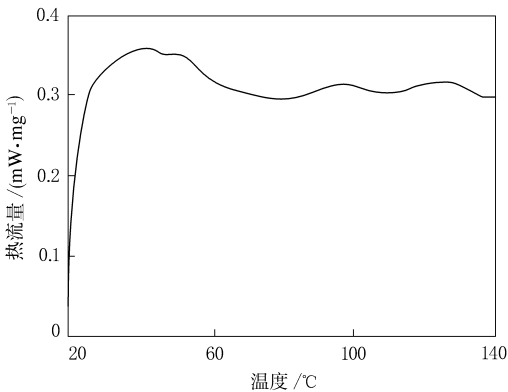


图 5 CPE6135 的 DSC 曲线

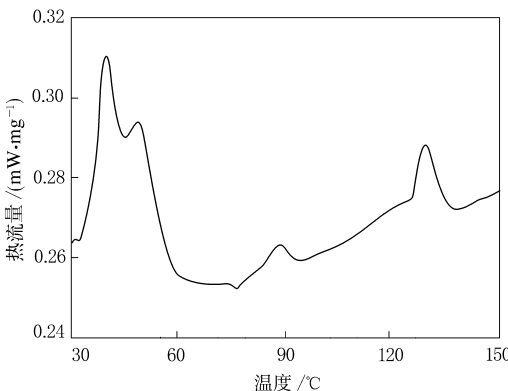


图 6 CPE6235 的 DSC 曲线

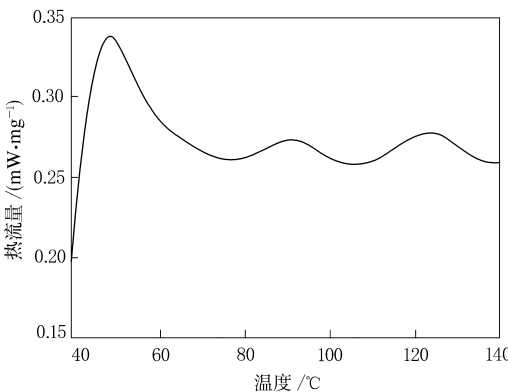


图 7 CPE6335 的 DSC 曲线

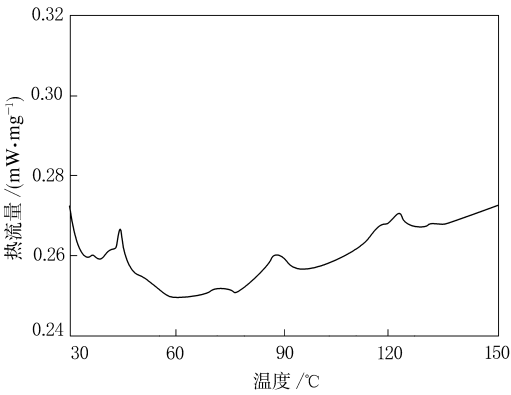


图8 CPE140B的DSC曲线

表3 橡胶型CPE的DSC分析结果

项 目	CPE6135		CPE6235		CPE6335		CPE140B	
温度/℃	95.6	124.8	90.3	130.0	90.9	123.6	90.0	123.2
吸热量/(J·g ⁻¹)	1.215	1.696	0.493	0.592	1.054	1.745	0.461	0.189
残余结晶度/%	1.00		0.40		0.96		0.22	

2.4 流变性能

橡胶型CPE的剪切粘度(η)与表观剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系曲线如图9所示。

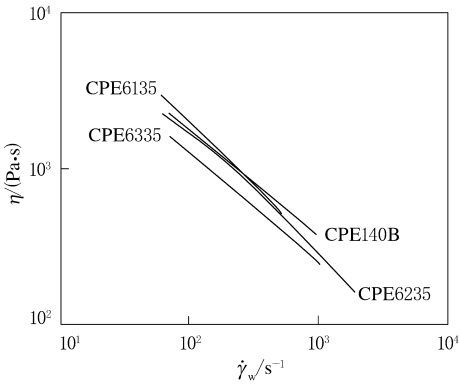


图9 橡胶型CPE剪切粘度与表观剪切速率的关系曲线

从图9可以看出,橡胶型CPE的剪切粘度随表观剪切速率的增大而减小,即橡胶型CPE熔体为典型的剪切变稀流体;4种CPE的初始粘度不同,剪切粘度受表观剪切速率的影响程度也不同。相对分子质量较大的柔性分子链在剪切场中易发生解缠和取向,粘切依赖性较大;同时长链分子在强剪切场中还可能发生断裂,相对分子质量下降,也导致粘度降低^[4]。CPE6235氯原子分布较均

大到小的顺序为CPE6135,CPE6335,CPE6235,CPE140B。分析原因认为,CPE的残余结晶主要由分子链中的长亚甲基序列 $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 5$)形成^[3],因此CPE的氯含量和氯原子的分布决定了其残余结晶度,CPE的氯含量越大,氯原子分布越均匀,其残余结晶度越小。

从表3还可以看出,4种CPE的吸热峰温度差不同,温度差由大到小的顺序为CPE6235,CPE140B,CPE6335,CPE6135。这表明,在加工过程中,CPE6135可以在较窄的温度范围内完全熔融并塑化均匀。

匀,分子链柔顺性好,因此粘切依赖性较大;CPE6335虽然相对分子质量最高,但是由于其相对分子质量分布较宽,相对分子质量较低的部分含量较大,因此熔体粘度较低,流动性较好。

橡胶型CPE的剪切应力(τ_w)与表观剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系曲线如图10所示。

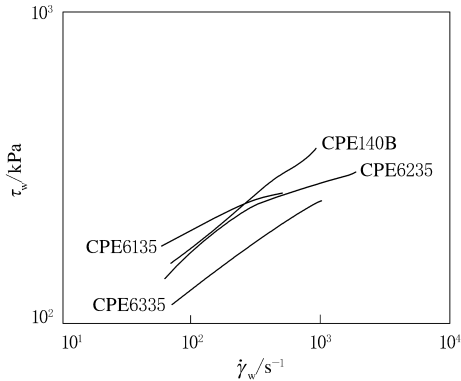


图10 橡胶型CPE剪切应力与表观剪切速率的关系曲线

从图10可以看出,随着表观剪切速率的增大,CPE剪切应力增大,各牌号CPE剪切应力增幅不同。曲线上任意一点的斜率即为该点的表观粘度,因此CPE140B的表观粘度较大,这与其分子链上氯原子的密度相对较大,分子链间作用力

较强有关。

3 结论

(1) 橡胶型 CPE 的氯原子主要以单取代的形式存在于分子链上。

(2) 4 种 CPE 的 $\overline{M}_w$ 由大到小顺序为 CPE6335, CPE6135, CPE6235, CPE140B; $\overline{M}_w$ 越大, CPE 的门尼粘度越小。

(3) 橡胶型 CPE 的氯含量越大, 氯原子分布越均匀, 其残余结晶度越小。

(4) 橡胶型 CPE 熔体为剪切变稀流体。

参考文献:

- [1] Keller F, Mügge C. Mikrostruktur untersuchungen mit hochauflösender magnetischer kernresonanz (^1H - und ^{13}C -NMR) an chlorhaltigen polymeren-1. linienzuordnung für chloriertes polyäthylen[J]. Plaste und Kautschuk, 1977, 24: 88.
- [2] Chai Z K, Shi L H, Sheppard R N. Microstructure of solution-chlorinated polyethylene by ^{13}C nuclear magnetic resonance [J]. Polymer, 1984, 25(3): 369-374.
- [3] 周子南, 李三喜, 吴盛容. 乙烯- α -烯烃共聚物序列结构 ^{13}C -NMR 研究[J]. 波谱学杂志, 1991(8): 63-72.
- [4] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.

收稿日期: 2004-06-17

Structure of CPE rubber

YI Hong-ling, HAO Meng-xuan, LIU Yu-zhen

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

Abstract: The chlorine distribution, molecular weight and its distribution, residue crystallinity and rheological properties of different CPE rubbers were investigated by C-NMR, GPC and DSC. The results showed that the chlorine atom was attached to the molecular chain in single substituted way; the order of $\overline{M}_w$ for 4 different CPE rubbers was as follows: CPE6335 > CPE6135 > CPE6235 > CPE140B, and the higher the $\overline{M}_w$, the lower the Mooney viscosity of CPE rubber; the higher chlorine content and more uniform distribution of chlorine atom in CPE rubber, the lower residue crystallinity; and CPE rubber melt was a shear thinning fluid.

Keywords: CPE; chlorine distribution; molecular weight; residue crystallinity; rheological properties

双凤公司橡胶粘合剂 RA 投产

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标识码: D

山东双凤股份有限公司投资 1 160 万元建设的年产 1 000 t 橡胶粘合剂 RA 项目近日投产。

粘合剂 RA 适合 NR, BR, SBR 等与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或金属板材以及各种裸钢的粘合, 是钢丝子午线轮胎、钢丝增强输送带、胶管及其它橡胶-金属复合制品的理想直接粘合剂。

近年来, 随着汽车、矿山等产业的发展, 粘合剂 RA 呈现供不应求的局面。双凤公司为适应市场需求, 采用先进的一步法工艺生产了这一产品, 不仅产品粘合作用强, 具有耐热、耐湿、耐蒸汽和盐水及防止金属锈蚀等性能, 而且还解决了生产

过程中的环境污染、质量不稳定问题。

(摘自《中国化工报》, 2004-10-11)

晨龙橡胶成为省高新技术企业

中图分类号: TQ336.8 文献标识码: D

浙江省科技厅近日公布了 2004 年第 3 批省高新技术企业名单, 浙江晨龙橡胶集团有限责任公司名列其中。

该公司主要经营交通安全设施、胶鞋等产品。近年研发的交通安全设施产品主要有橡胶分道体、橡胶道口标柱、橡胶缓冲块等 80 多个品种, 其中 8 项获国家专利, 橡胶分道体及橡胶道口标柱分别获国家级和省级高新技术产品称号。

(摘自《中国化工报》, 2004-10-25)