

促进剂 TMTD 对 CO/ECO 并用胶性能的影响

李业成, 罗权焜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究促进剂 TMTD 用量对均聚型氯醚橡胶(CO)/共聚型氯醚橡胶(ECO)并用胶硫化特性、物理性能、耐热老化性能和高温压缩永久变形的影响。结果表明,在 CO/ECO 并用胶中加入促进剂 TMTD,胶料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,硫化胶的耐热老化性能下降;硫化胶的物理性能在促进剂 TMTD 用量为 1 份时较好;在合适的二次硫化条件($160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$)下,添加适量的促进剂 TMTD,可以减小并用胶的高温压缩永久变形。

关键词:促进剂;均聚型氯醚橡胶;共聚型氯醚橡胶;硫化特性;耐热老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.91 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)03-0151-03

氯醚橡胶根据聚合方式的不同可分为均聚型氯醚橡胶(CO)和共聚型氯醚橡胶(ECO)两种。CO 是由环氧氯丙烷单独聚合而成;ECO 是由环氧氯丙烷和环氧乙烷共聚而成,为饱和杂链极性弹性体。CO 和 ECO 都具有耐热、耐油、耐候等优点^[1],广泛应用于胶管和密封材料中^[2];同时,CO 与 ECO 的相容性较好,并用后可使其它性能有不同程度的提高。

氯醚橡胶可用多种硫化体系进行硫化。采用硫脲类促进剂 NA-22 与促进剂 TMTD 并用硫化体系硫化氯醚橡胶,可大幅度改善胶料的硫化平坦性,且胶料不易焦烧。本工作研究了在硫脲类促进剂 NA-22 硫化体系中加入促进剂 TMTD 对 CO/ECO 并用胶性能的影响,为要求耐热老化性能好和高温压缩永久变形小的产品的配方设计提供参考依据。

1 实验

1.1 原材料

CO(型号 C-65)和 ECO(型号 H-55),武汉有机实业股份有限公司产品;其余配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

CO 50, ECO 50, 硬脂酸 2, 炭黑 N220 40, 防老剂 NBC 1, 促进剂 NA-22 1.2, 酸接受

体四氧化三铅 5, 促进剂 TMTD 变量。

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MM4310C 型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLB-D250KN 油压电热平板硫化机, 浙江湖州宏图机械厂产品; XXL-2500N 材料拉力机, 上海化工机械四厂产品; 401 型老化箱, 上海沪南科学仪器联营厂产品。

1.4 试样制备

首先将开炼机辊距调至 1 mm, 分别投入 CO 和 ECO, 混合均匀后调大辊距, 使生胶包辊, 然后依次加入硬脂酸、防老剂和补强填充剂, 最后加入促进剂。待胶料混合均匀后再薄通, 并打三角包和卷各 5 次, 调大辊距至 2.5 mm 出片; 停放 4 h 以上后返炼出片。

用油压平板硫化机硫化试样。硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1.2t_{90}$, 二次硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528—1998 测定; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测定; 高温压缩永久变形按 GB/T 7759—1996 测定, 试验条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$, 压缩率为 25%; 热空气老化性能按 GB/T 3512—2001 测定, 试验条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶硫化

曲线和硫化特性参数的影响分别如图1和表1所示。

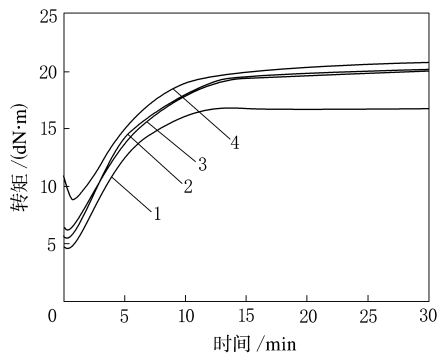


图1 促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶硫化曲线(160 °C)的影响

促进剂 TMTD 用量: 1—0 份; 2—0.5 份; 3—1 份; 4—1.5 份。

表1 促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶硫化特性参数(160 °C)的影响

项 目	促进剂 TMTD 用量/份			
	0	0.5	1	1.5
$M_L / (dN \cdot m)$	4.54	5.64	5.88	8.90
$M_H / (dN \cdot m)$	16.77	19.99	20.23	20.67
t_{10} / min	1.52	1.63	1.70	2.05
t_{90} / min	16.12	15.88	15.77	13.08

从图1和表1可以看出,在 CO/ECO 并用胶中加入促进剂 TMTD,胶料的硫化特性得到了明显的改善。随着促进剂 TMTD 用量的增大,胶料的 t_{10} 延长,操作安全性提高; t_{90} 缩短,硫化速度加快;但 M_H 变化不大,说明胶料的交联密度没有明显提高。

2.2 物理性能

促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶物理性能的影响如图2所示。

从图2可以看出,在 CO/ECO 并用胶中加入少量促进剂 TMTD,硫化胶的拉伸强度增大,拉伸伸长率和撕裂强度减小。随着促进剂 TMTD 用量的增大,硫化胶的拉伸强度减小,拉伸伸长率略有增大,撕裂强度明显提高,而邵尔 A 型硬度变化不大。综上所述,当促进剂 TMTD 用量为 1 份时,CO/ECO 并用胶的物理性能较好。

2.3 耐热老化性能

促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶耐热老化性能的影响如图3所示。

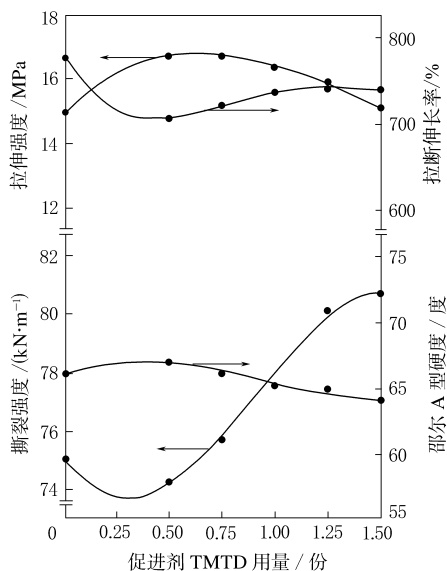


图2 促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶物理性能的影响

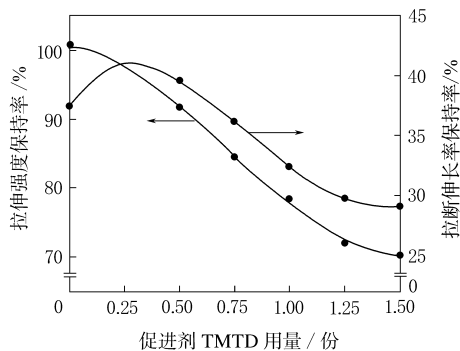


图3 促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶耐热老化性能的影响

从图3可以看出,在 CO/ECO 并用胶中加入促进剂 TMTD,经 150 °C × 48 h 热空气老化后,硫化胶的拉伸强度保持率逐渐下降;而拉伸伸长率保持率在促进剂 TMTD 用量超过 0.5 份后才逐渐下降;当促进剂 TMTD 用量超过 1.25 份,二者的下降趋势减缓。氯醚橡胶在通常的硫化时间内硫化反应往往并未结束,因而在高温老化条件下同时受后硫化反应和老化反应的影响。可见,在硫脲类促进剂 NA-22 硫化体系中加入促进剂 TMTD,CO/ECO 并用胶的耐热老化性能下降。

2.4 高温压缩永久变形

促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶高温压缩永久变形的影响如图4所示。

从图4可以看出,随着促进剂 TMTD 用量的

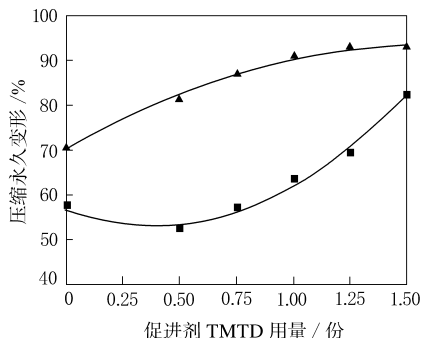


图4 促进剂 TMTD 用量对 CO/ECO 并用胶
高温压缩永久变形的影响

▲—正常硫化; ■—经过二次硫化。

增大,CO/ECO 并用胶的高温压缩永久变形增大;当促进剂 TMTD 用量超过 1 份,增大趋势减缓。而试样经过二次硫化后的高温压缩永久变形在促进剂 TMTD 用量小于 0.75 份时有所下降;随着促进剂 TMTD 用量的进一步增大,高温压缩永久变形也增大。由此可见,在合适的二次硫化条件下,添加适量的促进剂 TMTD,可以减小

CO/ECO 并用胶的高温压缩永久变形。

3 结论

(1)随着促进剂 TMTD 用量的增大,CO/ECO 并用胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, M_H 变化不大。

(2)当促进剂 TMTD 用量为 1 份时,CO/ECO 并用胶的物理性能较好。

(3)加入促进剂 TMTD,CO/ECO 并用胶的耐热老化性能下降。

(4)在合适的二次硫化条件下,加入适量的促进剂 TMTD,可以减小 CO/ECO 并用胶的高温压缩永久变形。

参考文献:

- [1] Kunio Mori, Yoshiro Nakamura. Improvement of sour gaso-line resistance for epichlorohydrin rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(4): 665-674.
- [2] 杜喜林,郝相城,杜国忠,等. 氯醇橡胶的性能及在制冷压缩机密封中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(5): 19-21.

收稿日期:2003-09-18

Effect of TMTD on properties of CO/ECO blend

LI Ye-cheng, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of TMTD on the curing behaviour, physical properties, heat aging property and permanent set at high temperature of CO/ECO was investigated. The results showed that the t_{10} of CO/ECO blend extended and the t_{90} reduced, and the heat aging property of its vulcanizate degraded by adding TMTD; the better physical properties of vulcanizate were obtained by using 1 phr of TMTD; and the permanent set at high temperature of vulcanizate after proper post-cure ($160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$) improved by adding TMTD.

Keywords: accelerator; CO; ECO; curing behaviour; heat aging property

华橡液压硫化机技术先进

中图分类号: TQ330.4+7 文献标识码: D

福建华橡自控技术股份有限公司研发的 LLY-B1750×4600×2 型液压轮胎硫化机,近日通过福建省经贸委组织的鉴定。专家认为,该产品技术先进,达到国际先进水平,具有广阔的市场前景。

该项目被列入 2001 年国家重大技术装备国产化创新研制项目和 2001 年福建省重点科技项目。新产品机体采用侧板框架式结构,开合模过

程采用液压驱动,垂直升降,可保证开合模机构稳定;加压机构与机座间连接设有导向定位装置,大大提高了重复定位精度;机内设立下死点限位装置,可确保动作的可靠性和安全性。液压电气控制系统先进可靠、维修方便,中心机构采用套管连接,结构紧凑,有创新性。经测试,新产品各项性能参数高于国内同类机型,且所需动力更小,节约能耗,效率高。

(摘自《中国化工报》,2004-02-02)