

硫化剂 TCY 在 ECO 胶料中的应用

邵 壮¹, 赵素合¹, 苗亚男²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 东北电力学院, 吉林市 132000)

摘要:研究不同硫化体系及促进剂 TMTD 和硫化剂 TCY 用量对共聚型聚醚橡胶(ECO)性能的影响。结果表明, 与传统促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系相比, TCY/TMTD 硫化体系胶料的硫化速度最快, 硫化胶的压缩永久变形最小, 其它物理性能良好。在 TCY/TMTD 硫化体系中, TCY 和 TMTD 的最佳用量均为 1 份。

关键词:共聚型聚醚橡胶; 硫化剂; 促进剂; 硫化体系; 压缩永久变形

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.91 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)12-0721-03

TCY 是 20 世纪 80 年代初美国氰胺公司针对当时活性氯型聚丙烯酸酯橡胶硫化过程中存在硫化速度慢、需高温长时间二段硫化以及硫化胶压缩永久变形大等问题而开发的一种高效快速硫化剂, 其化学名称为三聚硫氰酸^[1]。国内对硫化剂 TCY 在聚丙烯酸酯橡胶中的应用已有研究, 并取得了一定进展^[2~4]。硫化剂 TCY 也可用作 NR、CR 及含氯型聚合物的交联剂, 具有无毒、易分散、用量小、工艺操作安全等特点^[5]。

共聚型氯醚橡胶(ECO)主链由 C—O 和 C—C 组成, 侧基含有氯原子, 具有优异的耐臭氧、耐热氧老化性、耐油性和弹性, 其使用较多的硫化体系为亚乙基硫脲(促进剂 NA-22)/铅氧化物(四氧化三铅)硫化体系, 但这种硫化体系会严重污染模具, 且对人体健康产生危害, 因而限制了其进一步的应用。本工作研究不同硫化体系以及促进剂 TMTD 和硫化剂 TCY 用量对 ECO 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

ECO, 型号 C-65, 武汉有机实业股份有限公司产品; 硫化剂 TCY, 浙江黄岩东海化工厂产品; 其它配合剂均为国产工业原料。

1.2 配方

基本配方: ECO 100, 炭黑 N539 50, 硬脂

酸锌 2。

NA-22 硫化体系: 促进剂 NA-22 1.5, 四氧化三铅 5, 增塑剂 DOS 5, 防老剂 RD 1, 防老剂 4010NA 1, 防老剂 NBC 0.5。

TCY 硫化体系: 氧化镁 3, 碳酸钙 5, 防老剂 NBC 1, 硫化剂 TCY 变量, 促进剂 TMTD 变量。

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机, 25 t 平板硫化机, XLL-250 型橡胶拉力试验机, P3555B2 型盘式硫化仪, XHS 型硬度计。

1.4 工艺

ECO 包辊后依次加入硬脂酸锌、防老剂、氧化镁、碳酸钙和炭黑, 混炼均匀后加入硫化剂和促进剂, 混炼均匀、下片。混炼胶存放 24 h 后返炼, 用平板硫化机硫化, 硫化条件为 160 °C/150 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对 ECO 胶料性能的影响

2.1.1 硫化特性

不同硫化体系的 ECO 胶料的硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 硫化体系对 ECO 胶料的硫化特性有显著影响。采用 TCY/TMTD 硫化体系的胶料硫化速度最快, 且平衡转矩最大; NA-

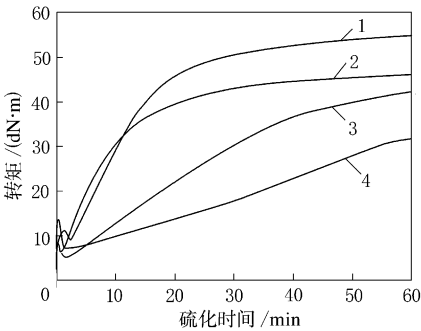


图1 不同硫化体系的 ECO 胶料的硫化曲线(160 ℃)

硫化体系:1—TCY/TMTD(用量比 1 : 1);2—NA-22/
四氧化三铅;3—TCY/CZ(用量比 1 : 1);4—TCY。

22/四氧化三铅硫化体系次之;而单用硫化剂 TCY 的胶料硫化速度最慢,且在硫化时间内没有明显的硫化平坦期,ECO 硫化不完全,不利于获得性能良好的硫化胶。从焦烧时间来看,采用 TCY/TMTD 硫化体系的胶料焦烧时间较长,可以保证加工的安全性。

2.1.2 物理性能

硫化体系对 ECO 硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 硫化体系对 ECO 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化体系			
	NA-22/四 氧化三铅	TCY/ TMTD	TCY/ CZ	TCY
邵尔 A 型硬度/度	68	77	75	67
100%定伸应力/MPa	4.2	3.6	2.7	3.4
300%定伸应力/MPa	11.9	9.1	6.7	8.4
拉伸强度/MPa	12.3	10.7	9.0	8.9
拉断伸长率/%	348	460	528	384
拉断永久变形/%	4	12	16	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49.3	53.9	53.6	43.2
压缩永久变形 ¹⁾ /%	25.4	20.4	35.0	26.3

注:1)试验条件为 70 ℃×24 h,压缩率为 30%。硫化剂 TCY、促进剂 TMTD 和 CZ 的用量均为 1 份。

从表 1 可以看出,与 NA-22/四氧化三铅硫化体系相比,虽然 TCY/TMTD 硫化体系胶料的定伸应力和拉伸强度稍低,但拉断伸长率和撕裂强度增大,压缩永久变形减小。这可能是由于硫化剂 TCY 与促进剂 TMTD 作用形成了含三嗪基的新型促进剂,该促进剂具有更好的促进效果,可提高硫化速度和交联密度。TCY/CZ 硫化体系胶料的物理性能不如 TCY/TMTD 硫化体系

胶料;而单用硫化剂 TCY 的胶料不能形成完善的交联网络,因此硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均较小,压缩永久变形较大。与硫化剂 TCY 胶料相比,TCY/CZ 硫化体系胶料的物理性能更加逊色,说明促进剂 CZ 的加入减弱了硫化剂 TCY 的交联效率。

综上所述,硫化剂 TCY 与促进剂 TMTD 配合使用,可使 ECO 胶料获得良好的物理性能,避免了传统 NA-22/四氧化三铅硫化体系所产生的毒性。

2.2 促进剂 TMTD 用量对 ECO 胶料性能的影响

采用 TCY/TMTD 硫化体系,硫化剂 TCY 用量为 1 份,研究促进剂 TMTD 用量对 ECO 胶料性能的影响。

2.2.1 硫化特性

促进剂 TMTD 用量对 ECO 胶料硫化特性的影响如图 2 所示。

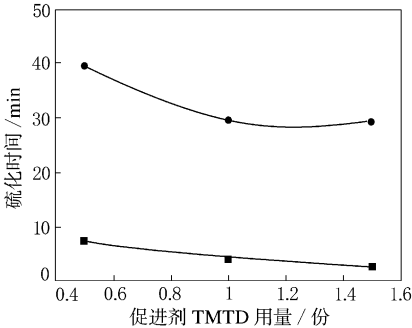


图 2 促进剂 TMTD 用量对 ECO 胶料硫化特性
(160 ℃)的影响

■— t_{10} ; ●— t_{90} 。

从图 2 可以看出,当促进剂 TMTD 用量小于 1 份时,随着 TMTD 用量增大,ECO 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短;当促进剂 TMTD 用量超过 1 份后,TMTD 用量对 ECO 胶料 t_{10} 和 t_{90} 的影响不再显著。

2.2.2 物理性能

促进剂 TMTD 用量对 ECO 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,当促进剂 TMTD 用量为 1 份时,ECO 硫化胶的 100%和 300%定伸应力、拉伸强度及撕裂强度最大,压缩永久变形最小;当促进剂 TMTD 用量增大至 1.5 份,ECO 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度减小,拉断伸长率和压缩永

表 2 促进剂 TMTD 用量对 ECO 硫化胶
物理性能的影响

项 目	促进剂 TMTD 用量/份		
	0.5	1	1.5
邵尔 A 型硬度/度	77	77	75
100%定伸应力/MPa	3.2	3.6	2.8
300%定伸应力/MPa	8.8	9.1	7.8
拉伸强度/MPa	10.2	10.7	10.3
拉断伸长率/%	432	460	512
拉断永久变形/%	28	12	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.0	53.9	48.0
压缩永久变形 ¹⁾ /%	23.3	20.4	22.1

注:1)同表 1。

久变形增大。这可能是由于促进剂用量超过一定限度后,虽然交联密度增大,但交联网络结构变得不均匀,不同结构交联键的柔顺程度不同,所占比例也不同的缘故。因此认为促进剂 TMTD 用量以 1 份为宜。

2.3 硫化剂 TCY 用量对 ECO 胶料性能的影响

采用 TCY/TMTD 硫化体系,促进剂 TMTD 用量为 1 份,研究硫化剂 TCY 用量对 ECO 胶料性能的影响。

2.3.1 硫化特性

硫化剂 TCY 用量对 ECO 胶料硫化特性的影响如图 3 所示。

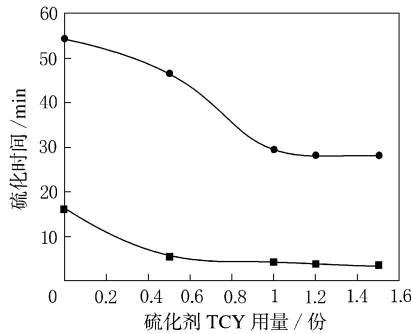


图 3 硫化剂 TCY 用量对 ECO 胶料硫化特性
(160 °C)的影响
注同图 2。

从图 3 可以看出,当硫化剂 TCY 用量小于 1 份时,随着 TCY 用量增大,ECO 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短;当硫化剂 TCY 用量超过 1 份后,TCY 用量对 ECO 胶料 t_{10} 和 t_{90} 的影响不再显著。

2.3.2 物理性能

硫化剂 TCY 用量对 ECO 硫化胶物理性能

的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着硫化剂 TCY 用量的增大,ECO 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100% 和 300%定伸应力及拉伸强度增大,拉断伸长率减小。当硫化剂 TCY 用量为 1 份时,ECO 硫化胶的撕裂强度最大,压缩永久变形最小,其它性能均较好。因此认为硫化剂 TCY 用量以 1 份为宜。

表 3 硫化剂 TCY 用量对 ECO 硫化胶
物理性能的影响

项 目	硫化剂 TCY 用量/份			
	0.5	1	1.2	1.5
邵尔 A 型硬度/度	68	77	78	81
100%定伸应力/MPa	1.5	3.6	4.5	5.9
300%定伸应力/MPa	3.9	9.1	9.8	—
拉伸强度/MPa	6.9	10.2	10.7	12.0
拉断伸长率/%	712	460	400	296
拉断永久变形/%	28	12	12	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44.8	53.9	52.0	44.2
压缩永久变形 ¹⁾ /%	37.2	20.4	23.6	22.1

注:1)同表 1。

3 结论

(1)采用硫化剂 TCY/促进剂 TMTD 硫化体系,可使 ECO 硫化胶获得与传统促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系相当的物理性能,且压缩永久变形显著减小,避免了促进剂 NA-22/四氧化三铅硫化体系所产生的毒性。

(2)采用硫化剂 TCY/促进剂 TMTD 硫化体系作为 ECO 胶料的硫化体系,硫化剂 TCY 和促进剂 TMTD 的用量均以 1 份为宜。

参考文献:

[1] 许炳才,王晓冬. TCY 的应用开发现状[J]. 橡胶工业,1999, 46(9):564-567.
[2] 赵建明,杨雪云. ACM 硫化体系的研究[J]. 特种橡胶制品, 2002,23(1):11-14.
[3] 唐坤明. 硫化剂 TCY 在活性氯型聚丙烯酯橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业,1999,46(10):594-597.
[4] 马文石,吴绍吟. TCY/硫黄对 ACM/NBR 并用胶的交联作用[J]. 特种橡胶制品,1999,20(4):1-4.
[5] 周炳才. 三嗪类化合物促进丁腈橡胶硫化的探讨[J]. 橡胶工业,1988,35(10):587-591.