

助交联剂对过氧化物硫化氯磺化聚乙烯 胶管胶料性能的影响

张秀娥, 鲍刚, 苗珍珍, 邹惠芳

(南京利德东方橡塑科技有限公司, 江苏 南京 210046)

摘要: 研究助交联剂HVA-2用量对过氧化物硫化氯磺化聚乙烯胶管胶料性能的影响。结果表明: 随着助交联剂HVA-2用量增大, 混炼胶的 $F_{\max}$ 增大, t_{10} 变化不大, t_{90} 缩短, 交联密度增大; 硫化胶的硬度和拉伸强度增大, 拉伸伸长率减小, 压缩永久变形减小; 老化后, 硫化胶的硬度和拉伸强度增大, 拉伸伸长率减小, 且变化幅度随着HVA-2用量增大而减小; 油浸泡后, 硫化胶的体积减小, 且体积变化率随着助交联剂HVA-2用量增大而减小; 当助交联剂HVA-2用量为2份时, 硫化胶的综合性能较好。

关键词: 氯磺化聚乙烯; 过氧化物; 助交联剂; 物理性能; 耐油性能

中图分类号: TQ333.92; TQ330.38⁺5

文章编号: 2095-5448(2019)03-0164-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.03.0164

随着科技工业水平的快速提升, 汽车发动机机舱更加狭小, 同时涡轮增压技术的应用导致发动机周围有限空间内的温度不断升高。因此, 用于汽车胶管的耐高温橡胶材料的研究愈发重要。氯磺化聚乙烯(CSM)胶管可在140~150℃高温环境下使用^[1-2]。CSM是聚乙烯分子链上经氯化 and 磺酰化反应引入强极性—Cl(氯)和—SO₂Cl(亚磺酰氯)基团的一种饱和型特种橡胶^[3-4]。氯的引入以及主链的饱和结构使CSM具有良好的阻燃性能、耐油性能、耐臭氧性能、耐热性能、耐化学介质性能和物理性能, 广泛应用于舰艇防腐涂层、电缆护套、输油胶管外层胶、输送带等橡胶制品中^[5-7]。

由于磺酰基的存在, CSM的硫化体系具有多样性, 其常用的硫化体系为金属氧化物/含硫促进剂硫化体系、环氧树脂硫化体系、马来酰亚胺硫化体系和过氧化物硫化体系。本工作研究助交联剂HVA-2用量对过氧化物硫化CSM胶管胶料性能的影响, 以期制备出耐高温汽车用胶管。

作者简介: 张秀娥(1987—), 女, 安徽灵璧人, 南京利德东方橡塑科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事汽车用胶管的研发。

E-mail: zxe.6996@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

CSM, 牌号3304, 氯质量分数为0.33~0.37, 硫质量分数为0.008~0.012, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为41~50, 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司产品; 炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 中国石化上海高桥石化精细化工有限公司产品; N,N'-间苯撑双马来酰亚胺(HVA-2), 蔚林新材料科技股份有限公司产品。

1.2 试验配方

CSM 100, 炭黑N550 50, 陶土 25, 增塑剂TOTM 35, 氧化镁 5, 防老剂RD 2, 加工助剂WB222 2, 硫化剂DCP 3, 助交联剂HVA-2 变量(0.5, 1, 1.5, 2和2.5)。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 无锡双象橡塑机械有限公司产品; M-3000FA型无转子硫化仪和AI-3000型拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; XLB-D500×500型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; 401A型热空气老化试验箱, 上海市实验仪器厂有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼前用清洗胶将开炼机清洗干净。开炼机辊距调至0.5 mm,加入生胶,薄通数次,包辊后依次加入氧化镁、防老剂和加工助剂WB222,然后加入经均匀搅拌的炭黑、陶土和增塑剂混合物,待炭黑即将吃尽时加入硫化剂和共硫化剂,混炼均匀后割刀。将辊距调至最小,打三角包6次,打卷排气,混炼均匀后下片。混炼胶停放24 h后在开炼机上翻炼,下片。

采用硫化仪测试胶料的 t_{90} ,混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times (t_{90} + 2\text{ min})$ 。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试。

(2) 物理性能。压缩永久变形按照GB/T 7759—2015进行测试,压缩率为20%,试验条件为 $125\text{ }^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$;硬度、拉伸性能、耐老化性能和耐油性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同助交联剂HVA-2用量混炼胶的硫化特性见表1。

表1 不同助交联剂HVA-2用量混炼胶的硫化特性(160 °C)

项 目	助交联剂HVA-2用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.20	1.17	1.10	1.22	1.18
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.69	8.87	8.97	10.18	10.26
t_{10} / s	33	36	34	35	33
t_{90} / s	498	454	431	421	413

从表1可以看出,随着助交联剂HVA-2用量增大,混炼胶的 $F_{\max}$ 增大, t_{10} 变化不大, t_{90} 缩短,这可能是因为CSM在硫化前期生成较多副产物酸,消耗了DCP分解产生的自由基,使橡胶分子链难以发生氢的转移,不能有效形成橡胶分子链间的碳-碳共价交联键。当DCP分解出更多自由基后,体系发生有效交联反应,这个过程时间大致相同。随着反应进行,助交联剂HVA-2分子中双键参与橡胶分子间的交联反应,因此胶料的交联程度提高,硫化速度加快。

2.2 硬度和拉伸性能

不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的硬度和拉伸性能如表2所示。

表2 不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的硬度和拉伸性能

项 目	助交联剂HVA-2用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5
邵尔A型硬度/度	67	68	71	73	76
拉伸强度/MPa	11.3	11.8	12.5	13.9	15.7
拉断伸长率/%	393	348	325	286	265

从表2可以看出,随着助交联剂HVA-2用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率减小。这是因为随着DCP分解出大量自由基,橡胶分子链发生氢的转移,形成了大分子游离基。含双官能团的助交联剂HVA-2与大分子游离基发生反应,形成助交联剂HVA-2悬挂物,而助交联剂HVA-2中的双键可以进一步参与交联反应,使胶料的交联密度增大。当助交联剂HVA-2用量为2份时,硫化胶的强伸性能较好。

2.3 压缩永久变形

不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的压缩永久变形如图1所示。

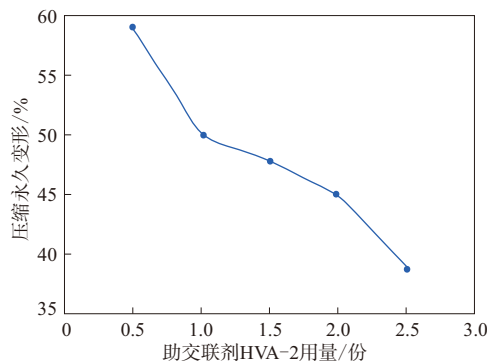


图1 不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的压缩永久变形

从图1可以看出,随着助交联剂HVA-2用量增大,硫化胶的压缩永久变形减小。分析原因,在过氧化物分解成自由基的条件下,交联网络的形成是通过橡胶大分子自由基间的偶合反应,或者通过橡胶分子链内及侧基双键(不饱和橡胶)的加成反应。通常,自由基交联反应过程中存在阻碍反应的副反应,因此需加入过氧化物共交联助剂,这些高反应活性的多官能团助剂参与交联反应,通

过均聚或接枝反应连接到橡胶分子链上,不仅可以提高体系的交联数量,还能提高交联质量,有效增大硫化胶的交联密度。本试验中DCP分解成自由基的条件下,高度饱和的CSM分子链形成自由基,助交联剂HVA-2参与交联反应。因此,随着助交联剂HVA-2用量增大,硫化胶的交联密度增大,抵抗变形的能力逐渐增强。鲍刚等^[8]研究表明,在金属氧化镁/促进剂TMTD硫化体系下,CSM硫化胶的压缩永久变形为68%。这显示出采用过氧化物硫化体系的CSM硫化胶压缩永久变形明显小于采用金属氧化物/含硫促进剂硫化体系的CSM硫化胶。

2.4 耐老化性能和耐油性

不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的耐老化性能和耐油性如表3所示。

表3 不同助交联剂HVA-2用量硫化胶的耐老化性能和耐油性

项 目	助交联剂HVA-2用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5
150℃×72 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+14	+12	+8	+7	+5
拉伸强度变化率/%	+16.8	+14.9	+13.4	+9.5	+8.4
拉伸伸长率变化率/%	-52.4	-46.8	-39.5	-38.2	-34.5
IRM901油浸泡后 ¹⁾					
邵尔A型硬度变化/度	+12	+10	+8	+7	+5
拉伸强度变化率/%	+11.7	+9.5	+7.8	+5.9	+4.3
拉伸伸长率变化率/%	-46.2	-40.5	-38.6	-35.7	-32.3
体积变化率/%	-6.5	-5.3	-4.5	-4.3	-3.7

注:1)试验条件为135℃×72 h。

从表3可以看出,热空气老化后,硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,且随着助交联剂HVA-2用量增大,变化幅度减小,其原因可能是氧气引起橡胶分子链继续交联。高温下,橡胶分子链的薄弱处得到活化,极大地提高了氧气与橡胶分子链间的反应速率。氧气条件下,橡胶分子链薄弱处的碳自由基形成过氧自由基,继续夺取橡胶分子链上的氢原子,形成新的碳自由基和氢过氧化物。氢过氧化物分解出活泼的烷氧自由基和羟基自由基,这些自由基从橡胶分子主链中夺取氢原子形成更多的碳自由基。循环往复,形成的大量碳自由基会相互结合而终止循环,从而形成交联键^[9]。新的交联键会引起橡胶硬化,因

此,老化后硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小。

从表3还可以看出,IRM901油浸泡后,硫化胶的体积减小,这是因为小分子油类物质渗入到橡胶网络结构中并将硫化胶中增塑剂TOTM分子带出。同时,橡胶分子链在高温下发生老化,硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小。随着助交联剂HVA-2用量增大,硫化胶的交联密度增大,阻碍了小分子油从聚合物中带出增塑剂TOTM,因此体积变化率减小。

综合考虑,当助交联剂HVA-2用量为2份时,硫化胶的耐老化性能和耐油性较好。

3 结论

(1)随着助交联剂HVA-2用量增大,混炼胶的 F_{max} 增大, t_{10} 变化不大, t_{90} 缩短,交联密度增大。

(2)随着助交联剂HVA-2用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,压缩永久变形减小。

(3)老化后,硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,且变化幅度随着助交联剂HVA-2用量增大而减小;油浸泡后,硫化胶的体积减小,且体积变化率随着助交联剂HVA-2用量增大而减小。

(4)当助交联剂HVA-2用量为2份时,硫化胶的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 曾泽新. 不使用铅的CSM胶管胶料的耐热、耐水和存储稳定性[J]. 橡塑资源利用, 2001(1): 25-31.
- [2] 江晚兰. 阻燃性氯磺化聚乙烯[J]. 世界橡胶工业, 2000, 27(5): 20-22.
- [3] 张书凯, 杨学智, 王佳莉, 等. 液-固相本体法制备氯磺化聚乙烯的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 139-143.
- [4] 李国超, 段继海, 范军领, 等. 由聚乙烯合成氯磺化聚乙烯的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(5): 968-970.
- [5] 白雪峰, 何雪莲, 张军, 等. 氯磺化聚乙烯的结构与性能[J]. 华东理工大学学报, 2012, 38(4): 448-452.
- [6] Sandelin M J, Gedde U W. Long-term Performance of Cables Based on Chlorosulphonated Polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(3): 331-338.
- [7] 李颖妮. 汽车输油胶管外层胶用CM和CSM及其与其它材料的比

- 较[J]. 世界橡胶工业, 2004, 32 (2): 3-8.
- [8] 鲍刚, 张秀娥, 苗珍珍, 等. NBR/CSM复合弹性体的制备及性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2017, 38 (5): 31-33.

- [9] 叶舒展, 周彦豪, 刘洪涛. 耐热三元乙丙橡胶的配合技术[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31 (5): 10-15.

收稿日期: 2018-09-24

Effect of Auxiliary Crosslinking Agent on Properties of Peroxide Cured CSM Hose Compound

ZHANG Xiue, BAO Gang, MIAO Zhenzhen, ZOU Huifang

(Nanjing Orientleader Technology Co., Ltd, Nanjing 210046, China)

Abstract: The effect of the amount of auxiliary crosslinking agent HVA-2 on the properties of peroxide cured chlorosulfonated polyethylene (CSM) hose compound was investigated. The results showed that, with the increase of HVA-2 amount, the $F_{\max}$ of the compound increased, t_{10} changed little, t_{90} was shortened, the crosslinking density increased; the hardness and tensile strength of the vulcanizate increased, the elongation at break decreased, and the compression set decreased. After aging, the hardness and tensile strength of the vulcanizate increased, the elongation at break decreased, and the extend of change decreased with the increase of HVA-2 amount. After being soaked in oil, the volume of the vulcanizate decreased, and the volume change rate decreased with the increase of HVA-2 amount. When the amount of HVA-2 was 2 phr, the comprehensive properties of the vulcanizate were better.

Key words: CSM; peroxide; auxiliary crosslinking agent; physical property; oil resistance

2018年我国主要合成橡胶的进出口概况

据中国海关统计, 2018年我国丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、丁基橡胶(IIR)、乙丙橡胶(EPR)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)以及丁苯热塑性弹性体(SBC)这8种合成橡胶的总进口量为121.36万t, 同比降低11.09%; 进口金额合计达到325 973.20万美元, 同比增长5.77%。其中, SBR进口量为37.53万t, 同比降低8.69%, 进口金额为74 951.06万美元, 同比降低14.01%; BR进口量为19.41万t, 同比降低27.55%, 进口金额为39 502.09万美元, 同比降低32.88%; IIR进口量为25.09万t, 同比降低8.93%, 进口金额为62 817.45万美元, 同比降低2.64%; EPR进口量为23.39万t, 同比增长10.49%, 进口金额为99 267.34万美元, 同比增长133.09%; NBR进口量为7.97万t, 同比降低12.80%, 进口金额为23 658.50万美元, 同比降低7.37%; CR进口量为1.21万t, 同比降低42.65%, 进口金额为5 989.78万美元, 同比降低32.95%; IR进口量为3.23万t, 同比降低26.09%, 进口金额为9 366.17万美元, 同比增长5.72%; SBC进口量为3.53万t, 同比降低

17.14%, 进口金额为10 420.81万美元, 同比降低11.19%。

2018年我国这8种合成橡胶的总出口量为20.53万t, 同比增长46.02%; 出口金额合计达到49 811.73万美元, 同比增长57.74%。其中, SBR出口量为3.46万t, 同比增长24.01%, 出口金额为7 300.73万美元, 同比增长21.94%; BR出口量为4.76万t, 同比增长12.80%, 出口金额为9 069.4万美元, 同比降低13.28%; IIR出口量为0.94万t, 同比降低43.37%, 出口金额为2 334.57万美元, 同比降低33.07%; EPR出口量为5.49万t, 同比增长315.91%, 出口金额为13 406.56万美元, 同比增长326.36%; NBR出口量为1.18万t, 同比增长63.89%, 出口金额为3 802.47万美元, 同比增长48.42%; CR出口量为1.20万t, 同比增长160.87%, 出口金额为5 860.46万美元, 同比增长222.28%; IR出口量为0.16万t, 同比降低27.27%, 出口金额为550.22万美元, 同比增长12.65%; SBC出口量为3.34万t, 同比增长46.85%, 出口金额为7 487.32万美元, 同比增长23.09%。

(崔小明)