

研究簡報

丁腈橡膠的常溫硫化現象\*

胡少枝

丁腈橡膠膠液可以在室溫下進行自然硫化,其膠膜能在±60°C下保持良好的彈性、耐水、耐煤油、耐老化性能。加入樹脂作粘合劑時能提高膠膜與金屬的粘合強度。可以用作防水密封塗層。

試驗過程

膠料的製造是以丁腈橡膠為基料,加入硫黃、二硫代四甲基秋蘭姆、六次甲基四胺、氧化鋅、氧化鎂和樹脂增粘劑。上述配料在煉膠機上混煉均勻,把製成的混煉膠溶于溶劑中配成膠液。試驗時把膠液裝進廣口玻璃瓶中在室溫下放置,經歷不同時間觀察凝膠的產生現象。

膠料中組分變化對凝膠速度的影響

試驗結果(見表1)表明加硫黃而不加秋蘭姆的3號、7號配方,硫黃都沉淀于膠液底部,長期不產生凝膠;加入秋蘭姆而不加硫黃的4號配方經四個月以上亦不產生凝膠;只有在秋蘭姆與硫黃同時加入的1號、2號、5號、6號配方中,膠液中的秋蘭姆迅速溶于溶劑中,開始沉淀的硫黃漸漸消失,經歷4—5天,硫黃全部被消耗,同時引起膠液濃度的逐漸變大,膠液粘度變化見圖1。膠液經放置10余天即產生凝膠,此凝膠不再溶于溶劑中。

將5號配方的凝膠依次用水、苯、丙酮進行抽提,總抽出物含量為22.4%,大部分樹脂

表1 膠料中不同組分對凝膠速度的影響

配方編號	丁腈橡膠	填充劑		硫化劑促進劑			甲酚甲醛樹脂	凝膠時間 室溫,晝夜
		氧化鎂	氧化鋅	硫黃	TMTD	H		
1	100	2	3	2	3	—	—	約四個月
2	100	2	3	2	3	6	20	約三個月
3	100	2	3	2	—	6	20	不凝**
4	100	2	3	—	3	6	20	不凝**
5	100	10	30	2	3	6	20	16*
6	100	10	30	2	3	6	—	29*
7	100	10	30	2	—	6	20	不凝**

\* 保持恆溫 25°C。

\*\* 四個月以上仍無凝膠出現。

\* 本文曾在1962年11月第四次全國高分子論文報告會(成都)上宣讀。

均被抽出。凝膠中含 0.4% 秋蘭姆, 0.3% 游离硫黃。而將高溫硫化(硫化條件為 143°C, 45 分鐘)的試片用同樣方法抽提時, 抽出物含量為 8.1%, 其中秋蘭姆含 0.2%, 游离硫黃含 0.1%。可見凝膠物的硫化交鏈程度比高溫硫化膠低得多, 硫化劑與促進劑的消耗速度也較慢。

從表 1 中 2 號與 5 號配方可看出金屬氧化物用量的增多能加速凝膠的生成, 從 1 號與 2 號配方、5 號與 6 號配方亦可看出甲酚甲醛樹脂的加入亦能加速膠液的凝膠作用。至於金屬氧化物<sup>[3]</sup>和樹脂<sup>[5-7]</sup>在膠液中所起的活化作用, 未進行詳細研究。

### 溶劑及溫度對凝膠速度的影響

丁腈混煉膠溶于极性溶剂中可制成各种胶液, 在不同溫度下存放以觀察其凝膠現象, 結果見表 2。試驗中丁酮與三氯甲烷對膠料溶解性最優, 凝膠出現的時間也最快, 約 10 天至 11 天 (25°C)。乙酸乙酯與丙酮混合液以及丙酮對膠料溶解都稍慢, 凝膠時間相應地延長。在苯中根本不溶解。可見溶劑的极性愈強溶解能力愈好, 凝膠速度也愈快。

同時溶劑用量對凝膠速度亦有關。未加溶劑的混煉膠經半年多仍無自然硫化現象(焦燒), 當加入溶劑後凝膠速度加快。當橡膠與溶劑的比為 1:2 時, 凝膠速度最快, 只需 9 天即出現凝膠, 但當溶劑量為 1:3 時凝膠時間延長至 16 天, 溶劑愈多凝膠時間愈長, 甚至不產生凝膠。相反, 溫度的升高有助於凝膠的出現。

表 2 溶劑及溫度對凝膠速度的影響

溶劑名稱	膠料*: 溶劑	溫度 °C	凝膠時間 晝夜	備註
乙酸乙酯與丙酮 (1:1)	1:0	25		半年無硫化現象 不能使膠料全溶
	1:1	25		
	1:2	25	9	
	1:3	15	39	
	1:3	25	16	
	1:3	35	7	
	1:3	70	3	
	1:6	25	36	
丙酮	1:3	25	36	
丁酮	1:3	25	10	
三氯甲烷	1:3	25	11	
苯	1:3	25		膠料不溶解

\* 膠料為 5 號配方。

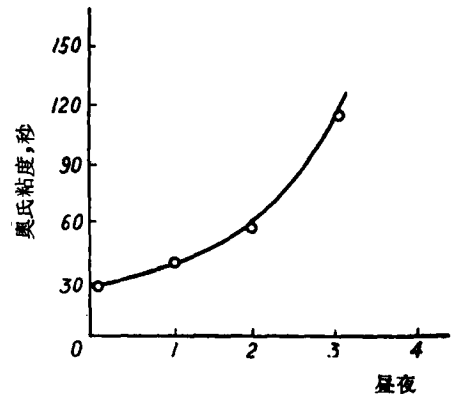


圖 1 配方 5 在 1:3 溶液中 35°C 存放時的粘度變化

## 参 考 文 献

- [1] Н. Д. Захаров, Б. А. Ширяев, Каучук и Резина **12**, 13 (1958).
- [2] L. C. Boller, J. M. Snider, J. H. Emigh, W. Olsen, F. Hirosova, "High Temperature Resistant Sealant Materials" PB 121911 (1956).
- [3] Н. С. Ильин, В. А. Наголев 等, 苏联发明证书 132750, 1960. (高分子文摘 62 年 5 月)。
- [4] "High Temperature Resistant Sealant Materials" PB 131478.
- [5] В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, ДАН СССР **112**, 485 (1957).
- [6] E. G. Curphey, *Plastics*, Dec. 465 (1958).
- [7] В. Н. Саловьева, Д. А. Кардашов "Клей, технология склейвания" 1960. 115 頁。
- [8] Г. А. Блох, Хим. Пром., № 2, 78 (1956).

## VULCANIZING PHENOMENA OF NITRILE RUBBER AT ROOM TEMPERATURE

HU SHAO-ZHI

### ABSTRACT

Nitrile rubber-resin mixtures were found to be good sealants for precision instrument cabins as well as large engine cases owing to their excellent adhesion to metals, good water-tight and air-tight properties, and appropriate resistance to heat and ageing.

During preparation of such mixtures, the author noticed that in the presence of metallic oxides, sulphur and T.M.T.D., the solution mixture gelatinized gradually at room temperature while the free sulphur content gradually decreased. The vulcanizing effects were further proved by the solvent extraction test of the gelatinized mass, although the crosslinking was found to be far much less than those caused by vulcanizing at higher temperatures.