

# 噻二唑硫化体系 对氯化聚乙烯橡胶性能的影响

黃明璐

(连云港金泰达橡胶材料有限公司, 江苏 连云港 222000)

**摘要:** 研究噻二唑硫化体系(硫化剂PT75/促进剂903体系)对氯化聚乙烯橡胶(CM)性能的影响。结果表明:与过氧化物硫化体系(过氧化物BIPB/助交联剂TAIC体系)胶料相比,噻二唑硫化体系胶料的拉伸性能和抗撕裂性能大大改善,耐热老化性能相当,耐油性能较好;硫化剂PT75和促进剂903用量比为2/2时,胶料的压缩永久变形较小,拉伸性能和抗撕裂性能较好,耐热老化性能优异。

**关键词:** 氯化聚乙烯橡胶; 噻二唑硫化体系; 过氧化物硫化体系; 拉伸性能; 抗撕裂性能; 耐热老化性能

氯化聚乙烯橡胶 (CM) 的氯含量为25%~42%，是一种综合性能优良，耐热老化性能和阻燃性能佳的特种橡胶<sup>[1]</sup>。随着氯含量增大，CM的阻燃性能和耐液体介质性能提高，而耐热老化性能、耐低温性能有所降低。氯含量为35%的CM最常见。

噻二唑硫化体系是含卤聚合物的专用硫化体系，特别适用于CM，由噻二唑衍生物与专用促进剂（胺类）组成。噻二唑硫化体系的CM胶料硫化时以橡胶分子链上的氯原子为活性中心交联<sup>[2]</sup>，形成的交联键非常稳定（如图1所示），键能低于碳-碳键，高于双硫键，胶料的强度高、稳定性好。

本课题以过氧化物硫化体系和复合硫化体系为对比,研究噻二唑硫化剂体系对CM性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

CM, 牌号135B, 氯含量35%, 淄博奥斯达化工有限公司产品; 炭黑N774和N550, 卡博特化工有限公司产品; 噻二唑硫化剂PT75 (1, 3, 5-噻二唑衍生物) 和促进剂903 (酰胺和醇胺缩合物), 上海嵘井贸易公司产品; 过氧化物BIPB, 阿克苏·诺贝尔公司产品; 助交联剂TAIC, 含量70%, 华星(宿迁)化学有限公司产品; 复合硫化

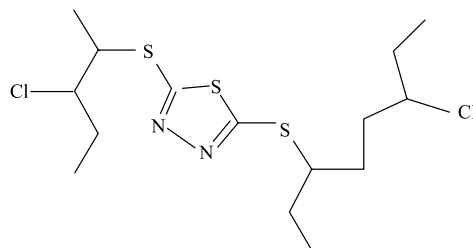


图1 噻二唑硫化体系胶料的交联键结构

剂1520, 杭州汇金化工有限公司产品。

## 1.2 试样制备

胶料混炼在XK-160型开炼机上进行。加料顺序为：CM→补强填充剂、增塑剂、小料（含促进剂）→硫化剂，薄通下片。采用北京瑞达宇晨仪器有限公司MV-C3型无转子硫化仪测定胶料正硫化时间（ $t_{90}$ ），试样在25℃平板硫化机上硫化。

### 1.3 测试分析

邵尔A型硬度按GB/T 531—2008在邵氏硬度计上测试;拉伸性能和撕裂强度分别按GB/T 528—2009和GB/T 529—2008在北京瑞达宇晨仪器有限公司K5型电子拉力实验机上测试,拉伸速率500 mm·min<sup>-1</sup>;压缩永久变形按GB/T 7759—1996方法A测试;耐油性能按GB/T 1690—2010测试;耐热老化试验按GB/T 3512—2001在401B型老化实验箱中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化体系种类对CM性能的影响

选取3种常见的CM硫化体系,即复合体硫化系、噻二唑硫化体系、过氧化物硫化体系进行对比试验。其中,复合硫化剂1520胶料的焦烧安全性较好,但是硫化速度特别慢,适用于一些对硫化速度要求低的场合;过氧化物硫化体系无味,但价格较高,其胶料采用无压、低压或蒸汽硫化时易产生欠硫、气孔等问题,因此在许多生产条件下CM胶料限制使用过氧化物硫化系。

不同硫化体系的CM胶料性能见表1。可以看出:使用噻二唑硫化体系的胶料硫化速度快,拉伸性能和抗撕裂性能优于过氧化物体系胶料和复合硫化体系胶料;压缩永久变形与过氧化物硫化体系胶料相差不大,远低于复合硫化体系胶料。

CM是饱和橡胶,在不使用防老剂的情况下仍具有非常好的耐热老化性能。噻二唑硫化体系胶料的耐热老化性能与过氧化物体系胶料相当,稍优于复合硫化剂体系胶料;噻二唑硫化体系胶料的耐油

性能最好,这是噻二唑硫化体系形成的特殊交联结构所致。

### 2.2 噻二唑硫化剂及其促进剂用量对CM性能的影响

噻二唑硫化剂及其促进剂用量对CM性能的影响见表2。可以看出:噻二唑硫化剂PT75/促进剂903用量比为2/2时,胶料的压缩永久变形最小,同时拉伸性能和抗撕裂性能较好。

耐热老化试验选择了对于CM而言较高的试验温度150℃,在这个温度下,胶料脱氯化氢和分子链之间交联反应共存,而分子链之间的交联主要由过量的硫化剂导致,过量的硫化剂会加速胶料老化,因此适量的硫化剂对胶料耐热老化性能至关重要。

噻二唑硫化剂PT75/促进剂903用量比为2/2时,胶料老化后拉伸强度变化率与拉伸伸长率变化率最小,即硫化剂用量为2份时,胶料硫化完成后基本不残留硫化剂,减弱了老化过程中分子链之间的交联,提高了胶料的耐热老化性能。

表1 不同硫化体系的CM胶料性能

| 项 目                               | A配方   | B配方   | C配方   |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| 噻二唑硫化剂PT75用量/份                    | 2.67  | 0     | 0     |
| 促进剂903用量/份                        | 1.25  | 0     | 0     |
| 过氧化物BIPB用量/份                      | 0     | 2.4   | 0     |
| 助交联剂TAIC用量/份                      | 0     | 4     | 0     |
| 复合硫化剂1520用量/份                     | 0     | 0     | 4.5   |
| 硫化时间(160℃)/min                    | 20    | 20    | 40    |
| 邵尔A型硬度/度                          | 65    | 66    | 70    |
| 100%定伸应力/MPa                      | 2.4   | 2.2   | 2.0   |
| 拉伸强度/MPa                          | 18.8  | 17.5  | 15.6  |
| 拉伸伸长率/%                           | 493   | 359   | 396   |
| 撕裂强度(直角形)/(kN·m <sup>-1</sup> )   | 51    | 38    | 48    |
| 压缩永久变形(120℃×22h) <sup>1)</sup> /% | 43.6  | 38.5  | 88.2  |
| 121℃×72h热空气老化后                    |       |       |       |
| 邵尔A型硬度变化/度                        | +4    | 0     | +7    |
| 100%定伸应力/MPa                      | 4.0   | 2.7   | 4.2   |
| 拉伸强度变化率/%                         | +2.9  | -0.2  | +5.8  |
| 拉伸伸长率变化率/%                        | -29.3 | -28.2 | -37.1 |
| 121℃×72h IRM903*油浸泡后              |       |       |       |
| 质量变化率/%                           | +25.2 | +32.6 | +33.1 |
| 体积变化率/%                           | +48.6 | +70.3 | +78.2 |

注:基本配方为CM, 100;高活性氧化镁, 10;炭黑N774, 50;增塑剂TOTM, 30;聚乙烯蜡, 0.5。1) A, B和C配方胶料的硫化时间分别为45, 25和25 min。

表2 噻二唑硫化剂和促进剂用量对CM性能的影响

| 项 目                                     | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 | 3 <sup>#</sup> 配方 | 4 <sup>#</sup> 配方 | 5 <sup>#</sup> 配方 |
|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 噻二唑硫化剂PT75用量/份                          | 1                 | 1.5               | 2                 | 2.5               | 3                 |
| 促进剂903用量/份                              | 3                 | 2.5               | 2                 | 1.5               | 1                 |
| 硫化胶性能 (160 °C × 20 min)                 |                   |                   |                   |                   |                   |
| 邵尔A型硬度/度                                | 69                | 69                | 71                | 72                | 72                |
| 100%定伸应力/MPa                            | 2.9               | 3.1               | 3.5               | 3.7               | 3.4               |
| 拉伸强度/MPa                                | 14.1              | 14.6              | 15.0              | 15.5              | 15.2              |
| 拉断伸长率/%                                 | 504               | 462               | 386               | 414               | 513               |
| 撕裂强度 (直角形) / (kN · m <sup>-1</sup> )    | 37                | 35                | 34                | 33                | 37                |
| 压缩永久变形 (120 °C × 22 h) <sup>1)</sup> /% | 23.2              | 21.2              | 19.2              | 22.4              | 35.1              |
| 150 °C × 70 h热空气老化后                     |                   |                   |                   |                   |                   |
| 邵尔A型硬度变化/度                              | +7                | +7                | +6                | +7                | +8                |
| 拉伸强度变化率/%                               | -23.7             | -19.2             | -8.1              | -14.1             | -20.6             |
| 拉断伸长率变化率/%                              | -53.0             | -45.1             | -39.2             | -54.2             | -65.2             |

注：基本配方为CM，100；轻质氧化镁，8；炭黑N550，50；白炭黑，10；轻质碳酸钙，15；石蜡，1.5；增塑剂，35。1) 硫化时间为25 min。

撕裂性能较好，耐热老化性能优异。

### 3 结论

(1) 与过氧化物体系CM胶料相比，噻二唑硫化体系CM胶料的拉伸性能和抗撕裂性能大大改善，耐热老化性能相当，耐油性能较好。

(2) 噻二唑硫化剂PT75/促进剂903用量比为2/2时，CM胶料的压缩永久变形小，拉伸性能和抗

### 参考文献：

- [1] 冉亮，栾贺天，汪锋. 国内氯化聚乙烯生产技术进展[J]. 氯碱工业，2003 (2)：37-38.
- [2] 黄明璐，穆喜伟. 镁系酸吸收剂对氯化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 弹性体，2007，17 (3)：56-59.

## Influence of Thiadiazole Curing System on the Properties of CM

Huang Minglu

( Lianyungang Jintaida Rubber Material Co., Ltd., Lianyungang 222000, China )

**Abstract:** The influence of thiadiazole curing system (vulcanizing agent PT75 and accelerator 903) on the properties of CM was investigated. The results showed that, compared with the peroxide curing system (peroxide BIPB and co-agent TAIC), by using the thiadiazole curing system, the tensile properties and tear resistance of CM vulcanizates were greatly improved, the heat aging resistance was similar, and the oil resistance was better. It was found that when the addition levels of PT75 and accelerator 903 were 2 and 2 phr, respectively, the compression set of the CM vulcanizates was very low, the tensile properties and tear resistance were good, and heat aging resistance was excellent.

**Keywords:** CM; thiadiazole curing system; peroxide curing system; tensile properties; tear resistance; heat aging resistance