

硫化体系对氯丁橡胶硫化胶性能的影响

邓 华, 罗权焜*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要:研究了金属氧化物(MgO/ZnO)、过氧化物(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷,简称双-25)、硫黄、三聚硫氰酸(TCY)4种硫化体系对氯丁橡胶硫化特性、物理机械性能、耐热老化性能和压缩永久变形性能的影响。结果表明:所选4种硫化体系都能较好地硫化氯丁橡胶;双-25和硫黄有较快的硫化速度;TCY和金属氧化物的硫化速度较慢,但二者有很好的抗硫化返原性;硫黄硫化的CR硫化胶拉伸强度较大,但耐热老化性能欠佳;TCY和双-25硫化胶的物理性能能达到金属氧化物的水平,且老化性能较好;金属氧化物有较优的综合力学性能;含TCY的硫化胶有较小高温压缩永久变形。

关键词:氯丁橡胶;硫化体系;硫化特性

中图分类号:TQ333.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-4030(2009)01-0036-03

氯丁橡胶作为一种通用型橡胶,具有良好的物理机械性能,而且耐老化、耐燃、耐化学腐蚀、耐油性能优异。氯丁橡胶通常使用金属氧化物(氧化锌/氧化镁或氧化铅)进行硫化,有时配合有机促进剂(如硫脲类化合物),以提高硫化速度和交联程度。

通常采用氧化锌/氧化镁硫化的氯丁橡胶耐水性较差。当需要良好的耐水性时,可采用 Pb_3O_4 来替代ZnO/MgO,其在硫化过程中形成不溶性氯化物。但由于其相对密度较大,在CR橡胶中同样分散困难,而且与含硫促进剂配合使用时,将使制品变黑,加上其毒性较大,限制了它的使用。

过氧化物不但可以硫化饱和型碳链橡胶、杂链橡胶,而且也可以硫化不饱和型碳链橡胶。硫化过程中形成的是碳碳单键,键能较高,反应过程中不产生可溶性物质,硫化胶具有较好的耐水性,如过氧化物(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷)一般呈现液状或膏状,有利于其在橡胶基体中的分散。

硫黄作为氯丁橡胶的硫化剂目前研究得还比较少,其原因是由于传统理论认为CR橡胶大分子主链的双键上连有极性氯原子,它吸引着双键

上活泼的 π 电子,降低了双键活性和反应能力,同时也降低了 α -氢原子的活性,所以一般不采用硫黄硫化CR橡胶。本研究中探索性地采用硫黄及促进剂体系作为CR橡胶的硫化体系,结果是硫化胶性能较好。

三聚硫氰酸(TCY)能交联含有卤素原子的橡胶,主要用作丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯等的交联剂,用作CR交联剂的相关报道极少^[1~5]。

本文探讨了几种硫化剂对氯丁橡胶硫化特性、物理机械性能、耐热老化性能、交联密度和高温压缩永久变形的影响,为实际生产提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氯丁橡胶,CR230,重庆长寿化工有限公司产品;软化剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP),韩国爱敬公司产品;炭黑N330,茂名化工一厂产品;2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(简称:双-2,5),膏状,日本信越公司产品,有效含量50%;三聚硫氰酸(TCY),浙江黄岩东海化工厂产品;其他材料均为橡胶工业通用国产原材料。

1.2 试样制备

将开炼机辊距调到1mm,先将氯丁橡胶薄通5次,然后把辊距调到2mm左右,将塑炼后的生胶放入开炼机,待胶料包辊后,依次加入防老剂、硬脂酸、炭黑和软化剂等,最后加入硫化交联剂,分别打三角包、打卷各5次,然后出片。停放16h

收稿日期:2008-12-25

作者简介:邓 华(1985-),男,四川资阳人,华南理工大学材料学院硕士研究生,主要研究方向为高分子材料成型加工。

* 通讯联络人。

后翻炼,在 25t 油压电热平板硫化机上硫化试片,硫化温度为 160℃。

1.3 仪器和设备

开炼机,XK-160 型,广东湛江机械厂产品;无转子硫化仪,MM4130C 型,北京环峰化工机械实验厂产品;油压电热平板硫化机,XLB-D250kN,浙江湖州宏图机械厂产品;老化箱,GT-7017-M,高铁检测仪器(东莞)有限公司;材料拉力机,Zwick/Roell 2010 型,德国产品;DMA 242C,德国 NETZSCH 公司产品。

1.4 性能测试

硫化特性按 GB/T 16584-1996 测试,硫化温度为 160℃。力学性能分别按 GB/T 528-1998,GB/T 529-1999,GB/T 531-1999 测试。耐热空气老化性能按 GB3512-2001 测试,老化条件:热空气,100℃×72h,性能保持率=(老化后性能/老化前性能)×100%。

2 结果与讨论

氯丁橡胶不同硫化体系汇总结果,见表 1。

表 1 氯丁橡胶硫化体系汇总结果

硫化体系	编 号			
	1	2	3	4
氧化锌	5	—	—	—
氧化镁	4	—	—	—
硫黄	—	—	2	—
过氧化物(双-25)	—	2	—	—
TCY	—	—	—	2
促进剂 DM	—	—	1	—
Na-22	0.5	—	—	—

2.1 硫化特性

几种硫化体系硫化的氯丁橡胶硫化曲线和硫化特性参数分别见图 1 和表 2。

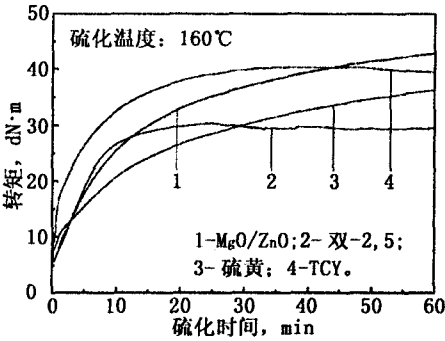


图 1 不同硫化体系硫化的氯丁橡胶硫化曲线

表 2 不同硫化体系硫化的氯丁橡胶硫化特性参数

硫化特性	配方编号			
	1	2	3	4
硫化交联剂	MgO/ ZnO	过氧化物 双-25	硫黄/促 进剂	TCY
焦烧时间,s	105	83	84	74
正硫化时间,s	2636	749	2027	2619
最低转矩,dN·m	6.6	6.0	7.0	7.7
最高转矩,dN·m	39.2	30.5	42.6	36.4

从图 1 可以看出,金属氧化物 MgO/ZnO 体系(曲线 1)和硫黄/促进剂体系(曲线 3)的转矩值都呈现不断上升趋势,而过氧化物(曲线 2)和 TCY(曲线 4)体系则起硫迅速,后期(30min 后),有轻微下降,有硫化返原趋势。曲线 2 到曲线 4 分别显示了这几种硫化剂对 CR 的交联作用机理,硫黄硫化 CR 的机理太复杂,其机理有待进一步探讨。

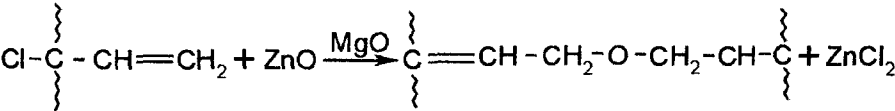


图 2 MgO/ZnO 交联氯丁橡胶反应式

图 2 是经典的氯丁橡胶硫化体系硫化反应式,ZnO 是硫化剂,它硫化速度快,有焦烧趋向;MgO 在加工过程中起防焦剂作用,炼胶时起促进塑化作用,硫化时吸收 HCl,增加硫化胶的定伸应力;Na-22 用在此处作为非硫黄调节型氯丁橡胶 CR230 的促进剂,它加速了硫化反应。

此交联反应中,硫化剂双-25 首先在一定温度条件下均裂成 4 个烷氧基自由基,这些自由基

有较强的反应能力,它夺取 α-H 原子,形成橡胶大分子自由基,以自由基链式反应的形式从而形成交联结构。

三聚硫氰酸(TCY)与氯丁橡胶的反应机理可认为是 TCY 分子结构中含有 3 个具有较高反应活性的巯基(-SH),容易和氯丁橡胶中的氯原子反应,脱除 HCl,通过 TCY 分子中的环状结构将氯丁橡胶进行交联^[6,7,8,9]。

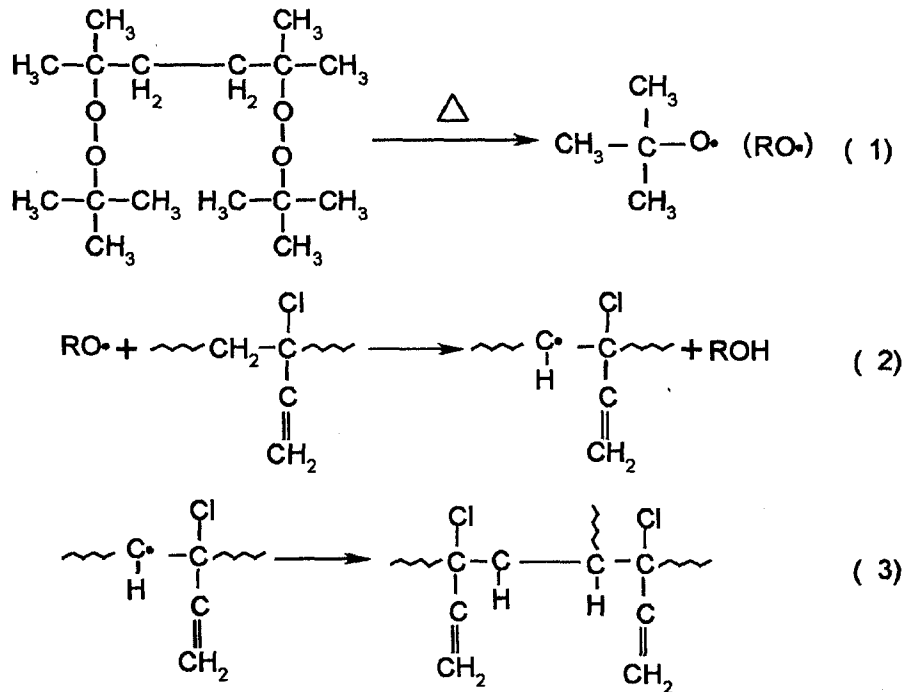


图3 双-25 交联氯丁橡胶反应式

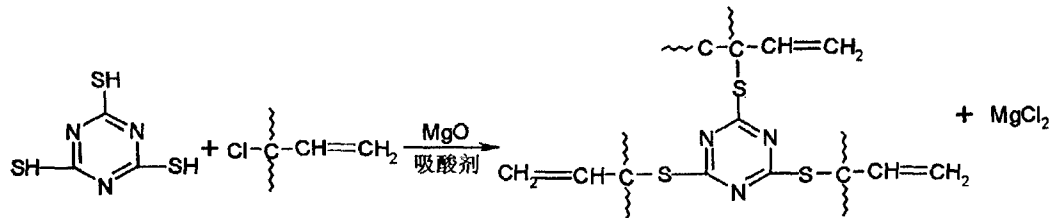


图4 TCY 硫化氯丁橡胶反应式

2.2 物理机械性能

表3是几种硫化体系对CR硫化胶物理机械性能和耐热老化性能的影响结果。

从表3可以看出,在4种硫化体系中,含硫黄的CR硫化胶具有最高拉伸强度和撕裂强度,MgO/ZnO的居中,TCY的次之,过氧化物的最后。这可能是因为硫黄硫化时,其交联结构是以多硫键为主,其独特的应力疏导效应明显,较其他几种硫化剂有较高力学性能。

经过100℃×72h老化后,所有硫化胶的力学性能都有不同程度的下降,MgO/ZnO体系有最好的力学性能保持率,硫黄的较差。这是因为MgO/ZnO体系硫化时其交联结构以键能较高的C—O—C结构为主,老化时不易断裂;硫黄硫化时交联结构以键能更低的多硫键为主^[10,11]。

2.3 溶胀指数

表4是硫化体系对CR交联密度的影响结果。

表3 不同硫化体系的氯丁橡胶物理机械性能

性能	配方编号			
	1	2	3	4
300%定伸应力,MPa	13.0	10.5	7.2	13.4
拉伸强度,MPa	18.1	16.7	22.6	17.5
撕裂强度,kN/m	35.4	30.6	38	30.2
拉断伸长率,%	355	388	540	369
邵尔A硬度,度	61	55	55	58
拉断永久变形,%	8	4	8	8
回弹性,%	52	52	51	51
100℃×72h老化后性能				
拉伸强度,MPa	16.6	14.0	18.0	15.5
拉断伸长率,%	301	291	392	295
邵尔A硬度,度	70	57	64	62
拉断永久变形,%	4	4	8	4
拉伸强度保持率,%	91.7	83.8	79.6	88.6
拉断伸长率保持率,%	84.5	75	72.6	79.9
硬度变化,度	+9	+2	+9	+4

表 4 硫化体系对 CR 交联密度的影响

配方编号	1	2	3	4
溶胀度	2.48	2.63	2.48	2.53
表观交联密度 V_r	0.176	0.175	0.179	0.181

从表 4 可以看出,几种硫化剂交联的氯丁橡胶交联密度都相差不大,TCY 硫化时交联密度稍大。这从 CR 硫化胶的 300% 定伸应力得到佐证,其变化趋势基本一致,说明表观交联密度和定伸应力有一定的相关性。

2.4 压缩永久变形

不同硫化体系对 CR 高温压缩永久变形性能的影响见图 5。

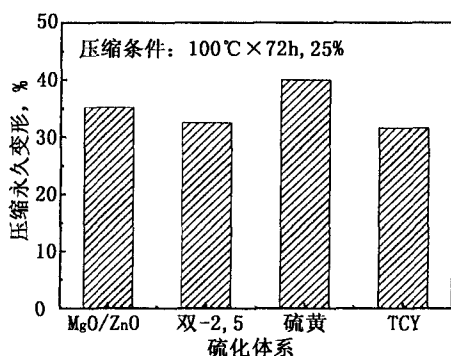


图 5 不同硫化体系对氯丁橡胶压缩永久变形性能的影响

从图 5 可以看出,含 TCY 的硫化胶压缩性能最佳,硫黄的较差。根据 Tobolsky^[12] 等人提出的橡胶在高温下压缩永久变形的“双网络模型”理论,硫化胶在高温下的压缩永久变形与硫化胶的交联密度及交联网络结构的热稳定性有关。交联密度越大,交联结构的热稳定性越好,硫化胶的高温压缩永久变形就越小。从图 5 和上文“交联密度”的探讨,可以解释 TCY 硫化胶结构为单硫键,交联密度最大,其压缩性能较好;双-25 硫化胶结构为单硫键,其交联密度差一点,但二者综合可以制备出压缩性能较佳的硫化胶;MgO/ZnO 硫化胶结构多为醚键,但其交联密度较 TCY 小;硫黄硫化时,交联结构以多硫键为主,老化时结构不稳定,容易断链,形成较多的不可回复的形变,故其压缩性能较差。

3 结论

(1) MgO/ZnO, 过氧化物、硫黄以及 TCY 均能实现 CR 橡胶的硫化。其中过氧化物和硫黄硫化时硫化速度较快,其余两种较慢;

(2) 硫黄硫化的 CR 硫化胶具有最优的力学性能,但其老化性能欠佳;TCY 和过氧化物硫化胶的力学性能能达到传统金属氧化物的水平,其耐热老化性能都很好;金属氧化物硫化胶的综合力学性能最佳;

(3) 4 种硫化体系的硫化胶表观交联密度差别不大;

(4) 含 TCY 的硫化胶压缩永久变形性能最佳,硫黄的较差。

参考文献:

- [1] 陈焜盛,罗权焜. 硫化剂 TCY 对丁腈橡胶/氯磺化聚乙烯共混物性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(3): 21~23.
- [2] 陈焜盛,罗权焜. 过氧化物硫化氯丁橡胶的研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1): 6~9.
- [3] 任丽颖. 氯丁橡胶的硫化[J]. 橡胶参考资料, 1997, (8): 1~12.
- [4] 徐珊,罗权焜. 硫化体系对 CR/CIIR 共混硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(3): 18~21.
- [5] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1993. 156~157.
- [6] 徐珊,罗权焜. 影响 CR/CIIR 硫化胶耐热老化性能的因素[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(2): 10~12.
- [7] 罗宁,张隐西. 用 2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪共硫化聚氯乙烯/丁腈橡胶共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1991, 38(7): 394~399.
- [8] 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.
- [9] 朱敏,主编. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 239~240.
- [10] 唐坤明. 硫化剂 TCY 在活性氯型聚丙烯酸酯橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 594~595.
- [11] 孙立军,罗权焜. 硫化剂 TCY 对 CO/ECO 共混物性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(4): 210~211.
- [12] 赵红娟,译. 各种吸酸剂对氯醚弹性体应力松弛及永久变形性能的影响[J]. 橡胶参考资料, 2000, 30(7): 38~45.

(下转第 59 页)

三九冬雪蕴出山青水秀 一夜春风吹遍柳绿桃红

《特种橡胶制品》编辑部全体同仁谨向广大读者、作者和广告客户表达诚挚的新春问候!

Application Development of Epoxidized Natural Rubber in the Modification of Polymers

LV Ming-zhe, HUANG Mao-fang, LI Pu-wang, CHEN Mei

(Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: Application developments of epoxidised natural rubber (ENR) in the modification of polymers were reviewed from the 4 aspects, such as the blending modification of ENR/rubber, the blending modification of ENR/plastic, ENR used as the modification agents and the ENR used as the main material of composite, in this paper.

Key words: ENR; modification; application development

(上接第 39 页)

Effects of Curing Systems on the Properties of CR Vulcanizate

DENG Hua, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The 4 curing systems including MgO/ZnO, DCP, S and TCY on the curing characteristics, physic-mechanical properties, heat aging stability and compression set of CR vulcanizate were investigated. The results showed that the 4 curing systems could all cure CR very well; The curing speeds of DCP or S were big; The curing speeds of TCY or MgO/ZnO were slow, but their curing reversion was good; The CR vulcanizate cured with S had a good tensile strength, and the heat aging stability was not good; The mechanical properties of CR vulcanizate cured with TCY or DCP were similar to MgO/ZnO, and their vulcanizate had a good aging resistance; The CR vulcanizate cured with MgO/ZnO had good mechanical properties; The CR vulcanizate cured with TCY had small compression set at high temperature.

Key words: CR; curing systems; curing characteristic

使用废旧轮胎胶粉改性 沥青铺路效果好

据资料介绍,使用废旧轮胎胶粉改性沥青铺筑的路面可耐高温、抗开裂、抗老化、行车噪声低且养护费用少,使用寿命比普通沥青的长 1/3 左右。此外,在 4 厘米厚的胶粉改性沥青砼表面层上加上 1.5 厘米厚的胶粉改性沥青应力吸收层,可取代 9 厘米厚的普通沥青砼表面层,在提高铺筑路面沥青性能的前提下,可节约材料 40%,大幅度地降低了公路造价。

数字化 X 射线轮胎监测 自动线通过鉴定

据行业报刊介绍,兰州三磊电子有限公司研制的——数字化 X 射线轮胎监测自动线通过专家鉴定。该项目在国内首次实现了 X 射线数字化轮胎自动监测系统。该项目采用 X 射线数字化图象校正技术,开发出了动态图象处理工作站,对图象和数据进行评估、处理、存储和传送,或将图象用作说明原始记录。