

多硫化物的液体聚合物

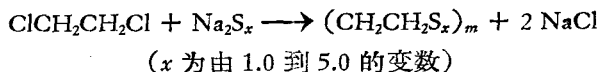
Günther Göbel

由聚硫橡胶化学协会 N. J. Trenton 所制成的多硫化物的液体聚合物 (Liquid Polysulfide polymer 以下简称液体聚硫橡胶) 是一种由二氯二乙基缩甲醛 (Dichlordiäthylformal 亦可译作二氯烷烃类) 和多硫化钠作用而得的低分子聚合物。它们便是人们久已熟知的以二氯乙烷和多硫化砷作用所得的聚硫橡胶的发展。它同须混炼加工和加热时起硫化作用的聚硫橡胶不同, 液体聚硫橡胶在有氧化剂存在下, 甚至在室温时也会转变成类似橡胶物。加工时有恶臭的气味产生。

液体聚硫橡胶, 当氧化剂存在下经过硬化后, 便呈现优良的抗氧化、抗臭氧、抗日光和抗气候影响的特性。这类聚合物还不受水和盐水的侵蚀。它们既不为动力燃料 (即使含有 40% 芳香族的航空汽油), 大部分溶剂, 油和脂肪以及弱酸和砷所溶解, 而且亦不呈现显著的侵蚀。此外, 在高温时这类聚合物具有气体和湿气可渗透性, 并具有优良的电绝缘性能; 它们在一 50°C 到 + 125°C 之间都保持有橡胶的弹性。液体聚合物中混入少量的胶粘剂, 更可大大增强其本身所固有胶合金属, 玻璃, 木材, 砖墙, 混凝土, 陶器, 皮革等等物质的性能。

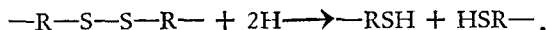
一、制取

由有机二卤化合物和多硫化钠作用而得多硫化物的聚合物:



早已为人所共知。在上述反应中, 如果多硫化钠过量则得到具有高分子量的产品, 与此相反, 如果二卤化物过量则得到具有低分子量的液体聚合物。但这类聚合物却难于硬化成聚硫橡胶, 因为它们的末端基团含有氯原子。此外, 液体聚硫橡胶亦可由热解聚作用制得, 但得到的产品, 硬化亦是非常困难的。

与此相反, 当末端具有固定硫醇基的液体聚硫橡胶, 通过一系列的反应, 便容易转化成具有橡胶性能的高分子物质。末端固定的硫醇基是由存在在聚硫橡胶中的二硫化物基团还原裂解而生成的:



在进行还原裂解时, 便产生解聚作用。但是这种作用仅是部分的和逐步的解聚作用。通过添加适当计量的还原剂便能得到各种不同分子量的液体聚硫橡胶。

目前市场上的液体聚硫橡胶, 其末端都含有固定的硫醇基是由二氯二乙基缩甲醛和多硫

化鈉作用而得,實驗室里却已開始試驗具有末端固定的烷基團,芳基團,羥基團,丙烯基團和羧基團的液體聚硫橡膠。此外,在合成聚硫橡膠方面,亦已有人用其他的二鹵化物例如二氯乙烷,二氯丙烯,二氯二乙醚和 1, 3-二氯丙醇 (Triglykoldichlor) 來代替二氯二乙基縮甲醛。但所有這些生成的液體聚硫橡膠到目前為止還都沒有得到實踐的意義。

目前已生產的液體聚硫橡膠有九種同的類型,其商品名為“聚硫橡膠液體聚合物”(縮寫為 Lp)。最重要的幾種類型和其特性展示如表 1。

表 1

	Lp-2 和 Lp-32	Lp-3 和 Lp-33	Lp-8
狀態	黏稠的	稀薄的	稀薄的
顏色	琥珀色	琥珀色	琥珀色
平均分子量	4000	1000	500—700
25°C 時的粘度(厘泊)	35000—45000 厘泊	700—1500	250—350 cp
20°C 時的比重	1.27	1.27	1.27
pH 值	6—8	6—8	6—8
穩定性	三 年 以 上		

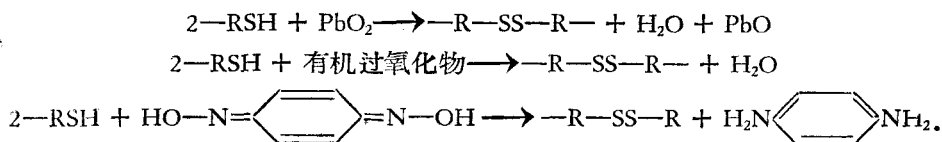
表 1 是商業上通行的液體聚硫橡膠 (Thiokol Liquid polymer) 的類型和最重要的特性。

Lp-2 和 Lp-32 的最基本的區別在於, Lp-32 硬化後的聚硫橡膠網形結構較細小, 彈性模數亦較小, 伸長率幾乎比硬化後的 Lp-2 大一倍。Lp-3 和 Lp-33 之間有着與上述相同的區別。只是 Lp-33 型的網形結構度比較低。

液體聚合物的粘度與溫度有着密切的關係。例如溫度為 25°C 時液體聚硫橡膠 Lp-2 的粘度為 35000—45000 厘泊, 80°C 時, 粘度便為 5000 厘泊。在技術加工上特具意義的是液體聚硫橡膠可與許多溶劑相混合。

二、硬化

液體聚硫橡膠的硬化(強固化作用)是通過末端硫醇基團的轉化, 使液體聚合物的短鏈枝節聯結成長鏈的二硫化物。硬化後的聚合物便成為一種具有彈性的高聚物。硬化作用中的硬化劑主要是能放出氧的物質。幾個典型的反應示出於下:



製造稀薄的薄膜時, 亦可加入油漆中應用的鈷, 錳和鉛干燥劑(它們的氧化物)作硬化劑。這些物質作為空氣中氧轉化時的助催化劑而起催化作用。

此外, 液體聚硫橡膠能同環氧樹脂, 苯酚樹脂和聚酯樹脂起化學作用。同環氧樹脂起的作用很可能絕大部分是由環氧基反應所引起的。這時, 加入液體聚硫橡膠便作為彈性因素而起作用, 以致使生成物具有杰出的柔韌性, 彈性和耐沖擊性。環氧基反應是在有脂肪族胺或芳香族胺存在的情況下進行的; 反應機理還沒有得到十分完美清楚的解釋。通常是 10 份胺類化合物對 100 份環氧樹脂。經過硬化劑和混合物的選擇, 可使硬化在室溫或高溫中進行。

三、加工

液體聚硫橡膠與環氧樹脂混合作為浸革的浸滲劑。

用液體聚硫橡膠所浸滲的皮革, 既有皮革的特性并有聚硫橡膠的彈性。按照需要和使用

的目的,我們可以把皮革的孔眼部份地或完全地用液体聚硫橡胶来堵塞. 孔眼完全堵塞的皮革便不会渗透油,溶剂,水和气体. 完全堵塞孔眼时用低粘度型的 Lp-3 或 Lp-8,部份地堵塞孔眼时則加入較粘型的 Lp-2. 这时液体聚硫橡胶硬化剂是应用重金属干燥剂或异丙苯过氧化氢.

用于环氧树脂的环氧基反应几乎只是低粘度聚合物 Lp-3 和 Lp-33 型. 液体聚硫橡胶和环氧树脂的化合物能用来制取鑄造剂,胶粘剂,涂层剂和防护涂料.

但是在大多数情况下,液体聚硫橡胶是混入填料物质,树脂,增塑剂,促进剂或阻滞剂使用的. 这种混合物通常以液体聚硫橡胶 Lp-2 或 Lp-32 为基础而制成的,市場上供应的有两种成份的牌号. 一种成份牌号含有液体聚合物,填料和添加剂,另一种則含有硬化剂. 这二种牌号在使用前互相混合. 混合少量时可用一片金属或木薄片来实施,如果量較大时則可用一个慢慢搅动的混合浆連續搅拌.

具有特別好的粘接性能混合物的調配方案列示在表 2 中. 表內的 C-5-硬化剂是由 50 重量份的二氧化鉛, 45 重量份的邻苯二甲酸二丁酯(即增塑剂——譯者)和 5 重量份的硬脂酸所混合組成.

这些混合物的配量大多是校准到使它們在室温时的加工时间为 3—4 小时,并能在 24 小时內結晶硬化. 如果把温度提高到 85°C,硬化的时间則大大縮短.

加工方法有浇鑄加工或用薄片即噴射手枪法.

表 2 一种聚硫橡胶混合物混合組份,加工条件和机械特性

成份牌号 A	
聚硫橡胶 Lp-2	100
硬脂酸	1
SRF 烟煤	30
苯酚树脂 (Bakelite 435 或 436)	5
成份牌号 B	
C-5-硬化剂	5
在 25°C 和 50% 的空气湿度时	
加工时间	3—4 小时
硬化时间	24 小时
在 25°C 24 小时硬化后和在 140°C 时 10 分钟挤压加热后平板的特性	
Shore A 硬度	40—45
抗张强度[千克/平方厘米]	31—38
伸长率[%]	300—400

四、应用范围

聚硫橡胶混合物,由于它所特有的特性因此有无数的应用范围.

因为这类物质有杰出的胶合铝的特性,在較大的湿度范围内保持原有弹性并且不为水和輕汽油所侵蝕,十二多年以来,就一直成为航空工业中不可缺少的材料用来胶合飞机主翼內的用鈎釘鉚紧的汽油箱和飞机机身,压力机航,弓形玻璃艙頂盖等等的填料和胶粘剂. 表 2 所示的是应用在上述范围上混合物的标准配方方案.

同飞机制造中相类似的填料胶粘剂的問題,也出現在現代設計的房屋建筑业上. 众所周知,現代化设计的房屋建筑中,砖瓦石块已不再是基本的建筑材料,建筑物的四壁已用金属或其它材料制造. 因此建筑业就需要有一种专用的具有弹性和优良的粘接性能,即使产生水平运动或震动搖摆时也能使胶粘牢的建筑物保持牢固密合,又能在最恶劣的天气下不至漏水,并具有良好的耐陈性和不受任何气候条件影响的填料胶粘剂.

聚硫橡胶胶粘剂正具有这些特性,因此美国多年来已应用在房屋建筑业上,以完成较困难的填料密接胶合任务。德国的曼纳斯梅因摩天大楼和多塞杜夫的福爱纳克司鲁尔钢管厂大楼都是用液体聚硫橡胶为填料胶粘剂。

表 3 所示的是几个制取用于房屋建筑上的填料胶粘剂的标准配方方案。

表 3 应用在房屋建筑上的胶粘剂的标准配方

	• 重 量 份		
聚硫橡胶 Lp-32	100	100	100
Calcene TM	25	—	—
二氧化钛	10	—	—
SRF-烟煤	—	30	—
铅粉	—	—	30—40
硬脂酸	1	1	1
硫	0.1	0.2	0.1
Bakelite 树脂 435 或 436	5—10	5—10	5—10
C-5 硬化剂	15	15	15
颜色	黄棕色	黑色	铝白色

在 25°C 时的加工时间 3—4 小时。

在 25°C 时的硬化时间 24 小时。

聚硫橡胶混合物的另一个应用范围是造船工业。船身的木质舱顶板甲板由于不断受水冲洗和紧接着受太阳晒干而引起的不间断的膨胀和收缩作用,天长日久,舱顶板甲板的伸长度起了变化,原来的接缝处便裂开。聚硫橡胶胶粘剂非常适用于填补胶合这种接缝处,因为这种胶合剂在温度有巨大的变更时 (-50°C — $+125^{\circ}\text{C}$) 也不失其优良的弹性,杰出的胶合力和不受盐水和气候等影响的性能,而成为造船业上所需的一切既持久而又能有效地把船舱顶甲板隙缝紧密胶合的最好的胶粘剂之一。聚硫橡胶胶合剂还可作胶合门窗之用。

此外,以液体聚硫橡胶为基础的混合物还作为不变形的,不收缩的模型印刷剂和塑模剂以及填衬填料,修繕剂。应用在陶器的玩具和塑料工业上和特殊的胶粘剂。表 4 所示是一种模型印刷剂的配方。

表 4 以聚硫橡胶为基础的一种模型印刷剂的组成份加工和机械特性

成份牌号 A	
聚硫橡胶 Lp-2	100
硬脂酸	1
硫化锌	40
硫	0.1
成份牌号 B	
C-5-硬化剂	15
25°C 和 50% 的相对空气湿度时:	
加工时间	1 小时
硬化时间	24 小时
在 25°C 时经 24 小时的硬化和在 140°C 经 10 分钟的挤压加热后的平板特性	
Shore A 硬度	40—45
耐拉力强度[千克/厘米 ²]	24—31
伸延断裂%	350—450

液体聚硫橡胶还应用在火箭推进制造上，自从肯定了液体聚硫橡胶和某些氧化剂所组成的混合物会发生强烈的燃烧和产生强烈的气体之后，这种混合物便成为火箭发动上的最基本的和有效的燃料之一。

此外，在火箭制造上由于应用了液体聚硫橡胶，就有可能制成一种完全新型的火箭发动机结构，推动物质的装载直接灌入牢固粘接在火箭壁上的推动器机组中，这种结构可建造薄壁燃烧室的火箭，使火箭推动部分变得非常轻便。

参 考 文 献

- [1] J. S. Jorczak und E.M. Fettes, Ind. Engng. Chem. Bd. **43**, 324 (1951).
- [2] E. M. Fettes Ind J.S. Jorczak, Ind. Engng. Chem. Bd. **42**, 2217 (1950).
- [3] Firmenschriften des Thiokol Gesellschaft m. b. H. Mannheim-Waldhof über Thiokol Liquid polymer.

[吳佩華譯自德國 Kunststoff 雜誌 49 卷第 2 期, 56—58 頁, 1959 年]