

硫化剂 TCY 对丙烯酸酯橡胶的硫化特性

马文石 吴绍吟

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要 研究了硫化剂 TCY 对丙烯酸酯橡胶(ACM)的硫化特性。通过改变硫化温度, 分析了硫化反应活化能, 并研究了硫化剂及助硫化剂在不同用量下的硫化特性和硫化胶性能。试验结果表明, 硫化剂 TCY 对活性氯型 ACM 具有低温快速硫化能力, 其硫化反应活化能为 $60.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 添加少量硫黄作为 ACM 的助硫化剂, 可有效提高胶料的硫化速度和交联度, 硫化胶的综合性能良好。

关键词 丙烯酸酯橡胶, 硫化剂 TCY, 硫化特性, 活化能

丙烯酸酯橡胶(ACM)是一种耐高温、耐热油的特种合成橡胶, 若按其共聚单体和硫化单体的类型及硫化特性可分为氯型、环氧型、非冷流型和自交联型四类。目前, 活性氯型 ACM 通常采用羧酸钾(或钠)盐(皂)和硫黄并用作交联剂。皂/硫黄在交联过程中通过脱氯化钾或氯化钠与脂肪酸生成多硫键, 或者在碱性条件下, 含氯单体转化成羟基, 进而缩聚形成醚键交联, 达到硫化的目的。然而, 采用此种硫化体系不但需要较高的硫化温度和较长时间的二段硫化, 而且所得硫化胶的综合性能也不理想^[1,2]。

近年来, 国外开发了硫化活性氯型 ACM 的新型硫化剂三聚硫氰酸(TCY), 它不但硫化速度快, 交联程度高, 而且对 ACM 的特性无不良影响^[3,4]。本课题采用硫化剂 TCY 对 ACM 的硫化特性进行了较为系统的研究, 通过改变硫化温度, 分析了硫化反应活化能, 并研究了硫化剂及助硫化剂在不同用量下的硫化特性和硫化胶性能。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM, 牌号 Acron AR-801, 日本东亚油漆公司产品; 硫化剂 TCY, 日本东京化成株式会社产品; 其它均为工业级橡胶原料。

1.2 基本配方

ACM 100; 硬脂酸 1.5; 白矿油 1.0; 防老剂 D 1.0; 高耐磨炉黑 60; 硫化剂 TCY

变量; 促进剂及助剂 变量。

1.3 工艺

生胶在开炼机上塑炼 2~3 min, 包辊后先加入小料, 然后加入炭黑, 混炼均匀再加入硫化剂, 经交替打三角包、薄通 3~4 次后出片, 存放 12 h 后再返炼、硫化。

1.4 性能测试

(1)混炼胶的硫化特性采用 LH-II 型圆盘转子振荡硫化仪在设定温度下测定其硫化仪曲线。交联(硫化)总反应在某一时刻的反应速率用任意时刻的转矩 M 对硫化时间 t 的导数 dM/dt 表示; 硫化速度指数(V_c)用 $100/(t_{90}-t_{s2})$ 表示, 其中 t_{90} 为试样达到正硫化的时间, t_{s2} 为初期硫化时间; 交联程度用 ΔM ($\Delta M = M_H - M_L$)表示。

(2)物理性能测定。硬度按 GB/T 531—92 测定; 拉伸性能按 GB/T 528—92 测定; 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定; 热空气老化性能按 GB 3512—89 测定。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下 ACM 的硫化特性

硫化剂 TCY 硫化 ACM 的硫化仪曲线见图 1。从图 1 可以看出, 硫化剂 TCY 对 ACM 具有较高的硫化能力。即使硫化温度控制在 125°C , 胶料的诱导期也只有 2 min, t_{90} 为 18 min, 此时转矩为 $2.5 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。硫化胶具有较好的综合性能。从硫化仪曲线还可以看出, 虽然在不同温度下硫化, 但随着时间的延长, 硫化胶的交联密度最终接近同一程度。说明这一体系符合阿累尼乌斯关于化学反应速度与时间的变

作者简介 马文石, 男, 36 岁。讲师。1996 年毕业于华南理工大学高分子材料专业, 获博士学位。主要从事聚合物电化学、橡胶加工等应用基础研究。已发表论文 10 余篇。

化规律,由此导出硫化温度与时间的关系式,则有:

$$\lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_a}{2 \cdot 303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$
$$\lg \frac{t_1}{t_2} = E_a K$$

式中 $K = \frac{1}{2 \cdot 303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$
 t_1 ——硫化温度 T_1 下的正硫化时间, min;
 t_2 ——硫化温度 T_2 下的正硫化时间, min;
 R ——气体常数,为 $8.3143 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
 E_a ——硫化反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

通过以上关系式对不同温度下 ACM 的硫化曲线进行处理,以 $\lg \frac{t_1}{t_2}$ 对 K 作图,得到硫化剂 TCY 对 ACM 硫化时的硫化反应活化能约为 $60.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见,硫化剂 TCY 对活性氯型 ACM 具有低温快速硫化能力。

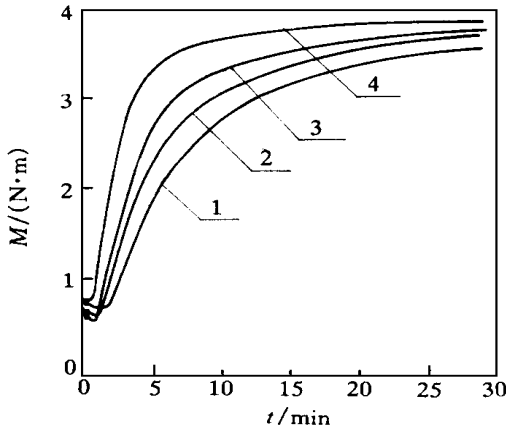


图 1 不同温度下 ACM 的硫化曲线
1—125 °C; 2—135 °C; 3—145 °C; 4—160 °C

2.2 硫化剂 TCY 用量不同时 ACM 的硫化特性

硫化剂 TCY 用量不同时 ACM 胶料的硫化曲线见图 2, 图 3 是对图 2 进行动力学分析的结果。从图中可以看出,当硫化剂 TCY 用量在 2.0 份以下时,其用量变化对 ACM 胶料的焦烧时间、 V_c 和 ΔM 有显著影响。当硫化剂 TCY 用量为 0.5 份时,焦烧时间为 3.5 min,此时胶料有较充足的操作时间和较低的粘度。但是,当硫化剂 TCY 用量超过 2.0 份时,ACM 胶料的焦烧时间、 V_c 和 ΔM 没有明显变化。硫

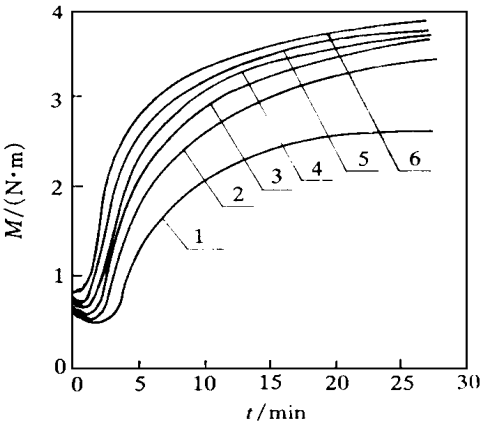


图 2 硫化剂 TCY 用量不同时 ACM 的硫化曲线
1—0.5 份; 2—1.0 份; 3—1.5 份; 4—2.0 份;
5—3.0 份; 6—4.0 份

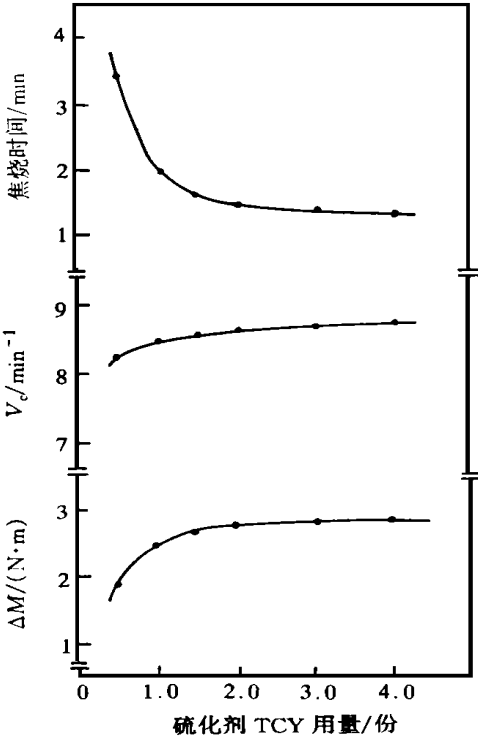


图 3 ACM 混炼胶用硫化仪硫化的反应动力学特征
硫化剂 TCY 用量对 ACM 硫化胶物理性能的影响见表 1。从表 1 可见,随着硫化剂 TCY 用量的增大,ACM 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,而扯断伸长率出现先上升再下降的变化规律。值得一提的是,当硫化剂 TCY 用量由 1.5 份增大到 2.0 份时,定伸应力提高 3~4 倍,变化较大。从性能指标看,硫化剂 TCY 用量为 1~2 份时基本上可以满足实际生产中的使用要求。

表 1 硫化剂 TCY 用量对 ACM 硫化胶性能的影响

项 目	硫化剂 TCY 用量/ 份					
	0. 5	1. 0	1. 5	2. 0	3. 0	4. 0
邵尔 A 型硬度/ 度	58	66	67	67	69	71
100%定伸应力/ MPa	1. 28	1. 61	1. 63	5. 50	6. 10	6. 30
拉伸强度/ MPa	11. 5	13. 9	14. 1	15. 2	15. 3	15. 3
扯断永久变形/ %	10	8	8	10	6	4
扯断伸长率/ %	250	273	265	260	240	220
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	25. 7	21. 9	21. 8	21. 1	19. 5	20. 6

注: 1) 促进剂及助剂总量为 2. 0 份; 2) 硫化条件为 135 ℃× 15 min。

2. 3 硫黄的助硫化作用

皂/ 硫黄并用是目前 ACM 硫化的一个常用硫化体系, 并且硫黄对其交联密度起着决定性作用^[4]。为了进一步了解硫黄对 ACM 硫化过程的影响, 试验对比了硫黄用量不同时 ACM 胶料的硫化特性及硫化胶性能, 结果见表 2。

从表 2 可见, 加入硫黄会迅速缩短胶料焦烧时间和正硫化时间, 提高硫化速度和交联度。说明用硫化剂 TCY 硫化 ACM 时, 硫黄有助硫化的作用。另外, ACM 硫化胶的定伸应力显著提高, 拉伸强度、扯断伸长率及撕裂强度也有所提高。但是, 当硫黄用量过大时, 虽然 ACM 硫化胶的交联密度提高了, 但其耐热老化性能下降, 并且在停放过程中表面出现“喷霜”现象。这说明当加入过量的硫黄时, 硫黄在 135 ℃下不但形成了多硫键, 而且还有部分硫黄没有反应, 这也可能是导致 ACM 硫化胶耐压缩永久变形性较差的一个原因。

3 结论

(1)硫化剂 TCY 对活性氯型 ACM 具有低温快速硫化能力, 其硫化反应活化能约为 60. 52 kJ·mol⁻¹。

表 2 硫黄用量对 ACM 胶料性能的影响

项 目	硫黄用量/ 份		
	0	0. 4	1. 2
硫化特性(135 ℃)			
ΔM/(N·m)	2. 2	2. 7	2. 9
焦烧时间/ min	4. 0	1. 5	1. 0
正硫化时间/ min	19. 0	10. 0	8. 0
V ₉₀ / min ⁻¹	6. 7	9. 1	14. 3
硫化胶性能(135 ℃× t ₉₀)			
邵尔 A 型硬度/ 度	69	71	73
100%定伸应力/ MPa	1. 67	5. 50	5. 20
拉伸强度/ MPa	12. 6	15. 2	14. 6
扯断伸长率/ %	197	260	240
扯断永久变形/ %	10	10	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20. 7	21. 1	24. 1
压缩永久变形(150 ℃× 72 h, 30%压缩量)/ %	42	38	51
热空气老化性能(150 ℃× 72 h)			
邵尔 A 型硬度/ 度	79	84	88
100%定伸应力/ MPa	6. 7	9. 3	9. 7
拉伸强度变化率/ %	- 8. 7	- 11. 8	- 15. 1
扯断伸长率变化率/ %	- 22. 8	- 30. 8	- 40. 8
扯断永久变形变化率/ %	- 40	- 50	- 37. 5
撕裂强度变化率/ %	- 4. 8	- 4. 1	- 5. 8

注: 硫化剂 TCY 用量为 2. 0 份; 促进剂及助剂总量为 1. 6 份。

(2)添加少量硫黄作为 ACM 的助硫化剂, 可有效提高胶料的硫化速度和交联度, 硫化胶的综合性能良好。

参考文献

1 唐坤明. 国产 AR-200 型 ACM 的性能及加工工艺研究. 特种橡胶制品, 1998, 19(1): 14

2 栗付平, 张洪雁. 丙烯酸酯橡胶硫化特性的研究. 弹性体, 1997, 7(1): 16

3 大内新兴化学工业株式会社. アケリルゴムの加硫について(1). 日本ゴム協会誌, 1991, 64(8): 528

4 王有道. 聚丙烯酸酯橡胶加工技术. 特种橡胶制品, 1992, 13(6): 47

收稿日期 1999-02-05

Vulcanization Behavior of Acrylate Rubber Cured with TCY

Ma Wenshi and Wu Shaoyin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The vulcanization behavior of acrylate rubber(ACM) cured with trithiocyanuric acid (TCY) was investigated. The activation energy for vulcanization was analysed at different curing temperature, and the vulcanization behavior and the vulcanizate properties were investigated by using dif-

ferent curative and secondary curative levels. The test results showed that TCY was a fast curative at low temperature for ACM with active chlorine and its activation energy for vulcanization was about $60.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the comprehensive properties of vulcanizate were obtained by adding small amount of sulfur to ACM compound as secondary curative to increase curing rate and crosslinking density.

Keywords ACM, TCY, vulcanization behavior, activation energy

管道衬胶新工艺

衬胶管道是一种防腐蚀管道, 它被广泛应用于化工、医药、冶金、电子、食品和纺织等许多工业部门。目前, 国内管道衬胶的工艺大多是手工操作, 劳动强度大, 施工效率低, 尤其是衬胶管道的长度受到限制。这就造成衬胶管道法

兰连接点多, 因此泄漏点也多, 而且维修困难、费用高, 严重时导致停产, 同时会污染环境。为此, 开发出一种管道内衬橡胶新工艺——机械热压衬胶法。

管道机械热压衬胶法的工艺原理如图 1 所示。

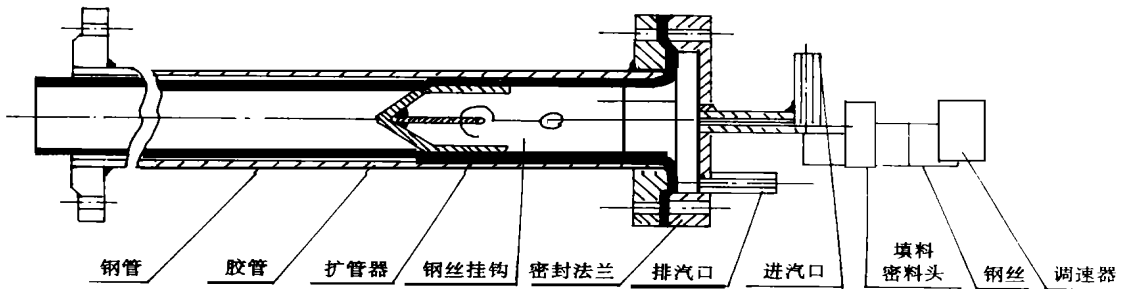


图 1 热压衬胶工艺原理图

钢管左右两端与法兰平焊, 钢管内壁和法兰端面经除渣、除锈和除脂后, 涂刷胶浆待用。

根据钢管的规格, 用挤出机挤出相应规格的胶管, 具体要求为: 当钢管内径小于 100 mm 时, 胶管外径应比钢管内径小 $2 \sim 5 \text{ mm}$, 胶管壁厚为 $(3 \pm 0.3) \text{ mm}$; 当钢管内径为 $100 \sim 200 \text{ mm}$ 时, 胶管外径应比钢管内径小 $5 \sim 7 \text{ mm}$, 胶管壁厚为 $(4 \pm 0.3) \text{ mm}$; 当钢管内径大于 200 mm 时, 胶管外径应比钢管内径小 $7 \sim 9 \text{ mm}$, 胶管壁厚为 $(5 \pm 0.3) \text{ mm}$ 。

将胶管定长后送入钢管内, 翻折右端法兰胶片, 补胶并烙压平整。然后把外表面涂过隔离剂的扩管器塞入胶管内, 将钢丝绳上的挂钩与扩管器内的圆环挂接好, 即可用螺栓把密封法兰与右端紧固。紧固好后, 关闭排汽阀, 打开进汽阀, 使胶管内保持 $0.10 \sim 0.14 \text{ MPa}$ 的压力, 同时, 控制好调速器, 使扩管器以 $100 \sim 150$

$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度向左端推进, 随着扩管器向左端移动, 胶管与钢管之间的空气被连续挤出。蒸汽的压力通过扩管器传递给胶管, 使得胶管径向扩张并与钢管紧密粘贴, 初始粘合强度比手工衬胶大大提高。扩管器到左端时, 关闭进汽阀, 打开排汽阀, 放空胶管内蒸汽, 拉出扩管器, 卸下右端密封法兰。翻折左端密封法兰。翻折左端法兰胶片, 补胶并烙压平整, 至此便可将衬胶钢管移入硫化罐硫化。

总之, 机械热压衬胶法制作的衬胶管道长度比手工制作的长 1 倍, 管道衬胶施工和衬胶管道安装的效率成倍提高, 管道使用过程的泄漏率和维修费用大大降低, 有可观的社会和经济效益。

(西安和冲新华橡胶制品有限公司

王春林供稿)