

几种配合剂对氯化聚乙烯橡胶性能影响的研究

王亮燕,陶平*,邹惠芳,王定东

(南京利德东方橡塑科技有限公司,江苏南京 210028)

摘要:研究噻二唑硫化体系(硫化剂PT75/促进剂903)、增塑剂、防护体系对氯化聚乙烯橡胶(CM)性能的影响。结果表明:噻二唑硫化体系胶料的物理性能优异,当硫化剂PT75/促进剂903用量比为3/2时,胶料的加工稳定性和物理性能较佳;采用增塑剂TOTM的胶料经热空气老化后硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化较小;采用防老剂4010NA/RD并用的胶料拉伸强度较高,采用防老剂2246的胶料耐热空气老化性能和耐油性性能较佳。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;噻二唑硫化体系;增塑剂;防老剂;耐热性能;耐油性

中图分类号:TQ333.92 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-17-05

氯化聚乙烯橡胶(CM)是由高密度聚乙烯经氯化取代制成的无规聚合物(氯质量分数为0.3~0.4),也可视为乙烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烯三元共聚物,其分子结构中几乎不存在双键。CM具有适中的强度和柔软性及较低的熔融粘度和塑化温度。作为一种环保特种橡胶,CM具有优良的耐寒、耐老化、耐臭氧、耐油和耐燃性能。CM主要用于电线电缆、胶管、输送带、橡胶水坝、汽车内胎、电梯扶手等中,是一种具有良好应用前景的弹性体^[1]。由于具有优良的耐热性能,目前CM开始代替价格较高的氯磺化聚乙烯橡胶、乙烯-丙烯酸酯橡胶和氯醚橡胶用于生产汽车发动机周边的胶管。

由于CM为饱和高分子材料,大分子结构中几乎没有双键,因此用传统的硫黄体系硫化比较困难。目前CM有效的硫化体系主要有硫脲硫化体系、过氧化物硫化体系以及噻二唑硫化体系^[2]。硫脲硫化体系硫化速度慢且毒性大,已属淘汰产品;过氧化物硫化体系硫化速度较快,硫化的产品物理性能好,但抗撕裂性能较差,而且过氧化物硫化体系不适合水蒸气硫化。噻二唑硫化体系可以改善胶料的撕裂强度,并且产品硫化方式不受限制,可采用水蒸气硫化罐硫化。

作者简介:王亮燕(1984—),女,辽宁沈阳人,南京利德东方橡塑科技有限公司高级工程师,博士,主要从事配方设计与新材料研发工作。

*通信联系人

本工作研究噻二唑硫化体系中硫化剂和促进剂用量以及增塑剂和防护体系对CM胶料性能的影响,以期研制出满足环保要求的耐高温CM胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

CM,牌号352LF,氯质量分数为 0.35 ± 0.01 ,门尼粘度[ML(1+4)121℃]为 55 ± 5 ,拉伸强度不小于8 MPa,拉断伸长率不小于700%,热分解温度大于165℃,杭州科利化工股份有限公司产品;硫化剂PT75和促进剂903,上海嵘井贸易有限公司提供;增塑剂TOTM,市售品;合成酯类耐高低温型增塑剂TP-95和TP-759,美国罗门哈斯公司产品;合成酯类增塑剂BXA-R,日本大八化学工业株式会社产品;防老剂NBC,445和ZMMBI,磐石(常州)化学有限公司产品。

1.2 试验设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;XLB-D350×350型电热平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力试验机和GT-701-NDA型低温脆性试验仪,高铁科技股份有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;HD-10型厚度仪,上海化工机械厂有限公司产品;GT-7010-M型老化试验箱,高铁检测仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

开炼机温度控制在40~60℃,调小辊距,依次加入塑炼好的CM 352LF、炭黑、氧化镁、硬脂酸钙、防老剂,然后加入增塑剂,最后加入硫化体系,打三角包6次,调大辊距出片。试样在电热平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃/13 MPa×30 min。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化特性

采用无转子硫化仪测试胶料的硫化特性。

1.4.2 物理性能

拉伸性能采用电子拉力试验机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

1.4.3 耐介质老化性能

耐热空气老化性能和耐油性能按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对CM胶料性能的影响

噻二唑硫化体系属于含氯聚合物的特殊硫化体系,由硫化剂PT75与促进剂903组成,特别适用于CM硫化。硫化剂PT75为噻二唑聚合物的衍生物,有效质量分数为0.75,由质量分数为0.25的无机填料预分散;搭配促进剂903使用时,以CM分子链上的氯原子为活性中心,发生交联。噻二唑硫化体系的交联键非常稳定,键能低于碳-碳(C—C)键,高于硫-硫(S—S)键,结构如图1所示。

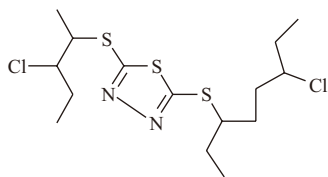


图1 噻二唑硫化体系交联键结构

研究硫化剂PT75和促进剂903用量对CM胶料性能影响的配方如表1所示。

2.1.1 硫化特性

硫化体系对CM胶料硫化特性的影响如表2所示,其中硫化速度($V_c = 100/(t_{90} - t_{s1})$),其数值越大,硫化速度越快^[3]。

表1 硫化剂和促进剂用量的试验配方

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化剂PT75	2	3	3	3
促进剂903	1	1.5	2	3

注:配方其余组分及用量为CM 352LF 100,炭黑N550 75,氧化镁 15,硬脂酸钙 5,增塑剂TOTM 30,防护蜡 3。

表2 硫化体系对CM胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度				
[ML(1+4) 100℃]	85	84	83	83
[MS(1+3) 120℃]	737	490	439	355
硫化仪数据(160℃)				
F_L /(dN·m)	1.85	1.75	1.75	1.48
F_{max} /(dN·m)	7.93	16.94	17.46	16.15
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	6.08	15.19	15.71	14.67
t_{s1} /min	2.65	1.43	1.28	1.10
t_{10} /min	1.63	1.70	1.52	1.23
t_{90} /min	22.80	21.35	19.65	16.48
V_c /min ⁻¹	4.96	5.02	5.44	6.50

从表2可以看出:与1[#]配方相比,2[#]配方同时增大了硫化剂PT75和促进剂903的用量,胶料的 F_{max} 得以大幅度提高,从7.93 dN·m增大到16.94 dN·m,增大了1.14倍;对于2[#]—4[#]配方,随着促进剂903用量的增大,胶料的 F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 先增大后减小,而 t_{10} 明显缩短, V_c 增大,说明胶料的交联程度提高,硫化速度加快,但加工稳定性下降。

从表2还可以看出,胶料的门尼粘度随着硫化剂PT75和促进剂903用量的增大而下降。

2.1.2 物理性能

硫化体系对CM胶料物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,同时增大硫化剂PT75和促进剂903的用量,CM胶料的拉伸强度明显增大,而拉伸伸长率下降,这与硫化特性分析结果一致,进一步验证了增大硫化剂PT75和促进剂903用量可以增大交联程度。进一步增大促进剂903用量,CM

表3 硫化体系对CM胶料物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	73	76	78	79
100%定伸应力/MPa	3.6	5.4	5.7	6.0
拉伸强度/MPa	11.4	14.7	15.3	15.0
拉断伸长率/%	483	351	300	250

胶料的拉伸强度先增大,在促进剂903用量达到2份后趋于稳定,而拉断伸长率则持续下降,说明硫化剂PT75用量为3份、促进剂903用量为2份时,分子链交联程度已经达到最大,此时继续增大促进剂903用量,有可能形成更多短链分子结构,此举不会增大拉伸强度,但会限制分子链的拉伸,导致拉断伸长率下降。

2.1.3 耐热空气老化性能

硫化体系对CM胶料耐热空气老化性能的影响如表4所示。

表4 硫化体系对CM胶料耐热空气老化性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度变化/度	+7	+13	+11	+11
拉伸强度变化率/%	+3.5	-6.1	-10.5	-13.3
拉断伸长率变化率/%	-48.0	-67.0	-65.0	-64.3
质量变化率/%	-2.1	-2.7	-2.8	-2.4

注:老化条件为150℃×168 h。

从表4可以看出:当硫化剂PT75和促进剂903的用量较小时,老化后胶料的拉伸强度变化率为正值(+3.5%),这是由于交联程度不足,在150℃热老化条件下未发生反应的硫化剂继续参与交联反应,导致拉伸强度增大,拉断伸长率下降;当硫化剂PT75用量为3份时,随着促进剂903用量的增大,老化后胶料的拉伸强度下降率则明显增大,而拉断伸长率下降率则变化不大。比较质量变化率可以看到,4个配方胶料老化后的质量损失率变化不大。该组配方胶料中,增塑剂TOTM的质量分数为0.128左右,而4个配方胶料老化后的质量损失率均小于3%,说明增塑剂TOTM在150℃下稳定性较好。

综上所述,硫化剂PT75用量为3份、促进剂903用量为2份时,CM胶料的加工稳定性和物理性能较好。

2.2 增塑剂对CM胶料性能的影响

2.2.1 硫化特性

增塑剂种类对CM胶料硫化特性的影响如表5所示。

从表5可以看出,添加增塑剂TOTM的胶料硫化速度较快,添加增塑剂TP-759的胶料硫化速度较慢,但总体而言差异不明显。

表5 增塑剂种类对CM胶料硫化特性的影响

项 目	增塑剂			
	TOTM	TP-95	TP-759	BXA-R
$F_L/(dN \cdot m)$	1.88	1.52	1.68	2.01
$F_{max}/(dN \cdot m)$	22.07	20.83	18.18	19.40
t_{s1}/min	1.22	1.13	1.32	1.12
t_{10}/min	1.68	1.55	1.63	1.42
t_{90}/min	18.58	19.28	20.23	19.13
V_c/min^{-1}	5.76	5.51	5.29	5.55

注:配方其余组分及用量为CM 352LF 100,炭黑N550 75,氧化镁 15,硬脂酸钙 5,防护蜡 3,硫化剂PT75 3,促进剂903 2,增塑剂(变品种) 30。

2.2.2 物理性能

一般来说,增塑剂的加入会降低橡胶分子间的相互作用力,同时会降低炭黑结合橡胶的能力,因此导致硫化胶的拉伸性能下降。在极性增塑剂增塑极性橡胶时,增塑剂分子的极性部分定向排列于橡胶大分子极性部分,对橡胶大分子链段起着包围或隔离作用,称为溶剂化作用,增大了橡胶大分子链段间的距离,从而增大了橡胶分子链段的运动性,使橡胶分子链段滑移变得容易,宏观表现为拉断伸长率增大。增塑剂种类对CM胶料物理性能的影响如表6所示。

表6 增塑剂种类对CM胶料物理性能的影响

项 目	增塑剂			
	TOTM	TP-95	TP-759	BXA-R
邵尔A型硬度/度	80	80	79	78
拉伸强度/MPa	14.7	16.0	15.2	15.0
拉断伸长率/%	231	263	260	257

注:同表5。

从表6可以看出:在相同增塑剂用量下,添加增塑剂TP-95的胶料物理性能较好,拉伸强度达到16.0 MPa,拉断伸长率为263%;添加增塑剂TOTM的胶料物理性能相对较差。

2.2.3 耐热空气老化性能

增塑剂种类对CM胶料耐热空气老化性能的影响如表7所示。

表7 增塑剂种类对CM胶料耐热空气老化性能的影响

项 目	增塑剂			
	TOTM	TP-95	TP-759	BXA-R
邵尔A型硬度变化/度	+8	+14	+16	+14
拉伸强度变化率/%	-3.4	-5.0	+2.0	-4.7
拉断伸长率变化率/%	-58.6	-76.6	-77.8	-71.2
质量变化率/%	-0.03	-0.07	-7.24	-10.35

注:配方同表5;老化条件为150℃×72 h。

从表7可以看出,几种增塑剂胶料在热空气老化后硬度、拉伸强度和拉断伸长率均有不同程度的变化。其中,添加增塑剂TOTM的胶料硬度、拉伸强度、拉断伸长率和质量变化较小;添加增塑剂TP-95,TP-759和BXA-R的胶料硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化相当,但明显大于添加增塑剂TOTM的胶料。热空气老化的过程是橡胶再交联与分子链老化降解相竞争的过程。再交联大于分子链老化降解时,拉伸强度提高;反之拉伸强度下降。添加增塑剂TP-95和BXA-R的胶料拉伸强度

下降,可以说明其老化过程中分子链老化降解占据优势。

2.3 防护体系对胶料性能的影响

在相同的基础配方上,选用不同类型的防老剂或防老剂并用(并用比为1:1),研究防老剂种类对CM胶料物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能的影响,结果如表8所示。

2.3.1 物理性能

从表8可以看出,防老剂4010NA/RD并用胶料具有较高的拉伸强度,达到了15.9 MPa,这可能

表8 防护体系对CM胶料物理性能、耐热空气老化和耐油性能的影响

项 目	防老剂种类						
	4010NA/RD	RD	4010NA	NBC	2246	445	ZMMBI/445
邵尔A型硬度/度	79	79	79	75	76	74	79
拉伸强度/MPa	15.9	15.4	14.6	13.4	14.7	14.9	13.9
拉断伸长率/%	290	278	260	219	281	419	310
热空气老化后							
邵尔A型硬度变化/度	+13	+12	+14	+7	+13	+15	+15
拉伸强度变化率/%	+7.4	-3.3	+9.6	+10.3	-1.1	-2.4	-21.6
拉断伸长率变化率/%	-52.1	-56.7	-49.6	-30.6	-48.1	-56.5	-62.8
Dexron VI油热老化后							
邵尔A型硬度变化/度	-7	-8	-8	-7	-5	-3	-4
拉伸强度变化率/%	-29.5	-12.3	-29.0	-9.9	-13.4	-9.9	-14.9
拉断伸长率变化率/%	-54.9	-46.5	-44.1	-46.2	-43.1	-48.2	-44.2
体积变化率/%	+2.1	+2.2	+1.8	+1.7	+2.6	+4.5	+3.0

注:配方其余组分及用量为CM 352LF 100,炭黑N550 75,氧化镁 15,硬脂酸钙 5,防护蜡 3,硫化剂PT75 3,促进剂903 2,增塑剂TOTM 15,增塑剂BXA-R 15,防老剂(变品种) 2;老化条件为150℃×72 h。

是由于添加防老剂4010NA/RD的胶料具有较高的交联密度。在所用的防老剂胶料中,添加防老剂NBC的胶料的拉伸强度略小,拉断伸长率较低。

2.3.2 耐热空气老化性能

在热空气老化过程中橡胶分子结构的变化可以分为两类:一是以分子链降解为主的热氧老化反应;二是以分子链交联为主的热氧老化反应。当交联反应程度大于降解反应程度时,从整体上看,交联密度增大,表现为橡胶硬度增大,拉断伸长率降低;反之则交联密度减小。

从表8可以看出,经过150℃×72 h热空气老化后,添加不同防老剂的CM硫化胶的拉断伸长率均严重下降,这是由于CM分子中的氯原子在150℃下并不稳定,在热的作用下容易脱离,同时也说明CM热老化过程伴随着分子上氯原子的脱离及交联。CM硫化胶邵尔A型硬度增大证明CM的热氧老化是以交联反应为主的“硬化型”老化^[4],

其中添加防老剂NBC的胶料硬度变化较小,添加防老剂445和防老剂ZMMBI/445的胶料硬度变化相对较大。添加防老剂4010NA和NBC的胶料在热空气老化后拉伸强度增大,而添加其他防老剂的胶料拉伸强度减小。分析认为,防老剂4010NA和NBC耐热氧老化性能较好,能相对高效地抑制或延缓自由基链式氧化反应,从而避免了交联密度的进一步增大;而加入其他防老剂的胶料在老化过程中,CM中的—Cl键可能在热的作用下发生脱离,生成大分子自由基,并通过吸氧反应产生过氧自由基,从而引发进一步的交联反应,即产生“过度交联”,交联密度的过分增大导致拉伸强度减小。

2.3.3 耐油性能

从表8可以看出,添加不同防老剂的胶料浸渍在Dexron VI油中,经热老化后硬度均下降,这是因为Dexron VI油浸入胶料后破坏了CM分子链之间

的交联结构。其中,添加防老剂445的胶料硬度变化最小;添加防老剂RD和4010NA以及两者并用的胶料硬度变化相对较大,相应的拉伸强度降低幅度较大;不同防护体系胶料的拉断伸长率降低程度基本相当。

综合而言,添加防老剂2246的胶料物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能较好。

3 结论

(1) 对于噻二唑硫化体系,当硫化剂PT75/促进剂903并用比为3:2时,CM胶料的分子链交联程度较大,同时具有优异的加工性能。

(2) 添加增塑剂TOTM的CM胶料热空气老化后硬度、拉伸强度、拉断伸长率和质量变化率较小;添加增塑剂TP-95,TP-759和BXA-R的胶料硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化相当。

(3) 添加不同防护体系的CM胶料热空气老化后硬度均增大,CM胶料的热氧老化是以交联反应为主的“硬化型”老化。防老剂4010NA/RD并用的CM胶料具有较高的拉伸强度,而防老剂2246的胶料耐热空气老化性能和耐油性能较佳。

参考文献:

- [1] 李昂.氯化聚乙烯橡胶(CM)的性能、加工与应用[J].特种橡胶制品,2003,24(1):57-59.
- [2] 聂军,王声媛,田萌,等.CM噻二唑硫化体系的研究[J].特种橡胶制品,2005,26(3):6-11.
- [3] Van Duin M, Dees M, Dikland H. Advantage of EPDM Rubber Peroxides With a Third Monomer, Part 1. Improved Peroxide Curing Efficiency in Window Gasket Applications[J]. Kunstsch and Gummi Kunststoffe, 2008, 61(5):233-234.
- [4] 唐斌,李晓强,王进文.乙丙橡胶应用技术[M].北京:化学工业出版社,2005:102-103.

收稿日期:2018-02-27

Effect of Several Additives on Properties of Chlorinated Polyethylene Rubber

WANG Liangyan, TAO Ping, ZOU Huifang, WANG Dingdong

(Nanjing Lide Oriental Rubber & Plastic Technology Co., Ltd., Nanjing 210028, China)

Abstract: The effects of thiadiazole vulcanization system (curing agent PT75 and accelerator 903), plasticizer and protective system on the properties of chlorinated polyethylene rubber (CM) were studied. The results showed that the physical properties of thiadiazole cured vulcanizates were excellent, and the processing stability and physical properties were better when the ratio of curing agent PT75/accelerator 903 was 3/2. With plasticizer TOTM, the hardness, tensile strength and tensile elongation at break of the vulcanizates showed little change after hot air aging. When antioxidants 4010NA and RD were jointly used in the compound, the tensile strength of the vulcanizates was quite high. When antioxidant 2246 was used as the protective additive, the hot air aging resistance and oil resistance of the vulcanizates were good.

Key words: chlorinated polyethylene rubber; thiadiazole vulcanization system; plasticizer; antioxidant; heat resistance; oil resistance

旭化成扩大溶聚丁苯橡胶产能

中图分类号:TQ333.1 文献标志码:D

日本旭化成株式会社(简称旭化成)计划扩大其溶聚丁苯橡胶(SSBR)产能。目前其SSBR生产设施处于满负荷运转状态。SSBR销售额保持高水平稳步增长。

旭化成表示,由于SSBR已广泛用于轮胎,其销量增幅很难再现2010年的高水平,但从长期来

看,SSBR需求量将不断增长。旭化成计划于2019年1月完成其新加坡工厂产能提升的工作,使该厂的SSBR年产能增加3万t,达到13万t。扩建项目将在2020年初实现满负荷运转。

基于对SSBR需求稳定增长的预测,旭化成不排除新建工厂的可能,并将根据原材料丁二烯的采购和当时的市场情况等因素确定新厂厂址。

(朱永康)