

硫化剂 TCY 在活性氯型聚丙烯酸酯橡胶胶料中的应用研究

唐坤明

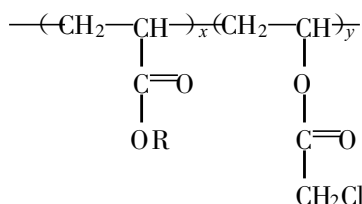
(四川省遂宁市青龙丙烯酸酯橡胶厂 629013)

摘要 研究了国产硫化剂 TCY(1, 3, 5-三巯基-2, 4, 6-均三嗪)对国产活性氯型聚丙烯酸酯橡胶(ACM)硫化胶性能的影响。结果表明, 与皂(钠皂/钾皂)/硫黄和 3[#]硫化剂(N, N-双肉桂叉-1, 6-己二胺)硫化体系相比, 硫化剂 TCY 硫化体系硫化的活性氯型 ACM 硫化胶压缩永久变形小, 物理性能和耐热老化性能良好; 在硫化剂 TCY 硫化体系中, 硫化剂 TCY 的用量为 0.75~1.00 份较合适, 促进剂可采用促进剂 PZ, ZDC 和 BZ; 活性氯型 ACM 一段硫化胶的硫化程度高, 可不进行二段硫化, 若要使硫化胶的压缩永久变形大幅度减小, 可进行短时间(6 h)的高温(180 ℃)二段硫化。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶; 活性氯型聚丙烯酸酯橡胶; 硫化剂 TCY

硫化剂 TCY(1, 3, 5-三巯基-2, 4, 6-均三嗪, 也称三聚硫氰酸)是一种新型橡胶硫化剂, 主要用作活性氯型聚丙烯酸酯橡胶(ACM)胶料的硫化剂。

活性氯型 ACM 的化学结构式为:



活性氯型 ACM 是以酯基上被羧基活化的活性氯原子作硫化交联点的, 其胶料常用的硫化体系为过氧化物、硫脲、多胺化合物和皂/硫黄等硫化体系, 其中最为常用的硫化体系是皂/硫黄硫化体系。皂/硫黄硫化体系虽具有配合简单、硫化速度快和加工性能好等优点, 但同时也存在硫化胶抗压缩永久变形性差的缺点^[1], 为此, 美国氰胺公司开发了专用于硫化活性氯型 ACM 胶料的硫化剂 TCY。

近年来, 国产活性氯型 ACM 已逐渐推广应用。为提高国产活性氯型 ACM 硫化胶的抗压缩变形性, 本课题考察了国产硫化剂 TCY 在国产活性氯型 ACM 胶料中的使用效果。现将

研究情况简介如下。

1 实验

1.1 原材料

活性氯型 ACM, 牌号为 AR-100, 本厂产品; 硫化剂 TCY, 国产试制品; 防老剂 TK100(苯胺等化合物的多元复合物), 本厂产品; 3[#]硫化剂(N, N-双肉桂叉-1, 6-己二胺), 重庆东方试剂厂产品; 促进剂 PZ, ZDC 和 BZ, 浙江省乐清市超微细化工有限公司产品; 其它原材料均为市售品。

1.2 混炼和硫化工艺

胶料在开炼机上混炼, 混炼工艺为: 活性氯型 ACM 塑炼 2~3 min 包辊后, 加入硬脂酸、防老剂和炭黑, 混炼均匀后加入硫化剂、促进剂和防焦剂, 混炼均匀后下片。混炼胶存放 24 h 后返炼, 胶片压出厚度为 2.5 mm。

一段硫化在平板硫化机上进行, 二段硫化在恒温烘箱中进行。

1.3 性能测试

硫化完毕的试样在室温下存放 3 天以上再按相应的国家标准进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

由于活性氯型 ACM 胶料常用皂/硫黄和 3[#]硫化剂硫化体系硫化^[1], 因此为考察硫化剂 TCY 硫化体系的硫化效果, 对皂/硫黄、3[#]硫化

作者简介 唐坤明, 男, 46 岁。工程师。清华大学工程物理系核化工专业毕业。主要从事聚丙烯酸酯橡胶的合成和应用研究工作。已获得国家专利 1 项, 发表论文 24 篇和译文 14 篇。

剂和硫化剂TCY 硫化体系进行了对比试验, 试验结果见表 1。从表 1 可以看出, 与皂/ 硫黄和 3[#] 硫化剂硫化体系相比, 硫化剂 TCY 硫化体系硫化的一段硫化胶压缩永久变形较小, 物理性能和耐热老化性能良好, 这说明采用硫化剂 TCY 硫化体系的硫化胶硫化程度高; 硫化剂 TCY 硫化体系硫化的二段硫化胶压缩永久变形减小幅度比一段硫化胶大。

表 1 硫化体系对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

性 能	硫化体系		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
一段硫化胶性能(180℃× 15 min)			
邵尔 A 型硬度/ 度	58	58	59
100%定伸应力/ MPa	2.9	2.7	3.0
拉伸强度/MPa	11.1	10.9	9.6
扯断伸长率/ %	240	300	212
扯断永久变形/ %	2	5	1
压缩永久变形(150℃× 70 h)/ %	48.6	80.6	60.0
二段硫化胶性能(180℃× 6 h)			
邵尔 A 型硬度/ 度	65	62	67
100%定伸应力/ MPa	4.6	3.5	4.4
拉伸强度/MPa	13.6	11.6	12.9
扯断伸长率/ %	220	273	200
扯断永久变形/ %	2	2	1
压缩永久变形/ %			
150℃× 70 h	25.7	59.4	36.3
175℃× 70 h	40.6	74.7	43.5
200℃× 24 h	48.4	84.8	54.7
二段硫化胶 150℃× 70 h 热空气老化后性能			
硬度变化/ 度	+3	+1	-1
拉伸强度变化率/ %	-3.5	-13.8	-10.1
扯断伸长率变化率/ %	0	+6.2	0
二段硫化胶 175℃× 70 h 热空气老化后性能			
硬度变化/ 度	+2	+1	0
拉伸强度变化率/ %	-11.8	-35.3	-12.4
扯断伸长率变化率/ %	-4.5	+2.6	+20.0
二段硫化胶 200℃× 24 h 热空气老化后性能			
硬度变化/ 度	0	+2	+1
拉伸强度变化率/ %	-21.3	-43.1	-25.6
扯断伸长率变化率/ %	-14.5	+9.9	+10.0

注: 1) 1[#]硫化体系: 硫化剂 TCY 0.75, 促进剂 PZ 1.50; 2[#]硫化体系: 钠皂 6.50, 钾皂 0.50, 硫黄 0.50; 3[#]硫化体系: 3[#]硫化剂 2.50。2) 胶料的基本配方为: 活性氯型 ACM 100; 防老剂 TK100 5.00; 硬脂酸 1.00; 炭黑 60。3) 压缩永久变形的测试方法为 B 法, 压缩率为 20%。

2.2 硫化剂 TCY 用量对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

硫化剂 TCY 用量对活性氯型 ACM 胶料性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 随着硫化剂 TCY 用量的增大, 一段硫化胶 100%定伸应力逐步增大, 扯断伸长率逐步减小, 这说明胶料的硫化程度逐步提高。从硫化胶的综合性能来看, 硫化剂 TCY 的用量为 0.75~1.00 份较合适。

2.3 促进剂对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

用硫化剂 TCY 作硫化剂时, 需采用二硫代

表 2 硫化剂 TCY 用量对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

性 能	硫化剂 TCY 用量/ 份				
	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
一段硫化胶性能(180℃× 15 min)					
邵尔 A 型硬度/ 度	57	59	61	62	60
100%定伸应力/MPa	1.9	2.9	3.3	4.1	3.9
拉伸强度/MPa	10.7	10.8	10.8	10.1	9.3
扯断伸长率/ %	320	244	220	180	172
扯断永久变形/ %	3	2	2	1	1
压缩永久变形(150℃× 70 h)/ %	56.9	46.7	44.6	46.9	48.5
二段硫化胶性能(180℃× 6 h)					
邵尔 A 型硬度/ 度	61	64	66	65	65
100%定伸应力/MPa	3.0	4.0	4.9	5.0	5.2
拉伸强度/MPa	13.0	13.6	14.1	13.6	11.6
扯断伸长率/ %	268	224	220	200	170
扯断永久变形/ %	2	2	1	2	1
压缩永久变形/ %					
150℃× 70 h	30.6	25.4	27.0	28.0	29.3
175℃× 70 h	47.1	42.0	41.4	40.7	42.0
200℃× 24 h	53.6	47.7	47.0	44.9	48.4
二段硫化胶 150℃× 70 h 热空气老化后性能					
硬度变化/ 度	+2	+2	+1	+1	+2
拉伸强度变化率/ %	-2.3	-4.4	-8.5	-5.9	-2.6
扯断伸长率变化率/ %	-3.0	-1.8	-9.1	-6.0	+5.9
二段硫化胶 175℃× 70 h 热空气老化后性能					
硬度变化/ 度	+3	+2	+2	+3	+4
拉伸强度变化率/ %	-16.9	-16.6	-20.6	-15.1	+4.3
扯断伸长率变化率/ %	0	-1.8	-3.6	+2.5	+5.9
二段硫化胶 200℃× 70 h 热空气老化后性能					
硬度变化/ 度	+3	+3	+2	+3	+2
拉伸强度变化率/ %	-20.8	-15.4	-22.7	-11.0	+2.6
扯断伸长率变化率/ %	+7.5	+14.3	-1.8	+20.0	+29.4

注: 1) 胶料的基本配方为: 活性氯型 ACM 100; 防老剂 TK100 5.00; 防焦剂 1.00; 炭黑 60; 促进剂 PZ 1.50(硫化剂 TCY 的用量为 0.50 份时, 促进剂 PZ 的用量为 1.00 份)。2) 同表 1 注 3)。

氨基钾酸盐、多脲化合物等作促进剂, 根据国内原材料的供应条件, 选用促进剂 PZ, ZDC, BZ 和 NA-22 进行对比试验, 试验结果见表 3。从表 3 可以看出, 除促进剂 NA-22 的效果较差外, 促进

剂 PZ, ZDC 和 BZ 的效果均很好, 即一段硫化胶均达到了很高的硫化程度, 因此, 促进剂 PZ, ZDC 和 BZ 均可用于活性氯型 ACM 胶料的硫化剂 TCY 硫化体系。

表 3 促进剂对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

性 能	促进剂 PZ		促进剂 ZDC			促进剂 BZ		促进剂 NA-22
	1.00 份	1.50 份	0.75 份	1.00 份	1.50 份	1.00 份	1.50 份	1.00 份
一段硫化胶性能(180℃×15 min)								
邵尔 A 型硬度/度	66	67	68	69	69	70	68	57
100%定伸应力/MPa	3.3	3.4	3.9	4.2	4.4	4.4	4.5	1.5
拉伸强度/MPa	11.7	12.4	12.3	12.8	12.8	12.5	11.9	8.9
扯断伸长率/%	268	280	244	228	228	220	220	500
扯断永久变形/%	2	4	2	2	4	2	2	14
压缩永久变形(175℃×70 h)/%	66.5	64.5	65.1	64.9	64.3	63.7	60.0	99.7
二段硫化胶性能(180℃×6 h)								
邵尔 A 型硬度/度	75	74	77	77	77	75	75	69
100%定伸应力/MPa	5.5	5.0	5.9	6.0	6.2	5.7	5.4	2.5
拉伸强度/MPa	13.5	13.7	13.1	13.6	13.9	12.9	12.4	11.0
扯断伸长率/%	220	220	192	193	192	180	188	370
扯断永久变形/%	2	3	2	2	3	2	3	7
压缩永久变形(175℃×70 h)/%	48.9	45.6	45.1	43.7	36.4	43.6	42.6	84.1
二段硫化胶 175℃×70 h 热空气老化后性能								
硬度变化/度	+1	+2	0	0	+2	+3	+6	+1
拉伸强度变化率/%	-47.2	-33.1	-40.4	-37.2	-30.3	-48.9	-41.6	-68.2
扯断伸长率变化率/%	-6.8	0	-4.2	+4.2	0	-11.1	-14.9	+16.2

注: 1) 胶料的基本配方为: 活性氯型 ACM 100; 防老剂 TK100 5.00; 硬脂酸 1.00; 炭黑 65; 硫化剂 TCY 0.75。2) 同表 1 注 3)。

对这 3 种促进剂的二段硫化胶进行对比可以看出, 采用促进剂 PZ 的硫化胶硬度稍低, 扯断伸长率稍大; 采用促进剂 ZDC 和 BZ 的硫化胶压缩永久变形稍大; 采用促进剂 ZDC 的硫化胶 175℃×70 h 热空气老化后性能稍好。

从表 3 还可以看出, 促进剂用量增大时, 一段硫化胶仅有 100%定伸应力稍有提高, 而其它各项性能无明显变化; 二段硫化胶的拉伸强度稍有提高, 压缩永久变形略有减小, 175℃×70 h 热空气老化后, 拉伸强度变化率逐渐减小。

2.4 硫化条件对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

硫化条件对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响见表 4。从表 4 可以看出, 在延长一段硫化时间和提高一段硫化温度的情况下, 一段硫化胶的硫化程度略有提高, 但效果并不明显; 经过短时间的高温二段硫化后, 硫化胶的压缩永久变形大幅度减小, 拉伸强度略有提高, 其它指

标变化不大。这表明, 用硫化剂 TCY 作硫化剂, 一般只进行一段硫化即可, 且为提高硫化效率, 在硫化温度为 180℃时, 硫化时间一般定为 10 min 左右; 在要求硫化胶压缩永久变形小的条件下, 应进行短时间的高温二段硫化。

3 结论

(1) 用国产硫化剂 TCY 硫化的活性氯型 ACM 硫化胶压缩永久变形小, 物理性能和耐热老化性能良好。

(2) 在硫化剂 TCY 硫化体系中, 硫化剂 TCY 的用量为 0.75~1.00 份较合适, 促进剂可采用促进剂 PZ, ZDC 和 BZ。

(3) 硫化剂 TCY 作硫化剂的活性氯型 ACM 胶料, 一段硫化胶的硫化程度很高, 可以不进行二段硫化, 以节约能源和提高生产效率; 如再进行短时间(6 h)的高温(180℃)二段硫

表 4 硫化条件对活性氯型 ACM 硫化胶性能的影响

项 目	硫化胶编号					
	A	B	C	D	E	F
一段硫化条件/(℃×min)	170× 10	170× 10	170× 15	180× 10	180× 10	180× 15
二段硫化条件/(℃×h)	—	180× 6	—	—	180× 6	—
邵尔 A 型硬度/度	63	64	63	64	64	63
100%定伸应力/MPa	3. 6	3. 8	3. 7	4. 0	3. 8	3. 9
拉伸强度/MPa	14. 4	14. 8	14. 4	14. 2	15. 0	14. 3
扯断伸长率/%	228	236	230	228	208	220
扯断永久变形/%	2	2	2	2	2	2
压缩永久变形(175℃×70 h)/%	66. 1	43. 8	64. 6	65. 7	40. 7	60. 2

注: 1)胶料的基本配方为: 活性氯型 ACM 100; 防老剂 TK 100 5. 00; 硬脂酸 1. 00; 炭黑 60; 硫化剂 TCY 0. 75; 促进剂 PZ 1. 50。2)同表 1 注 3)。

化, 可使硫化胶的压缩永久变形大幅度减小。

参考文献

1 陈根度. 改善丙烯酸酯橡胶抗压缩永久变形性能的技术途

径. 特种橡胶制品, 1992, 13(6): 1
2 唐坤明. 国产 AR-100 型 ACM 的性能及加工工艺研究. 橡胶工业, 1995, 42(6): 333

收稿日期 1999-04-15

鲁研制成功大型橡胶注射机

国家级重点新产品项目, 注射量为 7 200 cm³、锁模力为 4 000 kN 的立式橡胶注射机, 最近在山东高密金马橡胶集团橡胶机械厂研制成功, 并投入批量生产。

这种注射机是该集团橡胶机械厂根据国内生产硅橡胶绝缘子等大型复杂橡胶注射产品的需要自行研制的一种新型产品。其注射采用带螺杆预塑装置的活塞式注射形式, 塑化、注射、合模、锁模均采用液压传动, 可根据不同需要对注射量、注射压力、速度、塑化和硫化时间等进行精确调节设定。该注射机具有全过程自动控制、多段速度控制、使用多层模具等特点, 生产效率比传统的模压方式提高了十余倍, 适用于制造高性能和结构复杂的橡胶制品。

(摘自《中国化工报》, 1999-08-19)

中外合资兴建 NR 加工厂

中外合资的 NR 加工厂目前正在海南加紧兴建, 预计将在年内建成投产。

由海南省农垦总局和外商合资兴建的年产 4 万 t NR 的加工厂是海南首家万吨以上的橡胶加工厂, 位于海南儋州市的农垦工业开发区, 总投资 3 000 万美元, 主要生产浓缩胶乳等高档橡胶原料。

该项目的建成对海南 NR 的规模化生产将起到促进作用, 同时还将改变我国生产高档胶乳制品用浓缩胶乳长期依赖进口的状况。

海南现有 NR 加工厂 100 多家, 年产橡胶 30 万 t 左右, 占全国 NR 总产量的近 2/3。数量多、规模小、技术落后、品种结构不合理使海南橡胶行业近年来举步维艰。同时, 规模小、企业分散使污染治理十分困难。因此, 海南省农垦总局今年决定对其所属橡胶企业进行结构调整和重组, 扩大生产规模, 增强产品竞争力, 集中治理污染, 使骨干厂的规模达到万吨以上。

(摘自《中国化工报》, 1999-08-03)

天津市丰华橡塑机械调剂中心成立

1999 年 7 月 10 日, 天津市丰华橡塑机械调剂中心正式成立。来自北京和天津的有关代表出席了成立大会。

天津市丰华橡塑机械调剂中心总经理靳永健先生在会上指出, 长期以来, 由于我国橡塑行业中的设备调剂信息不灵, 使企业中的许多闲置设备一直未发挥应有的作用, 严重阻碍了橡塑工业的发展。橡塑机械调剂中心正是在当前国内外市场竞争异常激烈的形势下, 为适应改革开放的要求, 满足广大客户调剂橡塑机械之急需的愿望而成立的。

该中心隶属于天津市工商管理局下属的设备调剂机构。中心的宗旨是优质服务, 信守合同, 顾客满意。该中心还将向用户提供橡塑设备调剂方面的信息, 使橡塑企业中的闲置设备起死回生。

(北京橡胶工业研究设计院 黄元昌 供稿)