

预交联型 CR 的结构对其加工性能的影响

傅志峰 郭 伟 张银亭

(北京化工大学 100029)

张学义 张继森

(山西省化工厂, 大同 037500)

摘要 研究了预交联型 CR 溶胶组分的门尼粘度 $[ML(1+4)100\text{ }^{\circ}C]$ 、凝胶组分的交联密度和溶胶/凝胶质量比对其加工性能的影响。结果表明, 降低溶胶组分的门尼粘度、增大凝胶组分的交联密度和质量分数, 都可改善预交联型 CR 的加工性能, 使其表观粘度下降、挤出膨胀率减小、表面光滑度提高。

关键词 预交联型 CR, 溶胶, 凝胶, 表观粘度, 挤出膨胀率, 表面光滑度

CR 尤其是非硫调节型 CR 的加工性能较差, 在挤出时, 挤出膨胀率大、易变形、表面光滑度低。为此, 国外开发了易加工型 CR, 如杜邦公司的 WB 和 TW、日本电气化学公司的 EM 40 和 MT40 及拜耳公司的 214 和 215。易加工型 CR 含有微凝胶组分, 它是由可溶于甲苯的线形或轻度支化结构的 CR 组分(以下称溶胶组分)与不溶于甲苯的网状交联结构的 CR 组分(以下称凝胶组分)以胶乳状态掺混均匀后, 经凝聚、干燥而得的共混胶。因为其中含有网状交联结构组分, 所以又称为预交联型 CR^[1]。这种橡胶的回缩性低, 混炼时在很短的时间内即可获得均匀、光滑的胶片, 而普通 CR 需混炼较长时间方可成片, 因此采用预交联型 CR 可节约混炼时间、降低加工费用。用这种橡胶注射和挤出的型件, 尤其是形状复杂的型件, 表面光洁、棱角清晰、尺寸稳定性好且挤出膨胀率低。

本实验采用氯丁二烯与交联单体共聚制备具有交联结构的 CR 胶乳, 使其与线形结构的 CR 胶乳按一定比例掺混均匀, 经盐水凝聚、水洗、辊压干燥, 得到了含有预交联结构的 CR 共混胶^[2,3]。研究了溶胶组分的门

尼粘度、凝胶组分的交联密度和溶胶/凝胶组分的质量比对预交联型 CR 加工性能(表观粘度、挤出膨胀率和表面光滑度)的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

氯丁二烯和二乙烯基苯, 聚合级; 松香、石油磺酸钠、氢氧化钠和过硫酸钾, 均为工业级, 以上产品均由山西省化工厂提供。

1.2 预交联型 CR 的制备

在 3 000 mL 三口瓶中, 氯丁二烯与交联剂按一定比例进行乳液共聚, 达到预定转化率后终止反应, 得到具有交联结构的 CR 胶乳, 然后与线形结构的 CR 胶乳按一定比例混合均匀, 经盐水凝聚、水洗、辊压干燥, 得到含有预交联结构的 CR 共混胶。

1.3 测试方法

预交联型 CR 凝胶组分交联密度的测定方法见文献[2]。溶胶组分的门尼粘度 $[ML(1+4)100\text{ }^{\circ}C]$ 的测定按 GB/T 1232—92 进行。预交联型 CR 加工性能的测定在孟山都加工性能试验机中进行, 毛细管直径为 15.11 mm, 长径比为 20:1, 温度为 95 $^{\circ}C$, 以 0.508, 5.08, 15.24 和 50.8 $mm\cdot min^{-1}$ 四个不同的速度挤出。表观粘度由挤出压力计算; 挤出膨胀率用挤出胶条的平均直径与模

作者简介 傅志峰, 男, 32 岁。副教授。北京化工大学在职博士生。主要从事乳液聚合、氯丁橡胶和活性自由基聚合等领域的研究。已发表论文 10 余篇。

口直径的差和模口直径的比值来表示; 表面光滑度分为七级, 按 A, B, C, E, F, G 顺序依次下降。

2 结果与讨论

2.1 预交联型 CR 溶胶组分门尼粘度对其加工性能的影响

预交联型 CR 溶胶组分的门尼粘度[ML (1+4)100 °C] 对其加工性能的影响如图 1、2 和表 1 所示。

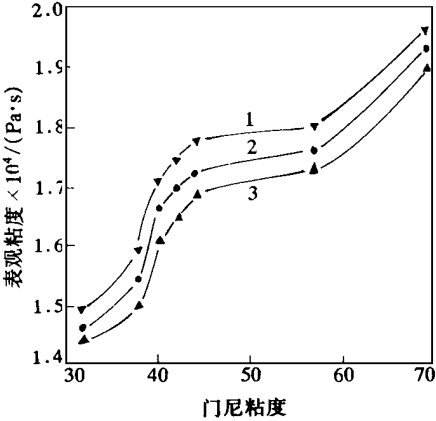


图 1 预交联型 CR 溶胶组分的门尼粘度对其表观粘度的影响

1—凝胶组分的交联密度为 2.21×10^{-5} , 溶胶/凝胶质量比为 5/1; 2—凝胶组分的交联密度为 2.87×10^{-5} , 溶胶/凝胶质量比为 4/1; 3—凝胶组分的交联密度为 4.62×10^{-5} , 溶胶/凝胶质量比为 3/1

由图 1 可知, 溶胶组分的门尼粘度从 70 降至 40 这段区间内, 预交联型 CR 的表观粘度下降比较平缓, 低于 40 以后, 表观粘度随门尼粘度的降低而急剧下降。从图 2 可知, 随着溶胶组分门尼粘度的下降, 挤出膨胀率减小, 尺寸稳定性增加。由表 1 可知, 溶胶组分的门尼粘度越小, 挤出胶条的表面光滑度越高。

以上试验结果说明, 降低溶胶组分的门尼粘度, 会明显改善预交联型 CR 的加工性能。我们认为, 这是由于溶胶组分在挤出过程中起到了类似增塑剂的作用, 使胶料具有良好的流动性, 降低了表观粘度, 提高了挤出

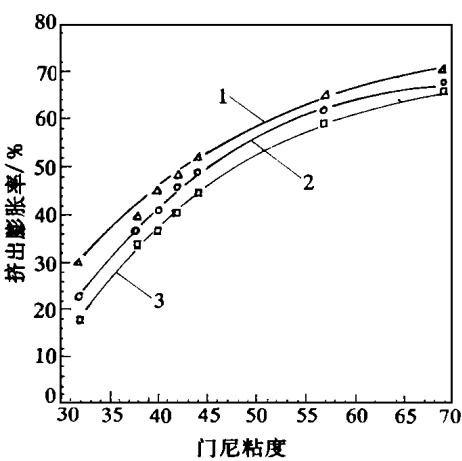


图 2 预交联型 CR 溶胶组分的门尼粘度对其挤出膨胀率的影响
注同图 1

表 1 预交联型 CR 溶胶组分的门尼粘度对其挤出胶条表面光滑度¹⁾的影响

门尼粘度	试 样 编 号 ²⁾		
	1	2	3
32	B C C D	B B C C	A B C C
38	B C D D	B B C D	B B C D
40	C C E E	B C C D	B B C C
42	C D E F	B C C D	B C C D
44	C D E F	B C D D	B C C D
57	C D E F	C D D E	C C D D
69	E F G G	D E E F	D D E F

注: 1) 以 0.508, 5.08, 15.24 和 50.8 mm²·min⁻¹ 四个速度挤出时的挤出物表面光滑度等级; 2) 同图 1。

速度, 表面光滑度也明显提高。显然, 溶胶组分的门尼粘度越小, 上述作用越显著。早期发表的专利^[4, 5] 认为, 加入相对分子质量十分低的 CR (可流动性 CR) 组分, 可增大 CR 挤出物的表面光滑度, 这与本试验的研究结果一致。

2.2 预交联型 CR 凝胶组分交联密度对其加工性能的影响

预交联型 CR 凝胶组分的交联密度对其加工性能的影响如图 3、4 和表 2 所示。

从图 3 和 4 可以看出, 在试验范围内, 预交联型 CR 的表观粘度和挤出膨胀率随着凝胶组分交联密度的增大而线性下降。由表 2

可知, 挤出胶条的表面光滑度随着凝胶组分交联密度的增大而提高。

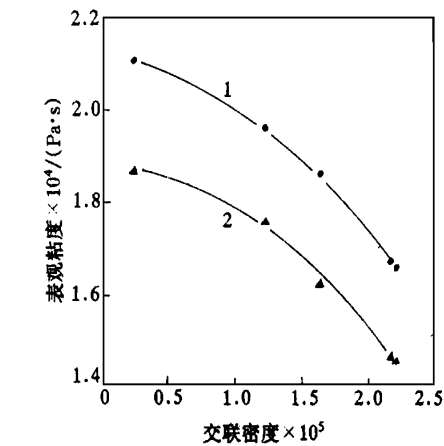


图 3 预交联型 CR 凝胶组分的交联密度对其表观粘度的影响

1—溶胶组分的门尼粘度为 42, 溶胶/凝胶质量比为 4/1; 2—溶胶组分的门尼粘度为 32, 溶胶/凝胶质量比为 4/1

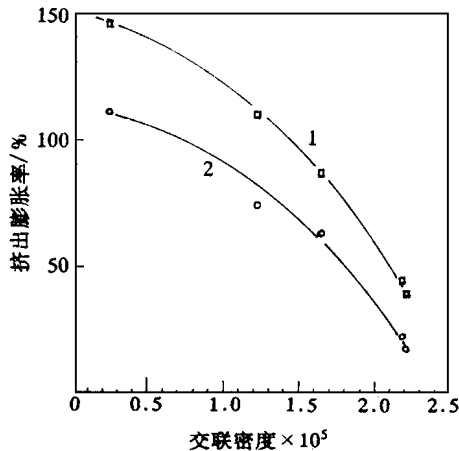


图 4 预交联型 CR 凝胶组分的交联密度对其挤出膨胀率的影响
注同图 3

表 2 预交联型 CR 凝胶组分的交联密度对其挤出胶条表面光滑度¹⁾的影响

试样 ²⁾	交联密度×10 ⁵				
	0.24	1.22	1.64	2.18	2.21
1	D F G G	C D D F	C C D D	B C C D	A B C D
2	D D E F	C C D D	B C C D	B B C C	A B C C

注: 1)同表 1 注 1); 2)同图 3。

以上试验结果说明, 提高凝胶组分的交联密度, 会使预交联型 CR 的加工性能得到显著改善, 其表观粘度下降, 挤出膨胀率减小, 表面光滑度提高。我们认为, 由于凝胶组分以微交联结构存在, 起到了防止变形和保持尺寸稳定的作用, 使挤出物的挤出膨胀率或模压制品的收缩率下降。显然, 凝胶组分的交联密度越大, 对加工性能的改善越显著。预交联型 CR 正是由于溶胶和凝胶两种组分共同作用的结果, 才使其具有十分优异的流动和挤出性能, 制品的表面光洁、尺寸稳定。有报道⁹采用多官能团的交联单体, 如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 取代双甲基丙烯酸乙二醇酯, 在相同用量下, 由于交联程度增大, 因此对其加工性能的改善效果更加显著。

2.3 预交联型 CR 溶胶/凝胶质量比对其加工性能的影响

在溶胶组分的门尼粘度为 42, 凝胶组分的交联密度为 2.21×10^{-5} 的条件下, 考察了溶胶/凝胶质量比对加工性能的影响, 结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出, 若线形 CR 的表观粘度较大, 则挤出压力较高, 挤出膨胀率较大, 挤出胶条的表面也较粗糙。当溶胶/凝胶组

表 3 预交联型 CR 溶胶/凝胶质量比对其加工性能的影响

项 目	溶胶/凝胶质量比					
	100/0	6/1	4/1	2/1	1/1	1/2
表观粘度×10 ⁻⁴ /(Pa·s)	1.75	1.66	1.46	1.41	1.39	1.26
挤出膨胀率/%	93	74	22	18	13	8
表面光滑度*	D E F G	C D D E	B B C C	A B C C	A B C D	A B C D

注: *同表 1 注 1)。

分的比例达到 4/1 时,即凝胶组分在共混胶中的质量分数达到 0.2 时,共混胶的表观粘度和挤出膨胀率与线形 CR 相比均大幅度下降,挤出胶条的表面光滑度也显著提高。但继续增大凝胶组分质量分数,对加工性能的改进效果已不明显,而且会使共混胶的拉伸强度下降,这方面的研究将另文发表。

3 结语

采用溶胶、凝胶两种组分以胶乳形式共混的方法所得到的预交联型 CR 具有良好的加工性能。降低溶胶组分的门尼粘度、增大凝胶组分的交联密度或者提高凝胶组分的质量分数,都能使预交联型 CR 的加工性能得到改善,即表观粘度下降、挤出膨胀率减小、表面光滑度提高。

参考文献

- 1 王亚平,蔡平.预交联型氯丁橡胶.合成橡胶工业,1991,14(1):61~65
- 2 付力.T型氯丁橡胶的研究:[学位论文].北京:北京化工大学,1994
- 3 Fu Z F, Zhang Y T. The synthesis of precrosslinked poly-chloroprene rubber. Proceedings of the Third International Joint Symposium between BUCT and CNU, Beijing, Ma Runyu Ed. 1996: 36~39
- 4 Pariser R, Hundred B. Method of preparing elastomeric blend or benzene soluble chloroprene polymer and a cross-linked chloroprene polymer. USA, USP 3042652. 1964
- 5 Jungk H, Pariser R. Polychloroprene sol-gel blend. USA, USP 3147317. 1964
- 6 门肋孝.氯丁二烯弹性体组合物.日本,日本公开特许公报,49-22444. 1974

收稿日期 1997-08-06

Influence of Precrosslinked CR Structure on Its Processibility

Fu Zhifeng, Guo Wei and Zhang Yinting

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Zhang Xueyi and Zhang Jisen

(Shanxi Chemical Factory 037500)

Abstract The influence of the Mooney viscosity[ML(1+4)100 °C] of sol component, the crosslinking density of gel component and the sol/gel mass ratio of the precrosslinked CR on its processibility was investigated. The results showed that the decrease of the Mooney viscosity of sol component and the increase of the crosslinking density and the mass proportion of gel component resulted in the improved processibility, the lower apparent viscosity and extrusion swell, and the smoother extrudate surface of precrosslinked CR.

Keywords precrosslinked CR, sol, gel, apparent viscosity, extrusion swell, surface smoothness

《高分子辞典》出版

由冯新德院士主编的《高分子辞典》已经正式出版。这部辞典约 170 万字,收词 7 000 余条,范围包括高分子化学、高分子物理、高分子工程与工艺学、高分子材料(含塑料、橡胶、纤维、胶粘剂、涂料等)及其加工应用、天

然高分子、功能高分子等,突出了全、准、新的原则,选词力求兼顾到高分子的所有领域;对选入的词条都予以详细解释,包括定义、特点、表征、应用、原理、过程等,使读者能了解词条本身及与其相关的知识。

(本刊讯)