

液固法氯磺化聚乙烯橡胶的制备及性能研究

韩 龙 张宪君 王 莉 王俊程 赵季若*

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛 266042)

摘 要 通过以高密度聚乙烯(HDPE)、 Cl_2 和磺酰氯(SO_2Cl_2)作为反应试剂,采用液固本体法制备氯磺化聚乙烯(CSM)。液固法制备出氯含量为 30%~38%、硫含量为 0.6%~1.3%的 CSM,对其各项性能测试发现,液固法 CSM 的交联密度随硫含量的增大而降低;拉伸强度在此范围内几乎不变,均为 26MPa 左右;扯断伸长率随硫含量的增大而降低;其氯含量越高,回弹性越差,压缩永久变形越小;玻璃化温度(T_g)随分子链上极性氯原子含量的增加而升高;CSM 热分解过程分为 3 个阶段,分别为氯磺酰基的脱除、氯原子的脱除和降解反应。液固本体法制备的 CSM 符合 GB/T 30920—2014 氯磺化聚乙烯(CSM)橡胶的要求。

关键词 氯磺化聚乙烯,液-固本体法,性能,热稳定性

中图分类号 TQ333.92

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0104-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.025

Preparation and property of CSM rubber by liquid-solid method

Han Long Zhang Xianjun Wang Li Wang Juncheng Zhao Jiruo

(Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education/Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Shandong Province, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract Chlorosulfonated polyethylene (CSM) was prepared by liquid-solid method with high density polyethylene (HDPE), Chlorine(Cl_2) and sulfonyl chloride (SO_2Cl_2) as reaction reagents. CSM with chlorine content of 30% to 38% and sulfur content of 0.6% to 1.3% was prepared by this method, and FT-IR was used to prove the feasibility of the reaction. The performance tests showed that the crosslinking density of CSM decreased with the increase of sulfur content, and the tensile strength remained about 26MPa, and the elongation at break decreased with the increase of sulfur content. The higher the chlorine content, the worse the resilience and the smaller the compression permanent deformation. Glass transition temperature (T_g) increased with the increase of polar chlorine atoms on the molecular chains. The thermal decomposition process of CSM was divided into three stages. The removal of chlorosulfonyl groups, the removal of chlorine atoms, and the degradation reaction, respectively. The CSM prepared by liquid-solid method met the requirements of GB/T 30920—2014 chlorosulfonated polyethylene (CSM) rubber.

Key words chlorosulfonated polyethylene, liquid-solid method, property, thermal stability

氯磺化聚乙烯(CSM)由低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经过氯化 and 氯磺化反应制得,为白色或浅黄色弹性体。氯磺化聚乙烯由于其主链结构饱和,并且含有极性氯原子,因而具有优良的耐热性、耐候性、耐臭氧性和色泽稳定性^[1-3],作为特种橡胶使用,并广泛应用于防腐改性涂料、汽车零部件、软管、防水胶布、防水卷材、电线电缆和各类彩色橡胶制品^[4-6]。1952 年杜邦公司首次采用间歇溶液法实现了 CSM 的生产^[7-8]。20 世纪 80 年代,杜邦公司、日本东曹公司对传统溶液法进行了改进。在 20 世纪 90 年代,美国固特里奇、杜邦公司又相继开发了固

相法制备 CSM。采用溶液法制备的产品性能均一性好,但溶剂消耗量大、污染重、能耗高、生产效率低、 SO_2 利用率低。而采用固相法制备 CSM,具有反应时间短、成本低、污染少、工艺简单合理等优点,相对于溶液法,其前景更加广阔,因此具有较高的研究价值。近年来中国也以此为基础相继开发出了一些新方法^[9-10]。

本课题组根据曾经的工作^[11],采用液-固本体法制备 CSM,选用液体 SO_2Cl_2 替代气体 SO_2 ,大大提高了 SO_2 的利用率,简化了制备工艺。采用液固法制备出氯含量为 30%~38%、硫含量为 0.6%~

作者简介:韩龙(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料改性及应用研究。

联系人:赵季若(1958-),女,教授,博士研究生导师,主要研究方向为高分子材料改性加工。

1.3%的CSM,并对其结构与性能进行详细表征对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高密度聚乙烯(HDPE),韩国LG公司;Cl₂,青岛海晶化工集团有限公司;磺酰氯(SO₂Cl₂)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP),国药集团化学试剂有限公司;白炭黑,索尔维精细化工添加剂有限公司;高活性氧化镁,日本神岛公司;季戊四醇,天津市巴斯夫化工有限公司;促进剂TRA,广东杜巴新材料科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氯磺化聚乙烯(CSM)的制备

液-固法制备CSM的实验是在一个带有搅拌装置、Cl₂进出气口和温度计的三口烧瓶中进行的。将50g HDPE放入三口烧瓶中,不同用量的液体磺酰氯(以保证制备出不同硫含量的CSM)与0.03mol DOP充分混合均匀后倒入三口烧瓶中进行膨润,膨润时间一般在10min,接着向三口烧瓶中加入7.5g分散剂SiO₂进行搅拌共混,通入Cl₂ 10min,以排尽反应釜内的空气;室温开始加热反应至135℃,期间以吸收瓶增重,即HCl吸收量来监测反应程度;当反应至物料达到特定氯含量时,停止反应。将反应装置内温度降至60℃后与真空泵连接,抽滤10min,并用空气进行置换,直至残余尾气脱除干净,所得产物即为CSM。因为氯磺酰基团在产物中的所占比例较低(仅为1%左右),氯原子是其主要的取代基团,所以可以近似按聚乙烯氯化过程进行反应终点的控制。终点氯含量[$w(\text{Cl}\%)$]的计算公式可粗略估算,如式(1)所示。

$$w(\text{Cl}\%) = \frac{35.5\Delta m/36.5}{m_0 + 34.5\Delta m/36.5} \quad (1)$$

式中, Δm 为副产物HCl吸收的质量,g; m_0 为反应物HDPE的原始质量,g。

采用液固法制备不同氯含量、硫含量的CSM,其中试样1#:氯含量32.8%、硫含量1.26%;试样2#:氯含量34.6%、硫含量1.25%;试样3#:氯含量36.7%、硫含量1.23%;试样4#:氯含量38.2%、硫含量0.92%;试样5#:氯含量30.8%、硫含量0.68%。

1.2.2 CSM混炼胶

基本配方(质量份)CSM 100,高活性氧化镁 4,季戊四醇 3,促进剂TRA 2。在双辊开炼机上加入

CSM橡胶包辊,沿辊筒缓慢而均匀地加入氧化镁、季戊四醇、促进剂TRA的混合物,直至配合剂完全混入胶料。薄通下片,停放24h,待用。

1.2.3 CSM硫化胶

采用平板硫化机进行硫化,硫化条件:160℃×10MPa×40min。

1.3 测试与表征

按照GB/T 30920—2014要求,采用燃烧滴定法进行氯、硫含量测试;采用平衡溶胀法测其交联密度与网链间平均分子量^[12],准确称取1g硫化胶,将其置于甲苯溶液中密闭浸泡72h使之达到溶胀平衡,按照式(2)计算其交联密度和网链间平均分子量。

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{V[v^{1/3} - \frac{v}{2}]} \quad (2)$$

式中, μ 为所求橡胶的交联密度,由式(3)计算; χ 为聚合物与溶剂之间的相互作用参数,该实验测定中为0.401; V 为溶剂的摩尔体积,该实验测定中为106.3mL/mol; v 为橡胶的体积分数,由式(4)计算。

$$\mu = 1/(2\bar{M}_c) \quad (3)$$

式中, $\bar{M}_c$ 为网链平均分子量。

$$V = \frac{1}{1 + (\frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}})(\frac{\rho_p}{\rho_s})} \quad (4)$$

式中, m_s 为溶胀后橡胶质量,g; m_{ex} 为溶胀前橡胶质量,g; ρ_p 为橡胶密度,g/mL; ρ_s 为溶剂密度,0.866g/mL。

采用拉力机(AI-7000S型,台湾高铁科技股份有限公司)按照GB/T 528—1998测试拉伸性能;采用橡胶硬度计(LX-A型,上海险峰电影机械厂)按照GB/T 531—1999测试邵尔A硬度;按照GB/T 7759.1—2015测试试样的压缩永久变形,选用A型模具,常温,测试时间为72h,压缩永久变形 C 以初始压缩的百分数来表示,按式(5)计算。

$$C = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中, h_0 为试样初始高度,mm; h_1 为试样恢复后的高度,mm; h_s 为限制器高度,mm。

采用回弹机(GT-7042-RE型,台湾高铁科技股份有限公司),按照GB/T 1681—1991测试试样的回弹性,试样厚度为12mm,直径为29mm;采用差示量热仪(DSC,Q20型,美国TA公司)测试试样的玻璃化转变温度,以10℃/min的升温速率于-60~30℃区间测试;采用热失重仪(TG/DTG,

Q600 型,美国 TA 公司)测试、表征试样的热稳定性,在 N_2 气氛保护下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率于 $40\sim 600^\circ\text{C}$ 区间测试。

2 结果与讨论

2.1 交联密度及网链间平均分子量分析

对 5 种 CSM 试样采用平衡溶胀法进行交联密度测试,结果见表 1。

表 1 液固法制备不同氯含量、硫含量的 CSM 交联密度的比较

试样	交联密度 $\mu/\times 10^4$	网链间平均分子量 MC
1#	2.481	2016
2#	2.352	2126
3#	2.169	2305
4#	1.815	2755
5#	1.623	3081

由表 1 可见,其交联密度与硫含量成正比,试样 1#、2#、3# 的交联密度相差不大,这是因为三者硫含量基本相同,而试样 4#、5# 的交联密度随硫含量的减少而降低,网链平均分子量则随硫含量的减少而增大,这是因为硫原子存在于分子链上的氯磺酰基($-\text{SO}_2\text{Cl}$),硫含量的增加意味着作为硫化交联点的氯磺酰基含量增加,其交联密度随之增大,网链间平均分子量随之减小。

2.2 力学性能分析

液固法制备不同氯含量、硫含量的 CSM 力学性能的比较见表 2。

表 2 液固法制备不同氯含量、硫含量的 CSM 力学性能的比较

试样	硬度/ 邵 A	拉伸强度/ MPa	扯断伸 长率/%	100%定伸 模量/ MPa	300%定伸 模量/ MPa
1#	61	25.0	599	1.52	3.11
2#	56	25.9	630	1.25	2.71
3#	59	25.2	590	1.42	3.27
4#	57	26.4	656	1.36	2.83
5#	60	26.5	705	2.11	3.33

由表 2 可见,5 种试样的拉伸强度相差不大,均在 26MPa 左右,可以认为液固法制备的氯含量为 $30\%\sim 38\%$ 、硫含量在 $0.6\%\sim 1.2\%$ 的 CSM 橡胶中,其拉伸强度几乎为定值;而扯断伸长率试样 1#、2#、3# 相差不大,其与硫含量有关,3 种试样硫含量基本相同,意味着作为硫化交联点的氯磺酰基含量

大致相同,其交联密度相近,因此扯断伸长率相差不大,而试样 4# 和 5# 中硫含量逐渐降低,意味着分子链中的氯磺酰基含量随之降低,交联密度随之减小,其扯断伸长率随之升高,即扯断伸长率与硫含量与成反比。GB/T30920—2014 氯磺化聚乙烯(CSM)橡胶中规定,氯含量在 $33\%\sim 37\%$ 、硫含量在 $0.8\%\sim 1.2\%$ 的 CSM,其拉伸强度不低于 25MPa ,扯断伸长率不低于 500% ,因此本实验制备的 CSM 符合 GB/T 30920—2014 氯磺化聚乙烯(CSM)橡胶要求。

2.3 回弹性和压缩永久变形分析

CSM 作为一种特种橡胶,其缺点之一为压缩永久变形较大,而压缩永久变形与回弹性有关,因此对其进行测试,结果见表 3。

表 3 液固法制备不同氯含量、硫含量的 CSM 回弹性与压缩永久变形比较

试样	1#	2#	3#	4#	5#
回弹性/%	51	46	43	40	54
压缩永久变形/%	43.2	40.6	38.2	29.7	54.9

由表 3 可知,液固法制备的 CSM 的回弹性与氯含量成反比,即在氯含量为 $30\%\sim 38\%$ 的 CSM 中,氯含量越高,其回弹性越差,这是因为分子链上极性氯原子含量越多,分子链间相互摩擦力越大,内耗越多,即回弹性越差;而压缩永久变形随着氯原子含量的增大随之减小,同样是因为分子链上氯原子增多使分子链间内摩擦力增大,受外力作用时材料保持形状的能力越好,即压缩永久变形越小。表明在氯含量为 $30\%\sim 38\%$ 的 CSM 中,其氯含量越高,回弹性越差,压缩永久变形越小,即保持形状的能力越好。

2.4 玻璃化温度(T_g)分析

1#—5# CSM 的 DSC 曲线见图 1。

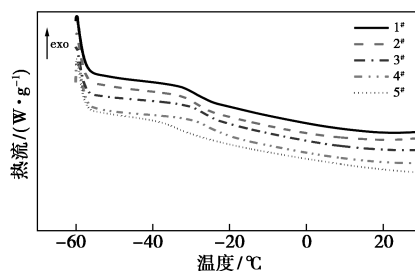


图 1 1#—5# CSM 的 DSC 曲线图

由图可知,1#、2#、3#、4# 和 5# CSM 的 T_g 分别为 -30°C 、 -28°C 、 -26°C 、 -25°C 和 -33°C 。对

比5种样品的氯含量可以发现,随着分子链中极性氯原子含量的增加,分子链间相互内摩擦力增大,分子链运动能力随之减弱, T_g 升高。

2.5 热稳定性分析

1[#]—5[#] CSM 的 TG/DTG 曲线见图2,相关数据见表4。

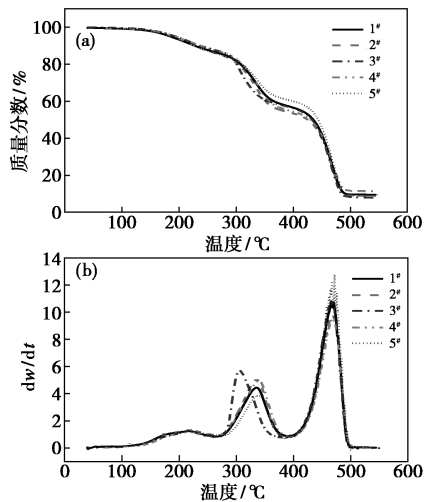


图2 1[#]—5[#] CSM 的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

表4 液固法制备不同氯含量、硫含量的 CSM 热失重对比

试样	热失重/%		
	150~260℃	260~350℃	350~480℃
1 [#]	13.5	28.4	47.8
2 [#]	13.2	29.2	46.2
3 [#]	13.4	30.2	45.3
4 [#]	12.7	33.9	44.3
5 [#]	11.6	24.6	51.3

通过图2可以看出,CSM的热分解过程由3个热失重平台组成。查阅文献[13]可知,第一个平台在150~260℃,为分子链中氯磺酰基的脱除和分解,生成SO₂和氯化氢;第二个平台在260~350℃,为分子链上氯化氢的脱除;第三个平台在350~480℃,主要为分子骨架的断裂,即降解反应。

从图2中可以看出,5种不同氯含量、硫含量的CSM具有大致相似的热稳定性。从表4可知,第一阶段5种试样的失重量分别为13.5%、13.2%、13.4%、12.7%、11.6%,对应各自硫含量可以发现,硫含量与该阶段的失重量成正比,即硫含量越高,该阶段失重量越大;第二阶段5种试样的失重量分别为28.4%、29.2%、30.2%、33.9%、24.6%,对应各自氯含量可以发现,氯含量与该阶段的失重量成正

比,即氯含量越高,该阶段失重量越大;第三阶段5种试样的失重量分别为47.8%、46.2%、45.3%、44.3%、51.3%,对应各自氯含量可以发现,氯含量与该阶段的失重量成反比,即氯含量越高,意味着分子链中碳、氢的相对含量越低,该阶段失重量越小。

3 结论

(1)采用液固本体法制备氯磺化聚乙烯橡胶,选用液体磺酰氯代替气体SO₂,提高了SO₂的利用率,简化了生产工艺,为氯磺化聚乙烯橡胶的工业化生产提供了一条新思路。液固法制备的CSM符合GB/T 30920—2014 氯磺化聚乙烯(CSM)橡胶的要求。

(2)对采用液固法制备出的氯含量为30%~38%、硫含量为0.6%~1.3%的CSM橡胶进行各项性能的比较,发现其交联密度随硫含量的增大而降低;拉伸强度在此范围内几乎不变,均为26MPa左右;扯断伸长率随硫含量的增大而降低;分子链中氯含量越高,其回弹性越差,压缩永久变形越小; T_g 随极性氯原子含量的增加而提高。

(3)对不同氯含量、硫含量的CSM进行热性能测试,发现其热分解过程分为3个阶段,第一阶段为分子链上氯磺酰基的脱除,其热失重量随着硫含量的增加而增大,第二阶段为分子链上氯原子的脱除,其热失重量随着氯含量的增加而增大,第三阶段为降解反应,热失重量随着氯含量的增加而减小。

参考文献

- [1] Kablov V F, Bulgakov A V, Keibal N A, et al. Chlorosulfonated polyethylene modified with aminoderivatives of glycidyl methacrylate[J]. Polymer Science, 2012, 5(2): 102-105.
- [2] Safronov S A, Gaidadin A N, Kuratova A V. Dynamic thermoplastic elastomer based on chlorosulfonated polyethylene[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2012, 85(12): 1939-1949.
- [3] Nanda M, Chaudhary R N P, Tripathy D K. Dielectric relaxation of conductive carbon black reinforced chlorosulfonated polyethylene vulcanizates[J]. Polymer Composites, 2010, 31(1): 152-162.
- [4] Kotek J, Kelnar I, Studenovsky M, et al. Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(13): 4876-4881.
- [5] Tanrattanakul V, Petchkaew A. Mechanical properties and blend compatibility of natural rubber-chlorosulfonated polyethylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 99(1): 127-140.

(下转第113页)