

有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的研究

谭海生

(华南热带作物学院工学部,儋州 571737)

李克友

(四川联合大学高分子材料与工程系,成都 610065)

摘要 研究了改性方式、聚硅氧烷用量和聚合温度对有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的影响。结果表明,采用有机硅共聚改性(聚硅氧烷用量为 13%,聚合温度为 50℃),可显著改善丙烯酸酯橡胶的耐水性、耐寒性、耐水性及加工工艺性能,且硫化胶耐油性和力学性能变化不大,完全能满足作为耐热耐油密封件所用橡胶的要求。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶,有机硅,改性

丙烯酸酯橡胶具有优良的耐热性、耐油性和耐大气老化性能,但其耐寒性和耐水性较差,主要用于汽车工业。随着汽车工业的迅速发展,对丙烯酸酯橡胶的耐寒性、耐热性和耐油性提出了更高的要求。采用外加增塑剂或增大丙烯酸酯中软单体用量来改善丙烯酸酯橡胶耐寒性存在着局限性,如外加的增塑剂在高温下易挥发,在液态介质中易被抽提,而增大软单体用量会使橡胶加工工艺性能变差,且耐油性降低^[1]。为此,我们根据聚硅氧烷具有优异的耐寒、耐热和耐水性性能的特点,采用活性聚硅氧烷共聚改性丙烯酸酯橡胶的方法,以改善丙烯酸酯橡胶的耐寒性、耐水性、耐热性以及胶料的加工性能。

1 实验

1.1 原材料

丙烯酸乙酯(EA)和丙烯酸丁酯(BA),北京东方化工厂产品;丙烯腈(AN),聚合级(用前需经碱洗或蒸馏除去阻聚剂),兰化公司石化厂产品;丙烯酸(AA),化学纯,北京旭东化工厂产品;过硫酸钾(KPS)和亚硫酸氢钠(SHS),分析纯,成都化学试剂厂产品;活

性聚硅氧烷胶乳,总固形物含量 33%,pH 值为 5.5,自制;活性硅氧烷,工业级,德国产品;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),化学纯,上海陶湾化工厂产品;高耐磨炭黑和半补强炭黑,工业级,四川自贡炭黑厂产品;环氧-44,工业级,市售。

1.2 有机硅改性丙烯酸酯橡胶的制备

(1)共聚改性。以活性聚硅氧烷胶乳为乳液,再将打底水加入装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的三颈瓶中,升温至聚合温度,连续滴加丙烯酸酯混合单体和引发剂,聚合结束后取出胶乳,用 10%氯化钠水溶液破乳、凝聚,用水洗涤,并在烘箱中烘干即得有机硅共聚改性丙烯酸酯橡胶。

(2)共混改性。将组分和配比与共聚改性相同的活性聚硅氧烷胶乳和聚丙烯酸酯乳液混合,再进行凝聚、洗涤、干燥即得有机硅共混改性丙烯酸酯橡胶。

1.3 加工工艺

(1)混炼。将生胶在开炼机上塑炼,辊温为 50~60℃,包辊后依次加入增塑剂、炭黑、防老剂、促进剂和硫化剂。最后薄通,打三角包,出片。

(2)硫化。硫化条件为 165℃×25min。

1.4 性能测试方法

(1)生胶特性粘度。用乌式粘度计测定

作者简介 谭海生,34岁,副教授,硕士。曾获全国新产品科技创新奖,已发表论文 10篇。

25℃下共聚物二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液的增比粘度, 通过一点法计算特性粘度 ($[Z]$)

(2) 耐热性能. 用美国 PE 公司的 TGA-2 型热失重分析仪测定, 升温速度为 20℃·min⁻¹, 空气气氛.

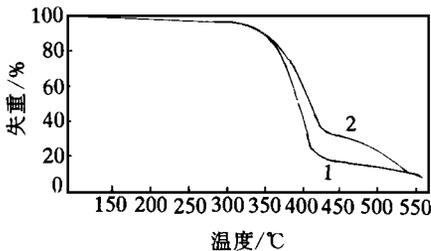
(3) 吸水率. 用称量法测定硫化胶在蒸馏水中浸泡 24h 的重量变化率.

其余性能测试均按相应国家标准进行.

2 结果与讨论

2.1 橡胶的耐热性能

附图是有机硅共聚改性丙烯酸酯橡胶和丙烯酸酯橡胶的热解重量分析 (TGA) 谱图.



附图 用有机硅共聚改性后丙烯酸酯橡胶的 TGA 谱图变化

1—不含硅氧烷; 2—硅氧烷含量 30%

从附图中可以看出, 在温度为 400℃ 时, 丙烯酸酯橡胶的热失重为 5%, 有机硅改性丙烯酸酯橡胶的热失重为 3%; 而在温度为 500℃ 时, 两者的热失重分别为 89% 和 73%。这表明有机硅改性丙烯酸酯橡胶的耐热性明显优于丙烯酸酯橡胶, 这是由于聚硅氧烷分子中具有键能较高的硅-氧键的缘故.

2.2 改性方式对丙烯酸酯橡胶性能的影响

共聚改性和共混改性对丙烯酸酯橡胶性能的影响见表 1. 从表 1 可以看出, 共聚改性与共混改性相比, 前者所得硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形、脆性温度和耐油性均优于后者. 这是由于共聚改性丙烯酸酯橡胶中聚硅氧烷与丙烯酸酯共聚物分子链间以化学键相连, 从而改善了两相间的相

表 1 改性方式对丙烯酸酯橡胶性能的影响¹⁾

性能	共聚改性	共混改性	未改性
拉伸强度 /MPa	11.3	9.6	12.0
扯断伸长率 /%	200	186	240
扯断永久变形 /%	8.5	13.2	17.6
邵尔 A 型硬度 /度	68	71	66
脆性温度 /℃	-27	-21	-24
吸油率 ²⁾ /%	1.28	1.80	0.34

注: 1) 聚硅氧烷用量为 15%; 2) 在 3# 标准油中于 150℃×72h 条件下浸泡后的重量变化率.

容性, 而共混改性的聚硅氧烷与聚丙烯酸酯存在明显相分离的缘故. 试验结果表明, 有机硅共聚改性丙烯酸酯橡胶兼具聚硅氧烷和聚丙烯酸酯的优异性能.

2.3 聚硅氧烷用量对共聚改性丙烯酸酯橡胶性能的影响

聚硅氧烷用量对共聚改性丙烯酸酯橡胶性能的影响见表 2. 从表 2 可以看出, 随聚硅氧烷用量增大, 硫化胶的拉伸强度及耐油性有所降低, 耐水性提高. 而脆性温度明显降低, 表明硫化胶的耐寒性得到了改善, 这是由于聚硅氧烷具有良好的低温柔性的缘故. 加入聚硅氧烷后, 丙烯酸酯胶料不粘辊、不粘模, 改善了加工性能, 原因是由于聚硅氧烷高温粘性系数小, 高温下不粘模, 且其表面能低, 与金属无亲合性.

2.4 聚合温度对有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的影响

以 KPS/SHS 为引发体系, 聚硅氧烷用量为 15%, 在温度为 50 和 60℃ 下分别合成有机硅改性丙烯酸酯橡胶, 其性能见表 3.

从表 3 可以看出, 低温聚合有机硅改性丙烯酸酯橡胶的拉伸强度、耐热性、耐油性等均有所提高, 这可能是由于低温聚合提高了有机硅改性丙烯酸酯橡胶分子量的缘故.

3 结论

(1) 聚硅氧烷共聚改性所得丙烯酸酯橡胶的拉伸强度、扯断伸长率及脆性温度等性

表 2 聚硅氧烷用量对丙烯酸酯橡胶性能的影响

性 能	聚硅氧烷用量 %				性 能	聚硅氧烷用量 %			
	0	5	15	30		0	5	15	30
拉伸强度 /MPa	12.0	11.6	11.3	9.4	邵尔 A型硬度变化 /度	9	6	5	5
扯断伸长率 %	240	200	200	180	150°C× 72h 3# 标准油浸泡后				
扯断永久变形 %	17.6	12.0	8.5	8.0	拉伸强度变化率 %	3.0	9.7	- 10.0	- 6.0
邵尔 A型硬度 /度	66	70	66	64	扯断伸长率变化率 %	- 33	- 40	- 30	- 35
脆性温度 /°C	- 24	- 25	27	- 37	邵尔 A型硬度变化 /度	11	8	4	4
150°C× 72h 空气老化后					重量变化率 %	1.10	1.24	1.28	1.40
拉伸强度变化率 %	39.5	37.4	16.9	10.0	吸水率 %	1.64	1.50	1.35	1.15
扯断伸长率变化率 %	- 58	- 65	- 60	- 65	粘辊 (模) 状况	粘辊 (模)	不粘	不粘	不粘

表 3 聚合温度对有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的影响

性 能	聚合温度 /°C		性 能	聚合温度 /°C	
	50	60		50	60
生胶特性粘度 /mL·g ⁻¹	190	180	扯断伸长率变化率 %	- 49	- 50
硫化胶性能			邵尔 A型硬度变化 /度	5	6
拉伸强度 /MPa	12.9	12.1	150°C× 72h 3# 标准油浸泡后		
扯断伸长率 %	200	195	拉伸强度变化率 %	7.0	5.0
扯断永久变形 %	11.2	9.7	扯断伸长率变化率 %	- 75	- 73
邵尔 A型硬度 /度	75	72	邵尔 A型硬度变化 /度	- 3	- 2
150°C× 72h 空气老化后			重量变化率 %	2.8	3.3
拉伸强度变化率 %	1.5	1.0			

能均优于共混改性的丙烯酸酯橡胶

(2)聚硅氧烷用量为 15%、聚合温度为 50°C时所制得的有机硅共聚改性丙烯酸酯橡胶,具有比丙烯酸酯橡胶更优异的耐热性、耐寒性、耐水性以及加工性能,且硫化胶的耐油性、力学性能变化不大,完全能满足作为耐

热、耐油密封件所用橡胶的要求。

参考文献

- 1 万学太摘译. 丙烯酸类橡胶的结构设计. 橡胶译丛, 1993; (1): 37- 46

收稿日期 1996-10-03

Study on Properties of Silicone-modified AR

Tan Haisheng

(South China College of Tropical Crops, Danzhou 571737)

Li Keyou

(Sichuan United University, Chengdu 610065)

Abstract The effects of modifying method, polyorgano-siloxane content and polymerization temperature on the vulcanizate properties of silicone-modified AR were investigated. The results showed that the heat, cold and water resistance as well as the processibility of AR modified by the emulsion copolymerization with silicone were significantly improved without affecting the oil resistance and physical properties.

Keywords AR, silicone, modification