

# 二段硫化条件对丙烯酸酯橡胶性能的影响

吴 驰 黄自华<sup>\*</sup> 罗东山

(华南理工大学 510641)

**摘要** 研究二段硫化条件对活性氯型丙烯酸酯橡胶性能的影响。试验结果表明,二段硫化温度一定时,延长硫化时间可减小压缩永久变形,对力学性能、耐热性和耐油性影响不大;随着二段硫化时间的延长,硫化胶交联密度增大,尔后减小,再延长硫化时间,减小趋于平缓。

**关键词** 丙烯酸酯橡胶,二段硫化,压缩永久变形,交联密度

丙烯酸酯橡胶(ACM)因主链结构的饱和性、侧链酯键的极性,成为一种耐热性、耐油性和耐臭氧性能优良的特种橡胶。ACM的耐热、耐油性能仅次于氟橡胶和氢化丁腈橡胶,而价格却低得多。

现代汽车正向高性能化、轻量化、小型化、节能的方向发展,各国对汽车废气排放标准的要求日益苛刻,发动机室的排气管系统、润滑系统等的环境温度升高;另外,发动机油除传统机油外,还加入了特殊添加剂,这更增加了对橡胶制品的耐热性、耐化学腐蚀性的要求。因此,自70年代后,汽车发动机及传动系统中的关键橡胶制品,逐渐从用NBR转为用ACM制造<sup>[1]</sup>。

本文旨在研究二段硫化温度与时间对ACM性能和交联密度的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

ACM为日本瑞翁公司生产的Nipol AR-72,活性氯型;其余配合剂为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 试验设备与工艺

混炼在6英寸开炼机上进行。试片在25t平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为170℃×10min;二段硫化在烘箱中进行(条件见文内)。

### 1.3 压缩永久变形的测试

按GB1683—81进行。试样为圆柱体,直径为(10±0.2)mm,高度为(10±0.2)mm。将试样夹在涂有硅油的夹具中,压缩率为30%,在150℃下于烘箱中老化22h,取出夹具,室温冷却2h;打开夹具,取出试样,在自由状态下放置1h,测量试样压缩后恢复的高度。压缩永久变形 $k(\%)$ 按下式计算:

$$k(\%) = (h_0 - h_2)/(h_0 - h_1) \times 100 \quad (1)$$

式中  $h_0$ ——压缩前试样高度,mm;

$h_1$ ——限制器高度,mm;

$h_2$ ——压缩后试样恢复的高度,mm。

### 1.4 交联密度的测定<sup>[2]</sup>

采用平衡溶胀法,由Florg-Rehner公式计算硫化胶的交联密度。由于该公式计算较繁琐,为简化计算,一般直接用溶胀试样中橡胶的体积分数( $V_r$ )来表征交联密度。

$$V_r(\%) = \frac{1}{1 + (m_b/m_a - 1)\rho_r/\alpha\rho_s} \times 100 \quad (2)$$

式中  $\rho_r$ ——生胶密度;

$\rho_s$ ——溶剂密度;

$\alpha$ ——配方中生胶的重量分数;

$m_a$ ——溶胀前试样重量;

$m_b$ ——溶胀后试样重量。

在室温下进行溶胀试验,至平衡溶胀时迅速取出试样、擦干表面,于30s内称重,按式(2)计算 $V_r$ 。

\* 95届毕业生。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二段硫化条件对 ACM 性能的影响

国外从 80 年代开始采用三聚硫氰酸 (TCY)<sup>[3]</sup> 作硫化剂, 取消了二段硫化工艺。但由于价格与来源问题, 国内的活性氯型 ACM 基本上仍以皂/硫黄作为硫化体系。本文也采用皂/硫黄硫化体系。该体系须经二段硫化才能使硫化胶获得较低的压缩永久变形。

图 1 示出了二段硫化温度与时间对 ACM 硫化胶压缩永久变形的影响。由图 1 可以看出, 二段硫化温度一定时, 随着硫化时间的延长, 压缩永久变形不断减小; 在二段硫化初期, 压缩永久变形减小得较快, 时间进一步延长, 减小趋于平缓; 到达一定时间后, 压缩永久变形值趋于不变。如表 1 所示, 在 190℃ 时, ACM 不进行二段硫化, 压缩永久变形为 54.6%; 二段硫化 1h 后, 下降为 41.8%; 硫化 2h 后为 38.4%; 硫化 8—16h 时基本稳定在 30.3%, 变化近于零。

当二段硫化时间一定而温度不同时, 随着温度升高, 压缩永久变形不断减小, 而且在二段硫化初期, 温度越高, 压缩永久变形减小越多。如 150℃ 下硫化 2h, 压缩永久变形为

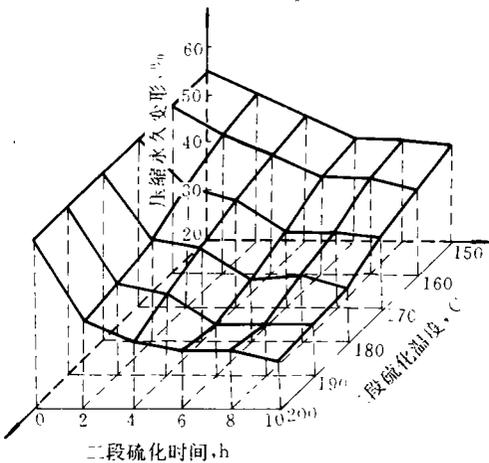


图 1 二段硫化温度与时间对压缩永久变形的影响

表 1 190℃ 下二段硫化时间对 ACM 硫化胶压缩永久变形的影响

二段硫化时间, h	压缩永久变形(压缩 30%, 150℃, 22h), %	
	0	54.6
1	41.8	
2	38.4	
4	36.2	
6	31.3	
8	30.1	
10	30.3	
12	30.3	
16	30.4	

50.0%; 200℃ 下硫化 2h, 压缩永久变形为 37.6%。当然, 并不是二段硫化温度越高越好。因为二段硫化过程实际是老化与硫化激烈竞争的过程。如果温度不太高、时间不太长, 那么该过程就以硫化交联为主或破坏弱的交联键, 调整交联结构, 使硫化胶的性能向有利的方向发展。若温度过高、时间过长, 那么该过程就以老化为主, 不但破坏弱的交联键, 而且还会破坏强的交联键, 从而使硫化胶性能变差。

表 2 示出了二段硫化条件对 ACM 力学性能以及耐热、耐油性能的影响。从表 2 可以看出, 未进行二段硫化的试样, 除扯断伸长率略高外, 100% 定伸应力和拉伸强度均略低。对于二段硫化时间一定, 不同温度硫化的试样, 不论是经过 150℃ × 5d 热空气老化, 还是在 150℃ × 3d ASTM 1# 油和 3# 油中老化, 其力学性能基本相差不大, 即它们的耐热、耐油性能相同。因此在实际应用中, 如果对压缩永久变形性能要求不高, 一段短时硫化后, 再经过高温短时二段硫化即可。这样可以提高模具的使用效率。若对压缩永久变形性能要求高, 则须延长二段硫化时间, 以达到要求指标。

### 2.2 二段硫化条件对交联密度的影响

从图 2 可知, 在二段硫化初期, 交联密度增大, 这表明交联反应仍在进行。一定时间后, 交联密度达到最大值, 然后开始减小, 说

表 2 二段硫化条件对 ACM 力学性能、耐热性和耐油性的影响

项 目	硫化条件, C × h				项 目	硫化条件, C × h			
	—	150 × 4	170 × 4	190 × 4		—	150 × 4	170 × 4	190 × 4
邵尔 A 型硬度, 度	68	68	69	69	100% 定伸应力				
100% 定伸应力, MPa	5.9	6.5	6.5	6.2	变化率, %	-2	-12	-5	-8
拉伸强度, MPa	11.0	11.0	11.8	11.4	拉伸强度变化率, %	3	0	-2	4
扯断伸长率, %	190	170	185	175	扯断伸长率变化率				
150 C × 5d 热空气老化后					%	-10	0	-14	3
邵尔 A 型硬度变化					体积变化率, %	-2.0	-0.8	-1.8	-0.8
度	2	3	2	3	ASTM 3# 油中				
100% 定伸应力变化					100% 定伸应力变化				
率, %	-2	-6	-9	3	率, %	-32	-31	-26	-26
拉伸强度变化率, %	8	9	1	4	拉伸强度变化率, %	-20	-21	-23	-19
扯断伸长率变化率					扯断伸长率变化率				
%	-5	6	3	3	%	10	18	3	3
150 C × 3d 老化后					体积变化率, %	21.1	21.4	21.7	21.6
ASTM 1# 油中									

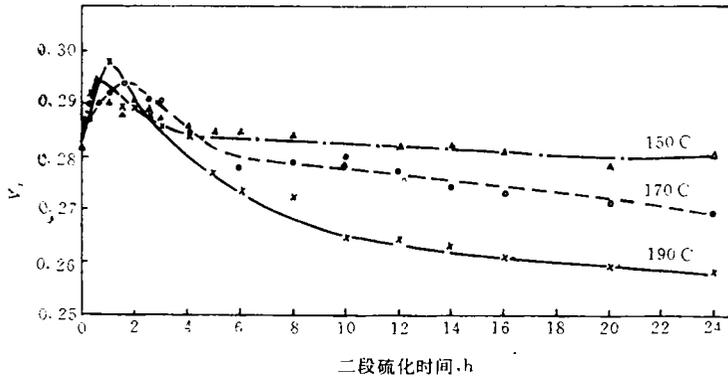


图 2 二段硫化条件与交联密度的关系

明此时处于交联与老化的竞争阶段,开始破坏那些弱的交联键,并调整整个交联结构,故  $V_r$  减小,压缩永久变形也减小,而不是增大;长时间的二段硫化后,交联密度减小趋于平缓,表明交联结构已稳定,所有弱的交联键均被破坏。二段硫化温度越高,这种变化趋势就越明显。若继续进行二段硫化,则强的交联键也开始被逐渐破坏,导致性能变差。因此,只要能达到性能要求,应尽可能地缩短二段硫化时间,这样可以节省能源,提高生产效率。

### 3 结论

(1)二段硫化温度一定,随着硫化时间的延长,活性氯型 ACM 硫化胶压缩永久变形

减小,而力学性能、耐热性和耐油性变化不大。提高二段硫化温度,达到同样压缩永久变形值的二段硫化时间大大缩短。

(2)随着二段硫化时间的延长,交联密度开始增大,尔后减小,一定时间后,减小趋于平缓。

### 参考文献

- 1 陈根度. 改善丙烯酸酯橡胶抗压缩永久变形性能的技术途径. 特种橡胶制品, 1992; 13(6): 1-7
- 2 李继蓉. 硫化橡胶溶胀指数(SI)测定方法的研究. 橡胶工业, 1988; 35(4): 227-229
- 3 赵平. TCY——聚丙烯酸酯橡胶的新型硫化剂. 化工新型材料, 1985; 13(2): 30-35