

ECH-AGE 共聚氯醚橡胶室温硫化的研究

杨济活

(华中理工大学, 武汉 430074)

摘 要

由环氧氯丙烷(ECH)与烯丙基缩水甘油醚(AGE)共聚的氯醚橡胶,分子链侧基上含有不饱和双键,选用硫代乙酰胺/促进剂 TMTD、过氧化物/双马来酰亚胺、三乙烯四胺/促进剂 NA-22、三乙烯四胺/促进剂 TMTD 等 4 种硫化体系在室温下自然硫化,都得到较好效果。其中以硫代乙酰胺/促进剂 TMTD 体系室温硫化效果最好,过氧化物/双马来酰亚胺体系硫化速率较快。

关键词: 室温硫化, 环氧氯丙烷-烯丙基缩水甘油醚, 溶胀法

1 前言

氯醚橡胶以其优良的耐油性和耐候性而受到人们重视。烯丙基缩水甘油醚-环氧氯丙烷-环氧乙烷三元共聚物的耐热、耐臭氧性能较为突出,国外已经开发并应用于汽车燃料系统的橡胶配件^[1]。不饱和氯醚橡胶的硫化,国内外均有报道^[2,3],但室温硫化的报道则很少见到。

鉴于 ECH-AGE 二元共聚弹性体侧链上有不饱和双键^[4],我们选用了 4 种胶料配方进行室温条件下的自然硫化试验。以凝胶重量百分数、凝胶溶胀百分数表征初期交联状态,对 4 种胶料配方进行了研究。

2 实验

2.1 原料

ECH-AGE 共聚弹性体由湖北省化学研究所合成。其余各种配合剂均系国产工业品。

2.2 实验方法

胶料混炼在开炼机上进行,辊温 30℃,混炼时间为 15min,下片厚度为 3mm。将胶片在室温(25℃)下放置一定时间,使之自然硫化。然后取样切片,于分析天平上称重(G_1),然后加入四氢呋喃在室温下浸泡,试样经溶去未交联部分后取出,在 25℃下,使其表面的溶剂挥发后称重(G_2),然后置于真空

干燥箱内,于 55℃真空干燥至恒重,称取干凝胶重量(G_3)

$$\text{凝胶含量}(\%) = \frac{\text{干凝胶重}(G_3)}{\text{试样重}(G_1)} \times 100$$

$$\text{凝胶溶胀率}(\%) =$$

$$\frac{\text{溶胀凝胶重}(G_2) - \text{干凝胶重}(G_3)}{\text{干凝胶重}(G_3)} \times 100$$

胶料物理机械性能测试按国家标准进行。

3 结果与讨论

3.1 三乙烯四胺/促进剂 NA-22 硫化体系和三乙烯四胺/促进剂 TMTD 硫化体系

国外曾报道,多亚乙基胺与烷基秋兰姆多硫化物可在室温下使饱和型氯醚橡胶硫化^[5],并认为多胺类/硫脲类体系只有在高温下才能硫化。而我们的实验表明,不饱和氯醚橡胶用多胺类/硫脲类体系或多胺类/秋兰姆体系均可在室温下硫化。我们通过用正交设计探索配方组成,得到了较好的配方。配方之一是: ECH-AGE 共聚物 100; 三乙烯四胺 4; 促进剂 TMTD 2; 氧化镁 10; 硬脂酸锌 1; 防老剂 MB 1.5。配方之二是: 将配方一中的 2 份促进剂 TMTD 改为 1 份促进剂 NA-22,其余全同。根据上述配方,进一步

作凝胶溶胀试验,得出了氯醚橡胶的室温硫化时间与凝胶溶胀率的关系图(见图1、图2)。

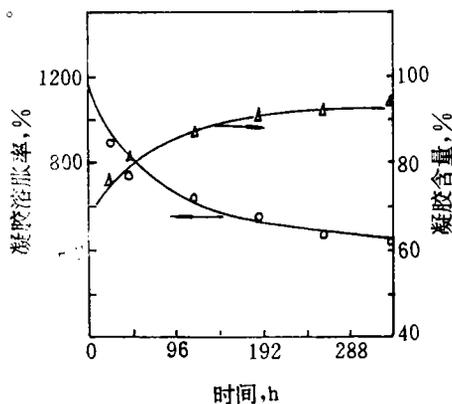


图1 三乙烯四胺/促进剂NA-22硫化体系的室温交联情况

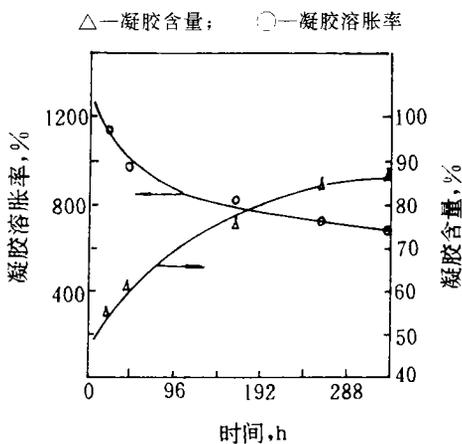


图2 三乙烯四胺/促进剂TMTD硫化体系的室温交联情况

从图1可看出,室温硫化48h之前,凝胶含量(表征交联密度)增加较快,其后则增加较慢,336h达到93%。凝胶溶胀率则是开始未形成交联时很大,但随交联密度的加大而下降较快。

由图2可见,因促进剂TMTD为酸性超促促进剂,硫化速度低于图1的多胺类/硫脲类体系。而且在室温硫化条件下,多胺类/硫脲类体系更适于合成橡胶的硫化。

3.2 过氧化物/双马来酰亚胺硫化体系

在一般情况下,是通过查找过氧化物在

特定温度下的半衰期来确定其硫化点。但在室温条件下,12h即达到半衰期的过氧化物既不安全,又不易保存,室温硫化困难。我们用过氧化物/有机多官能团共交联体系来解决此问题。曾选用过氧化二异丙苯、过氧化羟基异丙苯、过氧化环己酮、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物等,以及环烷酸钴、对醌二肟、苄二肟、*N,N'*-4,4'-二苯基双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、二苯醚双马来酰亚胺等共交联剂进行试验。优选出的配方是: ECH-AGE 共聚物 100; 间亚苯基双马来酰亚胺 7; 过氧化羟基异丙苯 7; 硬脂酸 1; 四氧化三铅 6; 防老剂NBC 1.5。其试验结果如图3所示。

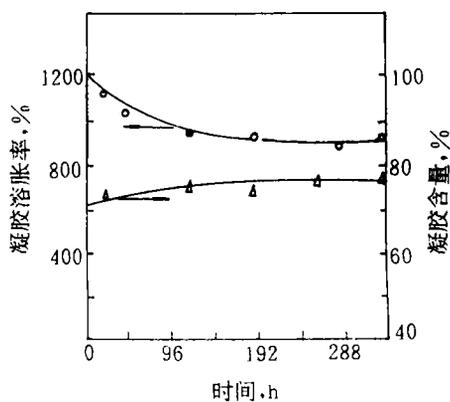


图3 过氧化物/双马来酰亚胺硫化体系的室温交联情况

△—凝胶含量; ○—凝胶溶胀率

由图3可见,自然硫化24h,其凝胶量即趋于稳定,说明其硫化起点快,但至336h仍只有76%左右。这可能是因为在空气中的交联比在密闭或惰性条件下的交联更不易发生^[6]。

3.3 硫代乙酰胺/秋兰姆类硫化体系

硫代乙酰胺与二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类、秋兰姆类等其它超促进剂相似,均含有 $\text{C}=\text{S}$ 键,能使具有活泼氯甲基的聚合物交联。经多次试验找到的优选配方为: ECH-AGE 共聚物 100; 硫代乙酰胺 1; 促进剂

TMTD 2;氧化镁 3;硬脂酸锌 2;防老剂 NBC 1.5。试验结果如图 4 所示。

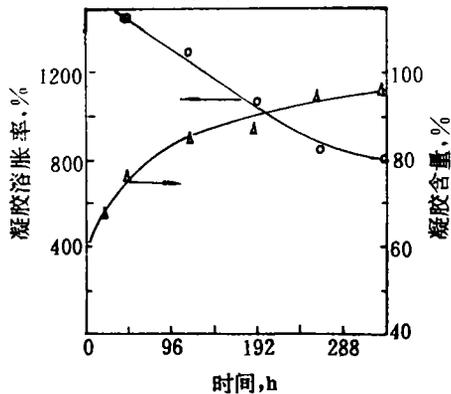


图 4 硫代乙酰胺/促进剂 TMTD 硫化体系室温交联情况

△—凝胶含量; ○—凝胶溶胀率

图 4 表明,硫代乙酰胺/促进剂 TMTD 体系硫化起步后,随着时间的延长,交联密度不断增大,直至 336h 其凝胶含量达到 96% 时,仍有增长的趋势,其凝胶溶胀率的下降速率也很显著,可见这一硫化体系的效果最佳。

3.4 各种硫化体系胶料的物理机械性能

不同硫化体系的室温交联情况对比如图 5 所示。

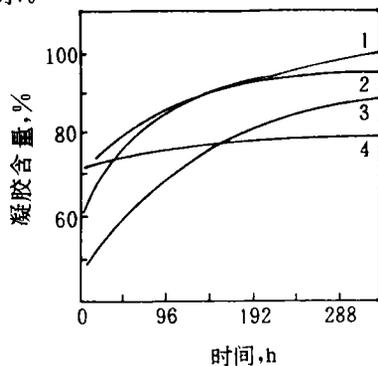


图 5 不同硫化体系的室温交联情况

1—硫代乙酰胺/促进剂 TMTD;2—三乙烯四胺/促进剂 NA-22;3—三乙烯四胺/促进剂 TMTD;4—过氧化羟基异丙苯/双马来酰亚胺

由图 5 可见,336h 时的凝胶含量为:硫代乙酰胺/促进剂 TMTD>三乙烯四胺/促进剂 NA-22>三乙烯四胺/促进剂 TMTD>过氧化物/双马来酰亚胺。但过氧化羟基异丙苯/双马来酰亚胺体系的硫化速率较快,24h 后即趋于稳定。若在密封或惰性条件下交联,将会提高凝胶含量。

不同硫化体系胶料的物理机械性能测试结果见附表。附表说明,室温交联密度越大、凝胶含量越多,物理性能就越好。它为不饱和氯醚橡胶的室温交联应用提供了依据。

附表 不同硫化体系胶料的物理机械性能

硫化体系	拉伸强度 MPa	扯断伸长率, %	邵尔 A 型硬度度
硫代乙酰胺/促进剂 TMTD	5.3	460	66
三乙烯四胺/促进剂 NA-22	4.6	520	52
三乙烯四胺/促进剂 TMTD	3.9	420	44
过氧化物/双马来酰亚胺	2.1	180	32

注:样品的室温硫化时间为 336h。

4 结论

用上述 4 种硫化体系在高温下自然硫化不饱和氯醚橡胶 ECH-AGE 共聚物时,硫代乙酰胺/促进剂 TMTD 的硫化效果最好,过氧化物/双马来酰亚胺的硫化速率较快。

参考文献

[1]奥本忠兴、市川昌好,橡胶协会志(日文),59[5],290 (1986)。
 [2]周培光、谢洪泉,合成橡胶工业,[2],87(1986)。
 [3]中村仪郎,橡胶协会志(日文),54[4],201(1981)。
 [4]谢洪泉、朱业湘,特种合成橡胶,[1],16(1980)。
 [5]日本专利,昭 47-45587。
 [6]神原周主编,橡胶和塑料助剂实用便览,274,化学工业出版社,北京,1970。

(收稿日期:1993-04-05)

(下转第 82 页)

和物理性能以及红外光谱图基本一致,国产 C₅ 石油树脂可替代进口 C₅ 石油树脂。

(2)胶料中加入 C₅ 石油树脂后,可改善其工艺加工性能,增加胶料的互粘性,对硫化特性和产品的最终性能无明显影响。C₅ 石油树脂在 SBR 中适宜用量为 3~6 份,在 NR/BR 中适宜用量为 2~4 份。C₅ 石油树脂与其它增粘树脂相比,具有增粘效果好、价格低等优点,是一种适于大量推广使用的产品。

参考文献

- [1]O' Connor, F. M. and Slinger, J. L., Rubber World, 183[1], 19(1983).
- [2]Hkirhhoff 等,第六届澳大利亚橡胶工艺协会论文(1983.10)。
- [3]JAPAN 昭 58-13647(1981)。
- [4]方世壁,高分子通讯,(1),14(1989)。
- [5]"C₅ 石油树脂"样本,淄博油漆厂。
- [6]"C₅ 石油树脂"样本,淄博南定有机化工厂。

(收稿日期:1993-01-30)

Application of C₅ Petroleum Resin in Rubber Compound

Liu Yansheng, Qin Tiewu, Huang Wei and Fu Jingzhen

(Beijing Tyre Factory, Beijing)

Abstract

A comprehensive test is carried out with C₅ petroleum resin used in the blend of SBR, NR and BR. The result shows that the domestic resin is quite similar to the imported one in the properties, the addition of appropriate level of resin gives no significant effect on the physical properties of the compound; C₅ resin gives a significant effect on the adhesion of the compound and is a product worth introducing widely.

Keywords: C₅ petroleum resin, SBR, NR/BR blend, adhesion

(上接第 85 页)

Study of RTV Systems for ECH-AGE

Yang Jihuo

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei)

Abstract

As epichlorohydrin-allyl glycidyl ether (ECH-AGE) copolymer contains unsaturated double bonds at its molecular chain side groups, four systems of 1) thioacetamide/acc. TMTD, 2) peroxide/bis maleimide, 3) triethylenetetramine/acc. NA-22 and 4) triethylenetetramine/acc. TMTD were selected for self-vulcanisation at room temperature, and better results obtained. Thioacetamide/acc. TMTD was the most efficient for RTV, while peroxide/bis-maleimide was faster in cure rate.

Keywords: RTV, epichlorohydrin-allyl glycidyl ether (ECH-AGE), swelling.