

国产 AR-100型 ACM 的性能 及加工工艺研究

唐坤明

(成都青白江大龙公司特种橡胶厂 610300)

摘要 考察了国产 AR-100型 ACM 的配合和加工工艺。研究表明:该产品具有优异的耐热、耐油性,使用国产助剂配合即能获得良好的物理机械性能,混炼胶贮存稳定性较好,工艺性能优良。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶,配合,橡胶加工

聚丙烯酸酯橡胶(ACM)是由丙烯酸酯与少量带有可提供交联反应活性基团的单体等经共聚而成的一类弹性材料,其主链为饱和结构,因而具有耐热、抗紫外线辐射和耐臭氧的性能;其侧链上含有极性的酯基,因而还具有优异的耐油性。

在工业化国家,ACM 早已普遍使用于汽车工业,有“车用橡胶”之称。日本在时速为200km 的新干线上行驶的汽车中所使用的 ACM 油封的使用寿命达30万 km 以上。

我国已把汽车工业列为支柱产业。为了给汽车工业提供适宜的优良胶种,化工部将 ACM 列为“八五”期间积极发展的新品种。成都青白江大龙公司特种橡胶厂开发生产了 AR-100型 ACM,本文就该产品的性能及加工工艺进行初步探讨。

1 理化指标

AR-100型 ACM 的理化指标见表1。

表1 AR-100型 ACM 的理化指标

项 目	性能范围
氯含量(以 Cl ⁻ 计),%	0.16—0.25
特性粘度,dL·g ⁻¹	3.5—4.5
凝胶含量,%	<5.0
挥发分,%	<0.8
灰分,%	<0.8
ML(1+4)100℃	35—50
脆性温度,℃	-15
撕裂强度,kN·m ⁻¹	30±5

2 试验结果及讨论

2.1 硫化体系试验

活性氯型 ACM 的交联活性较大,可用多种硫化体系硫化,常用的有三聚硫氰酸(简称 TCY)、皂/硫黄、羧酸铵盐、硫脲等。根据目前国内原料供应的现实条件,我们选用后三种硫化体系进行试验,其条件和结果列于表2。然后再用不同量的皂/硫黄体系进行试验,其试验条件和结果列于表3。

从表2可以看出,前3种硫化体系对 ACM 都有良好的硫化效果,具有实用意义。NA-22 硫化后胶料的压缩变形较大,扯断伸长率较高,拉伸强度较低。

从表3则可看出,随着硫化剂用量的增加,硫化胶的硬度和拉伸强度增大,扯断伸长率略减小,压缩永久变形先下降后又上升。从综合性能看,加6份硫化剂的胶料较好。

2.2 防老剂品种对老化性能的影响

ACM 耐热老化性能良好,一般可不添加防老剂,但添加防老剂可以改善耐热氧化性能。用于 ACM 中的防老剂在高温条件下应不易挥发,在油中不易抽出。应用最普遍的有美国产 Naugard 445,日本产 Nocrac[®] 630F。为便于国内使用,我们以国产防老剂进行对比试验,试验条件和结果列于表4。

从表4可以看出,未加防老剂的样品经热

表2 硫化体系试验¹⁾

性 能	硫化体系							
	硬脂酸	1.0	硬脂酸	1.5	硬脂酸	2.0	NA-22	3.0
	硬脂酸钠	6.0	油酸钠	5.0	Diak No3 ²⁾	1.5	Pb ₃ O ₄	5.0
	硬脂酸钾	0.5	硫黄	0.5				
	硫黄	0.5						
硫化条件 ³⁾	一段	二段	一段	二段	一段	二段	140 C × 15min	二段
邵尔 A 型硬度, 度	79	82	65	76	74	82	73	82
拉伸强度, MPa	11.6	12.2	10.7	12.4	9.1	12.3	6.6	9.7
扯断伸长率, %	220	210	260	245	410	275	460	345
扯断永久变形, %	8	6	6	4	10	4	16	8
压缩永久变形(压缩20%, B 法, 150 C × 70h), %	61.3	49.7	68.1	54.2	72.9	49.3	95.7	86.0

注:1)基本配方:ACM 100,防老剂 BLE 2.0,高耐磨炭黑 40,喷雾炭黑 25,硫化剂 变量; 2)N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺的商品名; 3)硫化条件:一段 180 C × 15min,二段 150 C × 18h(下同)。

表3 硫化剂变量试验

性 能	硫化剂用量,份							
	钠皂	4.0	钠皂	5.0	钠皂	6.0	钠皂	7.0
	钾皂	0.4	钾皂	0.5	钾皂	0.6	钾皂	0.7
	硫黄	0.4	硫黄	0.5	硫黄	0.6	硫黄	0.7
硫化条件	一段	二段	一段	二段	一段	二段	一段	二段
邵尔 A 型硬度, 度	74	77	75	78	76	80	78	83
拉伸强度, MPa	11.4	12.4	11.3	12.6	11.8	13.0	12.1	13.4
扯断伸长率, %	250	240	230	225	235	230	230	205
扯断永久变形, %	8	6	8	6	8	6	10	6
压缩永久变形(压缩20%, B 法, 150 C × 70h), %	86.1	66.3	79.3	58.1	64.2	52.9	63.1	57.2

基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 BLE 2.0;高耐磨炭黑 40;喷雾炭黑 25。

空气和3[#]标准油老化后拉伸强度变化较大,加防老剂 RD 的样品经热空气和3[#]标准油老化后扯断伸长率变化和压缩永久变形较大,加防老剂 D 的样品经双曲线齿轮油老化后扯断伸长率和拉伸强度变化较小。

2.3 不同品种补强剂对 ACM 性能的影响

ACM 是非结晶性橡胶,纯胶的机械强度很低,为了提高硫化胶的物理机械性能,必须添加补强剂。用不同品种的炭黑和白色填料进行对比试验,试验条件和结果列于表5。用不同量的同一填料进行对比试验,试验条件和结果列于表6。

从表5可以看出,炭黑具有较好的补强效

果,白色填料补强效果较差,尤其是碳酸钙和滑石粉效果很差。在炭黑中,HAF 的补强效果最好,但压缩永久变形也较大。SRF 和喷雾炭黑的补强效果稍差,压缩永久变形也较小。FEF 效果居中。在白色填料中,经硅烷偶联剂处理过的白炭黑补强效果较好,碳酸钙和滑石粉补强后胶料压缩永久变形较小,可作为惰性填料使用。

从表6可以看出,随着炭黑用量的增加,胶料的硬度、拉伸强度、压缩永久变形增大,扯断伸长率降低。炭黑并用可以调节胶料的性能。

表4 不同防老剂防老效果对比试验

性 能	空白	BLE	RD	4010	D
老化前					
邵尔 A 型硬度,度	83	81	85	81	80
拉伸强度,MPa	13.7	13.5	14.1	12.8	12.7
扯断伸长率,%	195	210	205	220	215
扯断永久变形,%	4	4	4	4	4
150 C×70h 热空气老化					
邵尔 A 型硬度变化,度	2	1	0	4	1
拉伸强度变化率,%	-9.7	-3.7	-2.1	4.7	7.3
扯断伸长率变化率,%	0	-4.8	-13.5	-9.1	2.3
扯断永久变形,%	4	4	4	4	4
老化后失重,%	-1.2	-1.05	-1.4	-1.44	-1.41
150 C×70h3# 标准油热老化					
邵尔 A 型硬度变化,度	-11	-11	-10	-10	-9
拉伸强度变化率,%	-17.4	-10.4	-7.1	-10.2	-7.9
扯断伸长率变化率,%	54.3	60.0	87.9	56.8	65.9
扯断永久变形,%	2	4	6	4	4
体积变化率,%	15.1	14.7	12.9	13.5	11.2
重量变化率,%	7.3	7.54	6.3	6.4	7.2
150 C×70h28# 双曲线齿轮油热老化					
邵尔 A 型硬度变化,度	-5	-3	-2	-1	3
拉伸强度变化率,%	-3.6	0.6	-16.7	-11.2	-5.9
扯断伸长率变化率,%	19.3	27.4	3.6	-5.1	-4.7
扯断永久变形,%	4	6	4	5	5
体积变化率,%	6.4	4.7	5.5	4.0	4.7
重量变化率,%	3.6	3.8	3.1	2.1	2.7
压缩永久变形(压缩20%, B 法,150 C×70h),%					
	48.8	46.9	58.5	47.2	48.2

注:基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 2.0;硬脂酸钠 6.0;硬脂酸钾 0.5;硫黄 0.5;高耐磨炭黑 40;喷雾炭黑 25。硫化条件:一段 180 C×15min;二段 150 C×18h。

表5 不同补强剂的效果对比试验

性 能	HAF	FEF	SRF	喷雾炭黑	白炭黑	碳酸钙	滑石粉
邵尔 A 型硬度,度	83	78	72	69	71	53	56
拉伸强度,MPa	14.3	12.6	11.4	9.0	10.3	5.0	4.8
扯断伸长率,%	255	230	240	230	250	355	290
扯断永久变形,%	14	10	8	8	16	24	20
150 C×70h 热空气老化							
邵尔 A 型硬度变化,度	4	5	7	9	9	11	9
拉伸强度变化率,%	-9.8	-2.0	-5.3	-3.3	0.1	-22.0	12.5
扯断伸长率变化率,%	-16.9	-6.7	4.2	2.2	-2.7	-13.8	1.4
扯断永久变形,%	12	6	6	6	16	16	20
压缩永久变形(压缩20%, B 法,150 C×70h),%							
	60.3	56.1	49.6	51.4	56.9	49.2	44.4

注:基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 BLE 2.0;硬脂酸钠 6.0;硬脂酸钾 0.5;硫黄 0.5;补强剂 60。硫化条件:一段 180 C×15min;二段:150 C×18h。

* 加硅烷偶联剂1.0份。

表6 补强剂用量对比试验

性 能	HAF 用量,份				HAF 35
	0	40	50	60	喷雾 20
邵尔 A 型硬度,度	38	66	74	83	70
拉伸强度,MPa	2.8	12.9	13.5	14.2	12.2
扯断伸长率,%	430	360	310	260	300
扯断永久变形,%	7	9	13	12	11
150 C×70h 热空气老化					
邵尔 A 型硬度变化,度	-1	2	4	2	4
拉伸强度变化率,%	-7.6	-10.1	-12.6	-14.8	-11.5
扯断伸长率变化率,%	-8.1	8.3	3.2	-3.8	-3.3
扯断永久变形,%	8	12	12	13	11
压缩永久变形(压缩20%,B法,150 C×70h),%	50.5	51.3	54.0	57.4	48.5

基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 BLE 2.0;硬脂酸钠 6.0;硬脂酸钾 0.5;硫黄 0.5,硫化条件:一段 180 C×15min;二段 170 C×4h。

3 工艺性能

3.1 混炼

AR-100型 ACM 可在开炼机或密炼机中混炼。在开炼机上混炼时,加料顺序依次为:生胶、小料、炭黑、硫化剂。生胶包辊时容易粘辊,不好切割,此时可直接加入小料和炭黑,然后再切割打三角包。炼胶温度应尽量控制在60 C以内。

用密炼机混炼时应尽量用低转速密炼机。排胶温度应为120—140 C。硫化剂最好在开炼机上加入,或待胶料冷却后再投入密炼机中加硫化剂。

3.2 挤出压延

挤出、压延胶料最好选用快压出炉黑,并在性能允许范围内尽量增加惰性填料的用量,以使制品表面光滑,尺寸稳定。

挤出前胶料要进行热炼,并保持胶料温度均匀。挤出条件可掌握在下列范围内:机身温度 43—60 C;机头温度 66—82 C;口型温度 77—98 C。

压延时,辊筒温度为:上辊70 C,中辊66 C,下辊38—40 C。

如在胶料中添加1—1.5份模得丽和0.6份左右的胶易素助剂,可增加胶面的光洁度。

3.3 粘合

ACM 与金属粘合时,应先将金属作除脂等预处理,然后用 Chemlok 205作底层处理,再用 Chemlok 220处理即可。此外,也可用列克纳、RM-1等胶粘剂粘接。

与织物粘合时,一般应先将未硫化胶料在甲苯、醋酸乙酯、丙酮等溶剂中溶解制成胶浆,织物经处理后再进行贴胶。

3.4 硫化

ACM 可用模压、注压和传递模压3种方法硫化。在平板模压硫化时,只进行一段硫化的一般条件为:180 C×(10—20)min。如果采用二段硫化,则可提高制品的物理机械性能,还可缩短一段模压硫化时间,提高生产效率。二段硫化的一般条件为:一段(160—180) C×(10—15)min,二段150 C×(15—20)h 或(170—180) C×(3—4)h。

注压硫化条件一般为:190 C×2min—204 C×30s。

传递模压硫化条件一般为:160 C×8min—170 C×4min。

3.5 尺寸收缩率

用125mm×150mm×2mm 的试片模对 AR-100型 ACM 不同炭黑配比的平板硫化胶片进行了尺寸收缩率试验。结果表明,试片的横向收缩率约为2.2%—3.0%,纵向收缩

率约为3.0%—5.6%。

3.6 混炼胶的贮存稳定性

对 AR-100型 ACM 最常用的皂/硫黄硫化体系混炼胶进行了贮存稳定性试验。试验气候为成都市5—8月份室温。每隔一周测定一次胶料的塑性值(压缩温度为100 C)。试验结果列于表7。

从表7可以看出,混炼胶具有较长的贮存期,在一般气候条件下,混炼胶贮存两个月基本上是安全的。

4 结论

- (1)AR-100型 ACM 具有优异的耐热、耐油性能和较好的物理机械性能。
- (2)该胶可用多种硫化体系硫化,这为与氯橡胶、氯醇橡胶等共混的“共硫化”创造了条件。

表7 混炼胶贮存稳定性

时间, W	威氏塑性值	贮存后回炼威氏塑性值
0	0.498	—
2	0.490	—
4	0.487	—
6	0.451	0.492
8	0.431	0.461
10	0.398	0.447
12	0.356	0.424
13	0.281	0.305
14	0.258	0.268

基本配方:ACM 100;硬脂酸 1.0;防老剂 BLE 2.0;硬脂酸钠 6.0;硬脂酸钾 0.5;硫黄 0.5;HAF 40;喷雾炭黑 25。

(3)全部用国产助剂即可达到良好的物理机械性能,具有较高的实际应用价值。

(4)皂/硫黄硫化体系的混炼胶具有良好的贮存稳定性。

收稿日期 1995-01-10

(上接第329页)

Influence of Some Compounding Ingredients on
Property of ENR Vulcanizate

Luo Dongshan, Lin Hongqi, Liu Zhongshan and Wang Dizhen
(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The influence of magnesium hydroxide, zinc oxide and stearic acid on vulcanization behavior, mechanical properties and aging properties of ENR was investigated. The result showed that the curing rate, tensile strength, and thermal and oxidative aging resistance of ENR compound increased significantly by addition of 2 parts of magnesium hydroxide; zinc oxide and stearic acid were essential to develop a perfect network. The effect of some antioxidants was compared in ENR compounds with DSC. The best result was obtained with antioxidant D. The vulcanizing time decreased, and the tensile strength, the elongation at break and the aging coefficient of the vulcanizate increased when antioxidant D in combination with MB, 2 parts of magnesium hydroxide, 2 parts of stearic acid and 5 parts of zinc oxide were used in ENR compound.

Keywords ENR, vulcanization behavior, magnesium hydroxide, zinc oxide, stearic acid, antioxidant