

新型橡胶促进剂 PBM 的合成及应用的研究

李 红¹, 黄承亚²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510090; 2 华南理工大学 高分子系, 广东 广州 510641)

摘要: 研究了新型橡胶促进剂 PBM 的合成, 结果表明最佳合成条件为丙酮和间苯二胺用量的质量比为 4.5, 三乙胺和间苯二胺用量的摩尔比为 0.12, 反应温度为 45℃, 反应时间第一次反应为 30min, 第二次反应为 3.5h. 由最佳反应条件合成的 PBM 的产率为 91% 左右. 并对其在三元乙丙橡胶中的应用作了初步探讨.

关键词: N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺; 橡胶促进剂; 合成

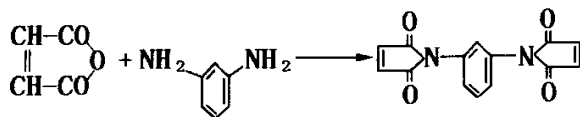
中图分类号: O625.623; O623.623 文献标识码: A 文章编号: 1007-7162(2000)04-0072-03

PBM(N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺)是一种新型橡胶促进剂, 对橡胶的辐射硫化有显著的促进作用^[1-3], 还可作为饱和橡胶的共硫化剂、交联剂和粘合剂, 能解决橡胶高温硫化条件下的返原现象, 适于高温短时间硫化^[4]. PBM 在国外已有生产及应用^[5], 我国大连轻化工研究所亦有少量生产. 传统的 PBM 合成方法是先由马来酸与胺反应生成中间体马来酰胺酸, 再脱水环化形成马来酰亚胺. 本文以丙酮为溶剂, 以间苯二胺和马来酸酐为原料, 不分离中间体, 直接合成 PBM, 研究了 PBM 的合成条件, 并对 PBM 在三元乙丙橡胶(EPDM)中的应用^[6-8]作了初步探讨.

1 实验部分

1.1 PBM 的合成

称取一定量的马来酸酐于三口烧瓶中, 在一定温度下慢慢滴加一定量的溶有间苯二胺的丙酮溶液(为第一次反应), 搅拌, 再加入三乙胺、醋酸镍、醋酸酐(为第二次反应), 反应一定时间, 过滤、洗涤、干燥, 得鲜黄色粉末 PBM, 熔点 201-203℃. 主要反应见下边的反应式.



2 结果与讨论

2.1 溶剂丙酮用量对产率的影响

在其它条件不变的情况下, 改变丙酮用量对产率的影响见图 1.

由图可知当丙酮和间苯二胺用量的质量比为 4.5 时, 产率最高. 这是因为如溶剂用量太少, 不能完全溶

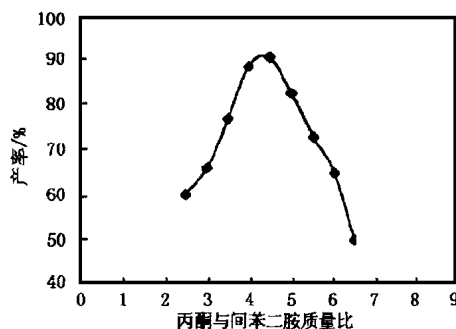


图 1 丙酮用量对产率的影响

收稿日期: 1999 06 14

基金项目: 广东省高教厅基金资助项目(970028).

作者简介: 李红(1964), 女, 副教授, 硕士; 主要研究方向: 有机及高分子材料.

解单体,如丙酮量太大,产品溶于丙酮量增加,使产率降低.

2.2 反应温度对产率的影响

在其它条件不变的情况下,改变反应温度,其对产率的影响见图 2. 由图可见最佳反应温度为 45℃. 当反应温度低于 45℃时,反应速度过慢,反应不完全;当温度大于 45℃,产物在丙酮中的溶解度随温度升高而增大,使产率下降.

2.3 反应时间对产率的影响

改变第一次反应及第二次反应时间对产率的影响结果见图 3、图 4. 研究结果表明第一次最佳反应时间为 30min,第二次的反应时间为 3. 5h.

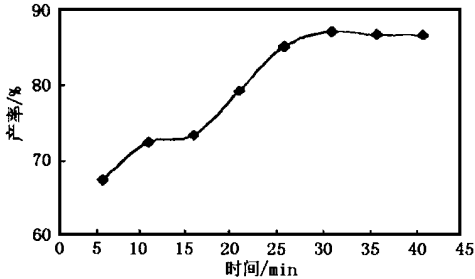


图3 第一次反应时间对产率的影响

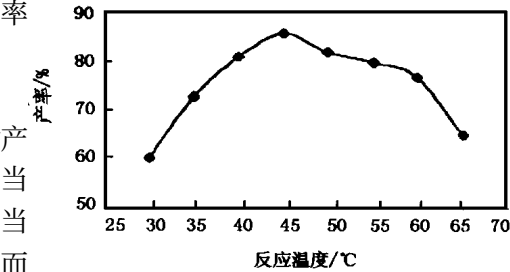


图2 反应温度对产率的影响

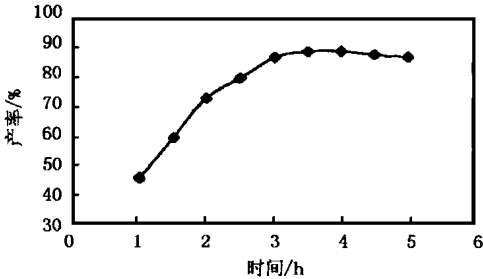


图4 第二次反应时间对产率的影响

2.4 三乙胺用量对产率的影响

三乙胺在反应中起着辅助催化作用. 改变三乙胺用量对产率的影响见图 5. 当三乙胺和间苯二胺用量的摩尔比小于 0. 05 时,对反应的催化作用影响不大,产率提高不大,当用量的摩尔比大于 0. 2 时,反应剧烈,大量放热使温度难以控制,产品质量下降,因此最佳用量的摩尔比为 0. 12 左右.

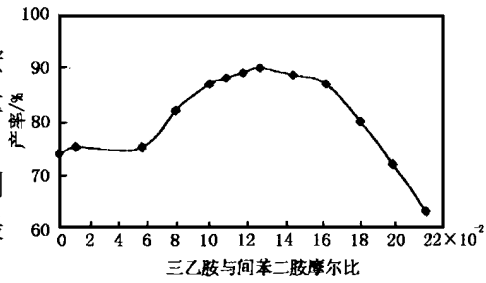


图5 三乙胺用量对产率的影响

2.5 PBM 的性能试验

将合成的 PBM 作为三元乙丙橡胶(EPDM)用过氧化物(DCP)硫化时的共交联剂,其性能测试结果见表 1、2.

表 1 PBM 试验配方

编号	EPDM	DCP	SiO ₂	二甘醇/mL	PBM
1	100	2	50	10	0
2	100	2	50	10	0.5
3	100	2	50	10	1.0
4	100	2	50	10	1.5
5	100	2	50	10	2.0

表 2 PBM 性能试验

编号	正硫化时间/min	拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kg·cm ⁻¹	伸长率 /%	永久变形 /%
1	16. 5	4. 8	20. 7	333	14. 3
2	13	6. 5	22. 5	313	14. 6
3	12. 3	4. 8	22. 7	243	7. 6
4	10. 5	4. 9	21. 0	236	10
5	10. 5	4. 5	22. 1	170	5

由表中可知,当其它条件不变时,随着 PBM 用量的增加 EPDM 的硫化速度加快,正硫化时间由 16. 5min 减少到 10. 5min,当 PBM 的用量仅为 0. 5 份时,硫化胶的拉伸强度由 4. 8MPa 提高

到 6.5MPa, 撕裂强度从 20.7kg/cm 提高到 22.58kg/cm, 但用量进一步增加, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度并不提高, 这可能是 PBM 引起 EPDM 的过度交联, 从伸长率和永久变形随 PBM 用量的增加而不断减少可以进一步得到证实。

3 结论

(1) 以丙酮为溶剂, 以间苯二胺及马来酸酐为原料, 合成 PBM 的最佳合成条件为: 丙酮和间苯二胺用量的质量比为 4.5, 三乙胺和间苯二胺用量的摩尔比为 0.12, 反应温度为 45℃, 反应时间, 第一次为 30min, 第二次为 3.5h。由最佳反应条件下得到 PBM 的产率为 91% 左右, 熔点 201~203℃, 为鲜黄色粉末。

(2) 所合成的 PBM 可用于三元乙丙橡胶 (EPDM) 硫化时的共交联剂, 加入少量的 PBM (0.5 份) 能有效提高其硫化速度、拉伸强度和撕裂强度, 从而可提高硫化胶的物理性能, 有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] S M Miller, R Roberts, R L Vale. Use of Dimaleimides as Accelerators for the Radiation induced Vulcanization of Hydrocarbon Polymers[J]. J. POLYMER SCIENCE, 1962, 58: 737~754.
- [2] S M Miller, M W Spindler, R L Vale. Use of Dimaleimides as Accelerators for the Radiation induced Vulcanization of Hydrocarbon Polymers. Part II. Synthetic Rubbers and Saturated Polymers[J]. J. POLYMER SCIENCE: PART A, 1963, 1: 2537-2549.
- [3] V S IVANOV, I I Migunova, N A Kalinina. Radiation Processing of Polymer Insulators: A Method for Improving Their Properties and Performance[J]. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1996, 36(14): 1941.
- [4] 吴道虎. 多功能橡胶助剂 PBM 及其应用[J]. 特种橡胶制品, 1993, 14(3): 1.
- [5] 冯胜. 精细化工手册(下册)[M]. 广东科技出版社, 1995, 834.
- [6] 丁炳成, 董晓庆. 耐热三元乙丙橡胶的配方研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(5): 275.
- [7] 吴道虎, 李玉华. 三元乙丙橡胶 Nordel 1040 用于电线电缆的配方设计及工艺性能研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(1): 31.
- [8] 黄承亚, 王家芳, 龚克成, 等. N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺作 EPDM 与过氧化物共硫化剂的硫化机理[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(5): 286.

Studies on the Synthesis of PBM and Its Application in EPDM

LI Hong¹, HUANG Cheng-ya²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, GUDT, Guangzhou 510090, China;

2. Dept. of Polymer, SCUT, Guangzhou 510064, China)

Abstract: The synthesis and application of N, N'-meta-phenylene-bis-maleimide (PBM) as rubber accelerant had been investigated. The optimal reaction conditions of synthesis have been studied systematically under which the yield of product was 91%. Its application as accelerant for rubber crosslinking in EPDM have been studied preliminarily.

Key words: N, N'-meta-phenylene-bis-maleimide; rubber accelerant; synthesis