

环氧化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的性能研究

向福如 马兴明 明双 淡 宜 陈山玉

(四川联合大学高分子材料系, 成都 610065)

摘要 用苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)的甲苯/环己烷溶液与乙酸和过氧化氢“就地”制造的过乙酸反应的方法制备环氧化SBS。考察了环氧基质量分数对环氧化SBS性能的影响。结果表明,环氧化SBS的环氧基质量分数为0~0.06时,其相对分子质量基本不变;拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率及扯断永久变形均随环氧基质量分数的增大而略微下降;耐油性和粘性提高。

关键词 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 环氧化, 耐油性, 粘性

苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)环氧化反应是含双键弹性体的主要改性方法之一。因此方法可使胶料的耐油性、粘性提高而引起人们的关注。

80年代初,原苏联曾进行环氧化热塑性弹性体的性能研究。最近,我国赵龙等^[1]研究了60℃下的SBS环氧化反应。

本研究选择国产SBS于30~35℃下进行环氧化改性。对环氧化SBS的相对分子质量、物理性能、耐油性、粘性、热稳定性等进行考察。

1 实验

1.1 主要原材料

SBS, YH792, 巴陵石油化学工业公司合成橡胶厂产品; 变压器油, 25#, 兰州炼油厂产品; 石油树脂, 软化点为(117±2)℃, 辽宁鞍山化工一厂产品; 萜烯树脂, 软化点为(77±2)℃, 广东封开县林产化工厂产品; 其余试剂均为化学纯。

作者简介 向福如, 男, 56岁。副教授。1965年成都工学院高分子材料专业毕业。现从事聚合物合成与改性的教学和科研工作。获省重大科技成果三等奖和四等奖各两项。已发表论文30余篇, 申请发明专利一项。

1.2 仪器与设备

XK-160型双辊炼胶机; XL-25型平板硫化机; XL-100A型拉力试验机; LX-A型邵尔硬度计; TGS-2型热重分析仪; PE-410型凝胶渗透色谱仪。

1.3 SBS环氧化反应

在带有搅拌机、回流冷凝器、温度计及恒压加料管的三颈瓶中,将SBS溶于1:1(质量比)的甲苯/环己烷溶剂中,其质量浓度为100 g·L⁻¹。通入氮气保护,进行搅拌,按SBS/乙酸为100 g/0.75 mol的比例加入乙酸。在30~35℃温度下于1.5 h内滴加与乙酸等物质的量的过氧化氢。在此温度下保温一定时间。反应结束后用乙醇凝聚,去离子水洗至中性,然后在真空箱中干燥至质量恒定。

将厚(2±0.3) mm的SBS胶片置于一定浓度的相同物质的量的乙酸、过氧化氢反应液中,于(60±2)℃处理3 h后用水洗至中性,即得环氧化SBS胶片。

1.4 试样制备及测试分析

将改性前后的SBS在双辊混炼机上出片,然后在平板硫化机上于180℃压制5 min后冷却,制得相应规定厚度的试样。

环氧基质量分数按文献[2]的方法测定。

相对分子质量用凝胶渗透色谱仪测定。拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形按GB/T 528-92测定。硬度按GB/T 531-92测定。粘合强度按文献[3]的方法测定。耐油性的测定方法如下:精确称取20 mm×20 mm×2 mm的不同环氧基质量分数的SBS胶片,将胶片悬于(25±2)℃的25#变压器油中,48 h后取出,用汽油洗涤30 s,再用滤纸将表面吸干,测量其质量变化率。热重分析(TG)在空气气氛中,升温速率为10℃·min⁻¹条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 环氧基SBS的相对分子质量

不同环氧基质量分数的SBS的数均相对分子质量(M_n)见表1。由表1可知,SBS环氧基化后,其相对分子质量基本未变。原因是SBS环氧基化反应温度较低,尽管过乙酸存在,但因条件缓和,SBS不易降解或交联。

表1 环氧基质量分数与相对分子质量的关系

环氧基质量分数	$M_n \times 10^{-4}$
0	9.23
0.021	9.12
0.048	9.18
0.060	9.14

2.2 环氧基SBS的性能

2.2.1 物理性能

SBS环氧基化后,环氧基质量分数对物理性能的影响见图1。由图1可见,在试验范围内拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形均随环氧基质量分数的增大而缓慢降低,硬度变化不大。因为SBS环氧基化程度有限,SBS软段聚丁二烯的结构未受大的影响,所以SBS环氧基化后,其物理性能仍较好。

2.2.2 耐油性

通过测定环氧基SBS在25#变压器油中的质量变化率来研究环氧基质量分数对其耐油性的影响,试验结果见图2。由图2可

知,环氧基SBS浸油后质量变化率随环氧基质量分数的增大而降低。当环氧基质量分数为0.06时,其质量变化率为59%左右。说明SBS环氧基化后,由非极性转变为具有一定极性,从而使耐油性提高。同时研究还发现,未改性SBS试样浸油后彻底破坏;而环氧基质量分数仅为 4.5×10^{-3} 的环氧基SBS试样,虽然质量变化率较大,但由于其表面形成

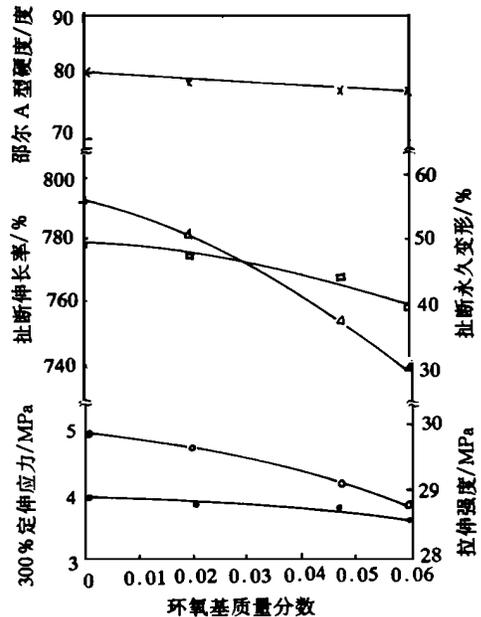


图1 环氧基质量分数对物理性能的影响

●—300%定伸应力; ○—拉伸强度; △—扯断伸长率;
□—扯断永久变形; ×—邵尔A型硬度

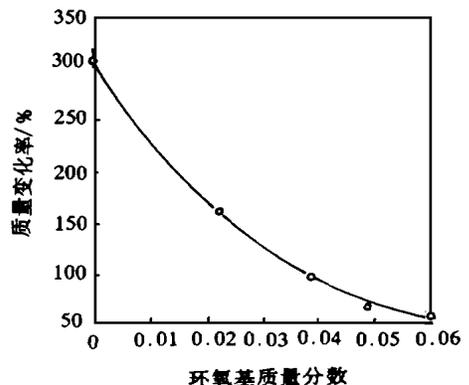


图2 环氧基质量分数对耐油性的影响

一层均匀的环氧化膜, 试样完好。这为提高 SBS 制品的耐油性开辟了一条新途径。

2.2.3 粘合性

环氧化 SBS 胶粘剂是由环氧化改性 SBS、萘烯树脂、石油树脂、防老剂 1010、防老剂 DLTP、紫外线吸收剂 UV-9 等按一定配比溶于 1:1(质量比)的甲苯/环己烷中配成固形物质量分数为 0.35 的溶液。以 SBS 胶片/牛皮鞋面革为被粘物, 其质量分数对粘合强度的影响见图 3。由图 3 可见, SBS 环氧化后, 其粘合强度随环氧基质量分数的增大而明显提高。环氧化 SBS 配制的胶粘剂, 加入适量的固化剂, 其粘合强度比未加者略有提高。因为环氧化 SBS 含有一定量的环氧极性基团, 当加入固化剂后, 除 SBS 本身聚苯乙烯硬段聚集形成的物理交联外, 尚含有类似环氧树脂形成的化学交联, 使分子内聚力增大, 所以其粘合性有明显的改善。

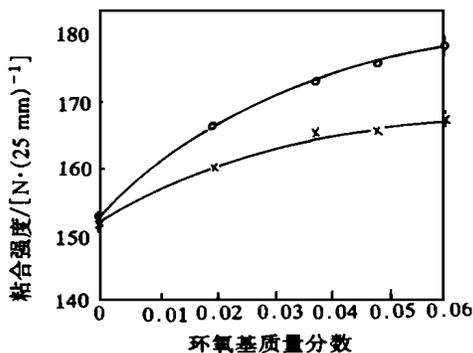


图 3 环氧基质量分数对粘合性的影响

×—胶粘剂; ○—胶粘剂+固化剂

2.2.4 热稳定性

环氧化 SBS 与未环氧化 SBS 的 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 可见, 环氧基质量分

数为 0.048 的 SBS 与未环氧化 SBS 的起始失重温度相同, 其温度为 296 °C, 而失重 50% 的温度分别为 459 和 464 °C。由此表明, SBS 环氧化程度不太高时, 其热稳定性与未环氧化 SBS 相近。

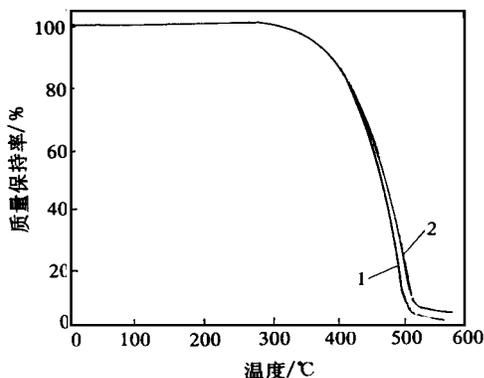


图 4 环氧化 SBS 的 TG 曲线图

1—未环氧化 SBS; 2—环氧化 SBS

3 结语

SBS 环氧化改性后, 环氧基质量分数在 0~0.06 范围内, 相对分子质量基本未变; 拉伸强度、300% 定伸应力、扯断伸长率及扯断永久变形随环氧基质量分数的增大而略微下降, 硬度变化不大; SBS 环氧化后, 耐油性和粘合性明显提高, 热稳定性变化很小。

参考文献

- 1 赵 龙, 穆瑞凤, 王用威, 等. SBS 环氧化反应. 合成橡胶工业, 1997, 20(2): 94~96
- 2 虞兆年. 涂料工艺(增订本), 第二分册. 北京: 化学工业出版社, 1996. 548
- 3 向福如, 马兴明, 丁明双, 等. TC-1 型 SBS 胶粘剂的研制. 四川化工, 1991(3): 18

收稿日期 1998-01-17

Study on Properties of Epoxidized SBS

Xiang Furu, Ma Xingming, Ding Mingshuang, Dan Yi and Chen Shanyu

(Department of Polymer Materials, Sichuan Union University 610065)

Abstract The epoxidized SBS was prepared by the reaction of the toluene and cyclohexane

solution of SBS with the peroxy acetic acid which was made in situ with acetic acid and hydrogen peroxide. The effect of the mass fraction of epoxy groups on the properties of epoxidized SBS was investigated. The results showed that the molecular weight of epoxidized SBS changed little when its mass fraction of epoxy groups was in the range of 0 ~ 0.06; the tensile strength, modulus at 300% elongation, elongation at break and permanent set at break decreased slightly and the oil resistance and adhesion strength improved as the mass fraction of epoxy groups increased.

Keywords SBS, epoxidation, oil resistance, adhesion strength

滚针轴承用橡胶圈的研制

滚针轴承用橡胶圈是在滚针轴承中起封油和挡针作用的骨架橡胶制品,其性能的优劣直接影响到滚针轴承的运转和使用寿命。现将我厂滚针轴承用橡胶圈的研制情况简介如下。

(1) 产品结构和技术要求

滚针轴承用橡胶圈的结构如图1所示。由于滚针轴承用橡胶圈是在 $-35 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的油性环境中使用,因此要求产品的耐油、耐热、耐磨、防锈和密封性能良好,橡胶与金属的粘合强度大于 3 MPa 。

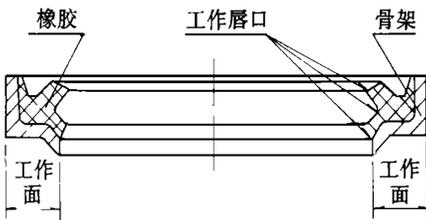


图1 滚针轴承用橡胶圈的结构示意图

(2) 胶料配方及性能

根据产品的性能要求和结构特点,经多次试验,确定胶料的配方为: NBR (JSR N220S) 40; NBR (JSR N230S) 60; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.0; 防老剂 RD 1.5; 防老剂 4010 0.8; 古马隆树脂 6; 邻苯二甲酸二丁酯 10; 白炭黑/氧化锌/高耐磨炭黑/半补强炭黑 105; 硫黄 0.5; 促进剂 TMTD/DM/CZ 3.5, 合计 233.3。硫化胶性能

[硫化条件 $(150 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15\text{ min}$]为: 拉伸强度 17.2 MPa ; 扯断伸长率 437% ; 扯断永久变形 8% ; 压缩永久变形 $(100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 22\text{ h}, \text{压缩} 20\%) 21\%$; 邵尔 A 型硬度 74 度; 脆性温度 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$; 硫化胶与骨架金属的粘合强度 5.8 MPa ; $125\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 热空气老化后: 拉伸强度变化率 -13.91% , 扯断伸长率变化率 -19.36% , 硬度变化 $+5$ 度; $1\text{ }^{\#}$ 标准油中浸泡后 $(100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h})$: 硬度变化 $+6$ 度, 体积变化率 -7.38% ; $3\text{ }^{\#}$ 标准油中浸泡后 $(100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h})$: 硬度变化 -4 度, 体积变化率 $+8.13\%$ 。

(3) 骨架的表面处理

金属骨架表面镀锌处理后,用 pH 值为 $0.5 \sim 2$ 的五酸(铬酐、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸)钝化处理 $0.5 \sim 3\text{ min}$,在镀锌层上形成钝化膜,然后在 $60 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥 $5 \sim 10\text{ min}$,以进一步提高骨架的防锈能力及其与橡胶的粘合强度。

(4) 制造工艺

将钝化处理后的骨架用汽油清洗并晾干后,涂开姆洛克胶粘剂 CH205,室温下晾置 $30 \sim 45\text{ min}$;胶料经热炼后用精密预成型机下料(圆圈状);骨架和圆圈状胶料装模,模压硫化后即可得成品。

(5) 结语

我厂生产的滚针轴承用橡胶圈经装配使用证明其耐油、耐热、耐磨、防锈和密封性能良好,满足了用户要求,现已投入批量生产。
(湖北省襄樊市国营橡胶总厂 赵忠春供稿)