

环氧树脂硫化体系对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

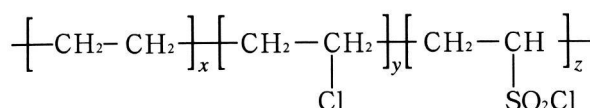
杨 慧, 翁国文, 王 敏

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要: 研究环氧树脂硫化体系对氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)性能的影响。结果表明, 硫化体系的种类对CSM性能影响较大, 金属氧化物硫化胶的硬度和拉伸强度高, 环氧树脂和过氧化物硫化胶的拉断伸长率高、压缩永久变形小。环氧树脂硫化体系的促进剂和活性剂对CSM性能的影响不是非常明显。环氧树脂硫化体系中对拉伸强度影响最大的因素是硫化剂环氧树脂, 对拉断伸长率影响最大的因素是促进剂TRA。

关键词: 环氧树脂硫化体系; 氯磺化聚乙烯橡胶; 正交试验

氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)(别名: 海帕隆)是聚乙烯经氯化和氯磺酰化制得的一类特种橡胶。分子结构如下。



从分子结构分析, CSM是一种以聚乙烯作主链的饱和型弹性体, 因而与其他饱和型弹性体一样, 耐日光老化、耐臭氧及耐化学药品性能远优于含双键的不饱和型弹性体。氯的引入使其具备难燃和耐油性能, 同时由于引入亚磺酰氯作交联点, 使之像通用橡胶那样易于硫化。

与其他不饱和型橡胶相比, CSM具有突出性能: 抗臭氧老化性能、耐热老化性能、耐日光曝晒的自然老化性能优异, 物理性能、耐燃性能、耐化学药品性能良好, 加工性好, 但是低温性能较差, 耐油性能次于NBR和CR。CSM主要用于白胎侧、建筑材料、工业制品、电线、电缆、电气零件、胶布制品等。

CSM的硫化体系主要有金属氧化物硫化体系、过氧化物硫化体系和环氧树脂硫化体系。不同硫化体系对CSM硫化胶的物理性能有不同的影响, 本文主要探讨环氧树脂硫化体系的配合对

CSM硫化胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

氯磺化聚乙烯(CSM-40), 中国石油吉林石化二公司产品; 环氧树脂E-44, 蓝星化工新材料股份有限公司产品; 氧化镁, 青岛融鑫镁盐有限公司产品; 硫化剂DCP, 太仓塑料助剂厂产品; 氧化铅, 上海化学试剂公司产品; 炭黑N770, 濮阳市第二石油化工厂产品; 增塑剂DOP, 齐鲁增塑剂有限公司产品; 促进剂DM和TMTD, 天津拉勃助剂有限公司产品; 促进剂TRA, 濮阳市蔚林化工有限公司产品; 其它配合剂均为一般工业用品。

1.2 主要仪器和设备

XK-250和XK-160开炼机, 无锡市第一橡塑机械设备有限公司产品; QLB-350×350×2平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械设备有限公司产品; GT-M2000-A无转子硫化仪和GT-AI-7000-GD拉力机, 台湾高铁科技股份有限公司产品; 401A老化试验箱, 上海市实验仪器总厂产品。

1.3 试样的制备

先按母胶配方(CSM-40 100, 炭黑N770 50, 增塑剂DOP 5)制备CSM炭黑母胶, 再依据

各个试验配方在开炼机上按照下列加料顺序进行胶料混炼: CSM 炭黑母炼胶→硫化剂→活性剂(氢化松香、松香、硬脂酸)→促进剂(TRA, TMTD, DM)→薄通 6 次→下片→停放 12 h 以上。混炼辊温为 50~70 ℃, 加料时辊距为 1.5 mm, 薄通时辊距为 0.4 mm, 下片时辊距为 2 mm。

用 GT-M 2000-A 无转子硫化仪测定胶料的硫化特性, 测定温度为 155 ℃, 测定时间 30 min。在 25 t 平板硫化机上硫化, 硫化条件为 155 ℃×*t*₉₀, 表压为 15 MPa, 硫化后的试片在室温下停放 12~36 h 后进行冲裁及性能测定。

1.4 性能测定

硫化胶拉伸性能的测定按 GB/T 528 进行; 撕裂强度的测定按 GB/T 529(直角型试样)进行; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531 进行; 硫化胶耐老化性能测定按 GB/T 512 进行(老化条件 130 ℃×48 h); 压缩永久变形(130 ℃×24 h, 压缩率为 15%)测定按 GB/T 7759 进行。

2 结果与讨论

2.1 不同硫化体系对 CSM 性能的影响

CSM 的主要硫化体系有金属氧化物硫化体系(主要为氧化铅硫化体系、氧化镁硫化体系)、过氧化物硫化体系和环氧树脂硫化体系。

本实验中采用的硫化体系配合如下。

- (1)氧化铅硫化体系: 氧化铅 25, 促进剂 TRA 2, 促进剂 DM 0.5, 氢化松香 2.5;
- (2)氧化镁硫化体系: 氧化镁 20, 促进剂 TRA 2, 促进剂 DM 0.5, 氢化松香 2.5;
- (3)环氧树脂硫化体系: 环氧树脂 E-44 4, 促进剂 TRA 2, 促进剂 DM 0.5, 氧化镁 3; 氢化松香 2.5;
- (4)过氧化物硫化体系: 硫化剂 DCP 3.2, 助交联剂 TAIC 4, 氧化镁 20, 氢化松香 1。

硫化体系对 CSM 硫化胶的性能影响见表 1。从表 1 可知, 金属氧化物硫化体系硫化胶的硬度和定伸应力较高, 金属氧化物和环氧树脂硫化体系硫化胶的拉伸强度较高, 拉断伸长率则以环氧树脂和过氧化物硫化体系硫化胶较大, 各硫化体系硫化胶的撕裂强度相差不是很大, 环氧树脂和

表 1 硫化体系对 CSM 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化体系种类			
	氧化铅 硫化体系	氧化镁 硫化体系	环氧树脂 硫化体系	过氧化物 硫化体系
老化前性能				
邵尔 A 型硬度/度	78	78	71	73
拉伸强度/MPa	19.67	20.31	19.23	14.58
拉断伸长率/%	398	358	464	441
300%定伸应力/MPa	17.51	19.05	14.79	10.56
撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	28	24	25	19
拉断永久变形/%	22	15	15	15
压缩永久变形/%	63	85	26	27
老化后性能				
邵尔 A 型硬度/度	74	77	74	68
硬度变化/度	-4	-1	+3	-5
拉伸强度/MPa	19.87	22.88	22.89	14.38
拉伸强度变化率/%	+1.02	+12.65	+19.03	-1.37
拉断伸长率/%	310	275	320	414
伸长率变化率/%	-22.11	-23.18	-31.03	-6.12
拉断永久变形/%	22	5	10	15

注: 基本配方为 CSM 40 100, 炭黑 N770 50 硫化剂 DOP 5。

过氧化物硫化体系硫化胶的压缩永久变形较小; 老化后各硫化体系硫化胶的硬度变化值不超过 5 度, 氧化铅和过氧化物硫化体系硫化胶的拉伸强度变化率小, 拉断伸长率变化率以过氧化物硫化体系硫化胶为小, 综合来看过氧化物硫化的 CSM 耐老化性能较好。

2.2 环氧树脂硫化体系组成对 CSM 性能的影响

2.2.1 促进剂品种

CSM 的环氧树脂硫化体系一般是由环氧树脂、促进剂、活性剂和金属氧化物组成, 其中常用的主促进剂有 TRA 和 TMTD。对分别添加促进剂 TRA 和 TMTD 的胶料的硫化曲线进行对比, 加入促进剂 TMTD 的胶料硫化速度较快, 硫化平坦期较长; 加入促进剂 TRA 的胶料的焦烧时间和正硫化时间比促进剂 TMTD 长, 硫化速度很慢, 且最大转矩大, 说明其交联程度较高。硫化胶的物理性能如表 2 所示。

表 2 表明, 含有促进剂 TRA 的 CSM 硫化胶的拉伸强度及 300% 定伸应力均比含有促进剂 TMTD 的 CSM 硫化胶高, 含有促进剂 TMTD 的 CSM 硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度比含有促进剂 TRA 的稍大, 而硬度、拉断永久变形和压缩永久变形两者相当, 从整体来看促进剂 TRA 硫化胶性能优于促进剂 TMTD 硫化胶。老化后含有促进剂 TMTD 的 CSM 硫化胶的硬度变化值和拉断伸长率变化率小, 但拉伸强度变化率较大。

表 2 促进剂对 CSM 胶料物理性能的影响

项 目	促进剂配合	
	2份TRA/0.5份DM	2份TMTD/0.5份DM
老化前性能		
邵尔 A 型硬度/度	71	72
拉伸强度/MPa	19.23	13.65
拉断伸长率/%	464	497
300%定伸应力/MPa	14.79	10.23
撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	25	31
拉断永久变形/%	15	15
压缩永久变形/%	26	29
老化后性能		
邵尔 A 型硬度/度	74	73
硬度变化/度	+3	+1
拉伸强度/MPa	22.89	18.83
拉伸强度变化率/%	+19.03	+37.95
拉断伸长率/%	320	400
拉断伸长率变化率/%	-31.03	-19.52
拉断永久变形/%	10	10

注:基本配方为 CSM40 100,炭黑 N770 50,增塑剂 DOP
5,环氧树脂 E-44 4,促进剂 2.5,氧化镁 3,氢化松香 2.5.

2.2.2 活性剂品种

CSM 环氧树脂硫化体系中常用的活性剂有氢化松香、硬脂酸以及松香。分析分别添加这 3 种活性剂的 CSM 的硫化曲线得出,相对而言硬脂酸胶料的起硫点和正硫化点较晚,氢化松香胶料的起硫点和正硫化点较早,但三者相差不是很大。不同活性剂对 CSM 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 活性剂对 CSM 胶料物理性能的影响

项 目	活性剂		
	硬脂酸	松香	氢化松香
老化前性能			
邵尔 A 型硬度/度	72	71	71
拉伸强度/MPa	18.51	18.32	19.23
拉断伸长率/%	452	476	464
300%定伸应力/MPa	13.19	13.46	14.79
撕裂强度/(N·m m ⁻¹)	19	27	25
拉断永久变形/%	10	10	15
压缩永久变形/%	19	29	26
老化后性能			
邵尔 A 型硬度/度	74	72	74
硬度变化/度	+2	+1	+3
拉伸强度/MPa	22.52	20.43	22.89
拉伸强度变化率/%	+21.66	+11.52	+19.03
拉断伸长率/%	337	364	320
拉断伸长率变化率/%	-25.44	-23.53	-31.03
拉断永久变形/%	5	5	10

注:试验配方为 CSM40 100,炭黑 N770 50,增塑剂 DOP
5,环氧树脂 E-44 4,促进剂 TRA 2,促进剂 DM 0.5,氧化
镁 3,活性剂 2.5.

从表 3 可知,在活性剂用量相等的情况下,拉伸强度从高到低排列为氢化松香、硬脂酸、松香硫化胶;300%定伸应力从高到低排列为氢化松香、松香、硬脂酸硫化胶;拉断伸长率和撕裂强度及压缩永久变形从大到小排列为松香、氢化松香、硬脂酸硫化胶,但三者相差不是非常明显。老化后拉伸强度变化率从大到小排列为硬脂酸、氢化松香、松香硫化胶;拉断伸长率减小率从大到小排列为氢化松香、硬脂酸、松香硫化胶。

2.3 环氧树脂硫化体系的组分用量对 CSM 性能的影响

CSM 硫化胶性能不仅取决于硫化体系的组成,其组分用量也对性能有较大影响,为此选用正交试验进行探讨,选定的因素是:A—环氧树脂 E-44 用量(份);B—氢化松香用量(份);C—硫化促进剂 TRA 用量(份);D—氧化镁用量(份);每个因素设计的水平数为 3,选用 L₉3⁴ 正交表,具体的试验安排见表 4 和 5。测得的硫化特性见表 6。

表 4 因子和水平安排表

项 目	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
水平 1	4	1.5	2	3
水平 2	6	2.5	4	4
水平 3	10	5.0	5	5

表 5 L₉3⁴ 正交试验安排

试验号	因素 A		因素 B		因素 C		因素 D	
	水平	用量/份	水平	用量/份	水平	用量/份	水平	用量/份
1	1	4	1	1.5	1	2	1	3
2	1	4	2	2.5	2	4	2	4
3	1	4	3	5.0	3	5	3	5
4	2	6	1	1.5	2	4	3	5
5	2	6	2	2.5	3	5	1	3
6	2	6	3	5.0	1	2	2	4
7	3	10	1	1.5	3	5	2	4
8	3	10	2	2.5	1	2	3	5
9	3	10	3	5.0	2	4	1	3

表 6 正交试验胶料的硫化特性

试验号	M _L /(dN·m)	M _H /(dN·m)	t _{c10} /min	t ₉₀ /min
1	0.865	16.586	2.23	12.30
2	0.837	16.425	1.58	7.72
3	0.772	14.335	0.97	6.27
4	0.906	15.120	1.87	6.68
5	0.722	13.707	1.47	4.83
6	0.733	11.947	1.05	7.18
7	0.668	13.350	1.73	4.78
8	0.705	11.767	1.43	10.62
9	0.514	12.531	1.18	4.85

从实验可以看出, 5, 7, 9 号胶料硫化出现不同程度的返原现象; 2, 3, 4, 6 号胶料的硫化平坦性较好; 1, 8 号胶料硫化时间较长。

测定硫化胶的物理性能如表 7 所示。采用直观分析法, 分析结果见表 8 所示。

从直观分析数据表可以看出, 从极值的角度

表 7 正交试验硫化胶的物理性能

项 目	试验编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
老化前性能									
邵尔 A 型硬度/度	71	74	75	75	73	75	75	72	74
拉伸强度/M Pa	20.88	19.34	18.15	19.22	16.80	17.86	14.27	17.94	17.99
拉断伸长率/%	377	476	490	429	484	441	513	441	534
300%定伸应力/M Pa	17.26	14.62	14.52	15.53	12.30	15.06	9.89	13.01	12.45
撕裂强度/(N°mm ⁻¹)	20	24	29	25	32	32	28	24	33
拉断永久变形/%	15	10	10	10	10	15	15	10	15
压缩永久变形/%	25	27	31	29	29	29	31	29	28
拉伸积	7 871.76	9 205.84	8 893.5	8 245.38	8 131.2	7 876.26	7 320.51	7 911.54	9 606.66
老化后性能									
邵尔 A 型硬度/度	72	73	75	74	75	75	77	75	75
拉伸强度/M Pa	22.35	21.55	21.28	20.90	20.22	22.83	19.37	20.58	20.66
拉断伸长率/%	364	382	300	350	328	349	343	351	360
300%定伸应力/M Pa	19.63	18.99	21.28	19.53	19.18	21.44	18.37	19.13	18.21
拉断永久变形/%	10	10	10	10	10	10	10	10	10
拉伸积	8 135.40	8 232.10	6 384.00	7 315.00	6 632.16	7 967.67	6 643.91	7 223.58	7 437.60

注: 拉伸积= 拉伸强度× 拉断伸长率。

表 8 正交试验直观分析结果

因 素	邵尔 A 型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	拉断伸长 率/%	300%定伸 应力/MPa	撕裂强度/ (N°mm ⁻¹)	压缩永久 变形/%	拉伸积
因素 A							
$\bar{1}$	73.33	19.46	447.67	15.47	24.37	27.50	8 657.03
$\bar{2}$	74.33	17.96	451.33	14.30	29.67	29.00	8 084.28
$\bar{3}$	74.00	16.73	496.00	11.78	28.35	29.33	8 279.57
极差	1.00	2.72	48.33	3.68	5.30	1.83	572.75
因素 B							
$\bar{1}$	74.00	18.12	439.67	14.23	24.55	28.17	7 812.55
$\bar{2}$	73.00	18.03	467.00	13.31	26.62	28.33	8 416.19
$\bar{3}$	74.67	18.00	488.33	14.01	31.22	29.33	8 792.14
极差	1.67	0.12	48.67	0.92	6.68	1.17	979.59
因素 C							
$\bar{1}$	72.67	18.89	419.67	15.11	25.42	27.50	7 886.52
$\bar{2}$	74.33	18.85	479.67	14.20	27.23	28.00	9 019.29
$\bar{3}$	74.67	16.41	495.67	12.24	29.74	30.33	8 115.07
极差	2.00	2.49	76.00	2.87	4.32	2.83	1 132.77
因素 D							
$\bar{1}$	72.67	18.56	465.00	14.00	28.34	27.17	8 536.54
$\bar{2}$	75.00	17.16	476.67	13.19	28.07	29.00	8 134.20
$\bar{3}$	74.00	18.44	453.33	14.35	25.98	29.67	8 350.14
极差	2.33	1.40	23.33	1.16	2.36	2.50	402.34

注: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$ 分别是水平 1, 2, 3 对应结果的平均值, 极差为 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$ 中最大值与最小值之差。

分析,影响硬度的因素按从大到小顺序排列为 D, C, B, A ;影响拉伸强度的因素按从大到小顺序排列为 A, C, D, B ;影响拉断伸长率的因素按从大到小顺序排列为 C, B, A, D ;影响撕裂强度的因素按从大到小顺序排列为 B, A, C, D ;影响拉伸积的因素按从大到小顺序排列为 C, B, A, D ;影响 300%定伸应力的因素按从大到小顺序排列为 A, C, D, B ;影响压缩永久变形的因素按从大到小顺序排列为 C, D, A, B 。

从用量角度分析,随着环氧树脂用量的增大,硫化胶硬度呈极大值分布,拉伸强度下降,拉断伸长率上升,300%定伸应力下降,撕裂强度呈极大值分布,压缩永久变形上升,拉伸积呈极小值分布;随着氢化松香用量的增大,硫化胶硬度呈极小值分布,拉伸强度下降,拉断伸长率上升,300%定伸应力呈极小值分布,撕裂强度上升,压缩永久变形上升,拉伸积上升;随着促进剂 TRA 用量的增大,硫化胶硬度上升,拉伸强度下降,拉断伸长率上升,300%定伸应力下降,撕裂强度上升,压缩永久变形上升,拉伸积呈极大值分布;随着氧化镁用量的增大,硫化胶硬度呈极大值分布,拉伸强度呈极小值分布,拉断伸长率呈极大值分布,300%定伸应力呈极小值分布,撕裂强度下降,压缩永久变

形上升,拉伸积呈极小值分布。

通过正交试验分析所得最佳配合:较高拉伸强度配合为 $A_1B_1C_1D_1$,较高拉断伸长率配合为 $A_3B_3C_3D_2$,较高撕裂强度配合为 $A_2B_3C_3D_1$,较小压缩永久变形配合为 $A_1B_1C_1D_1$,较高拉伸积配合为 $A_1B_3C_2D_1$ 。

3 结论

1. 硫化体系的种类对 CSM 性能影响较大,金属氧化物硫化胶的硬度和拉伸强度高,环氧树脂和过氧化物硫化胶的拉断伸长率高,压缩永久变形小。

2. 不同的促进剂和活性剂对环氧树脂硫化体系 CSM 性能的影响不是非常明显,其中添加促进剂 TRA 的硫化胶的拉伸强度比添加促进剂 TMTD 的硫化胶高。

3. 环氧树脂硫化体系配合中对拉伸强度影响最大的因素为硫化剂环氧树脂用量,对拉断伸长率影响最大的因素为促进剂 TRA 用量,较好配合为 $A_1B_3C_2D_1$,即环氧树脂 E-44 用量 4 份,氢化松香用量 5 份,促进剂 TRA 用量 4 份,氧化镁用量 3 份。

参考文献:略

齐鲁石化开发出 低凝胶含量镍系顺丁橡胶

采用环烷酸镍 $[Ni(naph)_2]$ -三异丁基铝 $[Al(i-Bu)_3]$ -三氟化硼乙醚络合物 $(BF_3 \cdot OEt_2)$ 三元催化体系聚合而成的顺丁橡胶(BR)具有弹性优、耐磨性好、生热低及动态性能较好等一系列优点,广泛用于汽车轮胎、摩托车轮胎、力车轮胎、胶管、胶鞋以及密封件等。但是高抗冲击聚苯乙烯(HIPS)所用橡胶对凝胶含量有着严格的要求,凝胶的存在会产生“鱼眼”等表面缺陷,使 HIPS 的抗冲击强度、断裂伸长率下降,因此需严格控制 BR 的凝胶含量。另外,随着轮胎向子午化方向发展,充油 BR 的需求增大,而制备充油 BR 的关键是合成高门尼粘度基础胶。但是我国的 BR 生产一直采用以加氢汽油为溶剂

的镍系聚合体系,生产过程中由于三氟化硼在溶剂中溶解性不好,产品凝胶含量高,抗冷流动性差,限制了其使用范围,此外,由于溶液粘度高、聚合设备挂胶严重等,只适合生产门尼粘度为 40~50 的品种,难以实现多牌号生产。为此,齐鲁石油化工公司研究人员对在加氢汽油中,以 $Ni(naph)_2-Al(i-Bu)_3-BF_3 \cdot D$ (简称 Ni-Al-B·D)为引发体系进行丁二烯聚合的规律进行了研究。研究发现,与 $Ni(naph)_2-Al(i-Bu)_3-BF_3 \cdot OEt_2$ 体系相比,由于采用新型的 B·D 络合物代替了三氟化硼络合物,改善了引发体系在溶剂中的溶解性,从而使聚丁二烯橡胶中的凝胶含量由原来的 0.36%降至 0.10%左右。通过调节 B·D 络合物用量可合成出不同门尼粘度、凝胶含量低、胶液粘度适宜以及性能好的高顺式 BR 产品。

崔小明