

聚丙烯酸酯橡胶/氯醚橡胶共混物性能的研究

唐坤明

(成都化肥厂橡胶分厂 610300)

摘要 研究了硫化体系、硫化条件、共混方式和共混比例对聚丙烯酸酯橡胶(ACM)/氯醚橡胶(CO)共混物性能的影响。结果表明,采用任意共混比的共混物的各项物理性能与 ACM 和 CO 的加和值基本相当,共混物的耐油性能和耐水性能好于 ACM,耐热性能好于 CO;两种共混方式所得共混物的性能基本相当;共混物须采用两段硫化,硫化体系以 NA-22/四氧化三铅和 N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺较好,单用或并用均可,相应的硫化条件为:一段 160 °C×20 min,二段 150 °C×20 h。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶,氯醚橡胶,共混,二段硫化。

聚丙烯酸酯橡胶(ACM)主链是饱和结构,侧链含有强极性基团,故耐热、耐臭氧和耐油性能优异。它可耐 180 °C 高温,间歇使用温度可达 200 °C^[1];不足之处在于低温性能较差[标准级 ACM(如国产 AR-100 型)的脆性温度约为-14 °C,耐寒级 ACM(如国产 AR-200 型)的脆性温度约为-20 °C],常温下的回弹性较差,耐水性也较差。与 ACM 相比,氯醚橡胶(CO)有较好的低温性能、回弹性和耐水性,耐高温性能较差,压缩永久变形较大。由于 CO 与 ACM 的结构相似且性能上具有互补性,通过两者共混,可得到克服两者缺点的共混物。

本实验研究了硫化体系、硫化条件、共混方式和共混比例对 ACM/CO 共混物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

AR-100型ACM,成都化肥厂橡胶分厂

作者简介 唐坤明,男,45岁。工程师。清华大学工程物理系核化工专业毕业。现任成都化肥厂橡胶分厂总工程师。主要从事聚丙烯酸酯橡胶的合成和配合研究。已获得专利1项,发表论文20篇,译文14篇。

产品;CO,武汉有机合成化工厂产品;1,2-亚乙基硫脲(NA-22),工业级;N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、苯甲酸铵和四氧化三铅,化学纯;硬脂酸、硬脂酸钾、硬脂酸钠、防老剂D和高耐磨炭黑(HAF),工业级。

1.2 工艺

生胶在开炼机上塑炼 2~3 min,包辊后先加入小料,然后加入炭黑,混炼均匀后,加入硫化剂,薄通后出片,存放 24 h 后再返炼。

胶料采用两段硫化,一段硫化在平板硫化机上模压进行,二段在恒温箱中进行,硫化温度和时间按表 1~3 中的要求控制。

1.3 性能测试

经过一段、二段硫化和热空气老化的试样存放 3 d 后再进行物理性能测试,耐油、耐水试验的试样按要求测试。测试方法按国家有关标准进行。测定收缩率的试样的模具尺寸为 150 mm×124 mm×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系及相应的硫化条件试验

2.1.1 硫化体系的选择

共硫化是橡胶共混所需解决的重要问题之一。AR-100型 ACM 是活性氯型产品,它的硫化原理和 CO 相同,都是利用其分子链

侧氯原子的反应活性进行交联,这是它们能够共硫化的基本条件。在实际应用中,这两种橡胶各自有适用的硫化体系。AR-100型ACM可用的硫化体系有:皂/硫黄、羧酸铵盐和NA-22/四氧化三铅等,其中最常用的是皂/硫黄体系。CO常用硫化体系有二胺、亚乙基硫脲/四氧化三铅、咪唑和三巯基均三嗪等,其中最为普遍的为NA-22/四氧化三铅。

在这两种橡胶的硫化体系中,铵类和NA-22/四氧化三铅是两者均可用的硫化体系。为了较全面地探讨适用的共硫化体系,根据原材料条件,分别选择了AR-100型ACM最常用的皂/硫黄和CO最常用的NA-22/四氧化三铅,以及铵类硫化剂中的N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺和苯甲酸铵进行试验,结果见表1。

表1 硫化体系试验结果

性 能	试样编号					
	1	2	3	4	5	6
一段硫化胶(硫化条件 160 °C×20 min)						
邵尔 A 型硬度/度	66	70	75	70	64	64
100%定伸应力/MPa	2.2	3.9	4.4	2.2	2.2	2.2
拉伸强度/MPa	9.9	16.9	14.4	9.6	15.9	14.4
扯断伸长率/%	624	403	362	686	492	504
扯断永久变形/%	60	8	10	34	10	12
压缩永久变形(B型试样, 压缩率20%,150 °C×70 h)/%						
	93.0	85.0	82.0	93.6	88.7	91.6
二段硫化胶(硫化条件:一段 160 °C×20 min,二段 150 °C×18 h)						
邵尔 A 型硬度/度	68	78	82	75	75	75
100%定伸应力/MPa	3.7	7.7	7.8	5.2	4.7	4.5
拉伸强度/MPa	15.0	18.7	16.7	15.9	16.1	17.5
扯断伸长率/%	410	210	215	302	220	265
压缩永久变形(B型试样, 压缩率20%,150 °C×70 h)/%						
	67.0	51.9	53.8	63.1	67.5	74.7
二段硫化胶 150 °C×70 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+8	+4	+5	+10	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-5.3	-25.7	-18.0	-35.2	-25	-31
扯断伸长率变化率/%	-49.5	-24.4	-33.5	-67.9	-16	-23

注:配方:AR-100型ACM 50,CO 50,防老剂D 2,四氧化三铅 5,HAF 50,硫化剂与硫化促进剂 变量。硫化体系:1—钾皂 0.6,钠皂 6,硫黄 0.5;2—NA-22(与四氧化三铅组成硫化体系) 2;3—N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺 2.5,硫黄 0.5;4—苯甲酸铵 3;5—N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺 1.25,NA-22 1;6—N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺 1.25,NA-22 1。

由表1可知,各硫化体系均能使共混物硫化,且单用或并用均可。比较起来,NA-22/四氧化三铅、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺体系的硫化胶综合性能较好,因而采用这两种硫化体系作共混胶的硫化剂。

2.1.2 硫化条件的选择

ACM和CO的硫化时间均较长。在一般情况下,AR-100型ACM需两段硫化,硫化条件一般为:一段 (160~180) °C×(10

~20) min,二段在恒温箱中进行,条件为 150 °C×(15~20) h 或(170~180) °C×(4~6) h。CO一般只需一段硫化,条件为 150 °C×50 min,这么长的模压硫化时间会使生产效率降低。为了便于实际应用,两者的共混物采用两段硫化以缩短模压硫化时间,提高生产效率。一段硫化条件确定为 160 °C×20 min。二段硫化采用不同的温度和时间进行试验,以便找出较佳的硫化条件,结果见表

2. 由表 2 可知, 二段硫化条件以低温长时

间较好, 宜在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times(16\sim 20)\text{ h}$ 之间, 此时硫化胶的压缩永久变形较低, 再延长硫化

表 2 二段硫化条件试验结果

项 目	硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$							
	150				170			
硫化时间/h	12	16	20	24	4	6	8	3
邵尔 A 型硬度/度	73	74	75	76	74	76	76	72
100%定伸应力/MPa	5.3	5.4	5.8	5.8	4.9	5.4	5.6	4.8
拉伸强度/MPa	14.7	14.3	13.8	14.4	14.9	14.1	13.3	14.0
扯断伸长率/%	208	180	172	180	212	188	188	204
扯断永久变形/%	4	2	2	4	4	4	4	4
压缩永久变形(B 型试样, 压缩率 20%, $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h})/\%$	79.3	76.0	75.9	78.2	81.0	86.8	92.2	88.2

注: 配方: AR-100 型 ACM 40; CO 60; 防老剂 D 2; 四氧化三铅 5; HAF 50; NA-22 1; N, N'-二亚肉桂基-1, 6-己二胺 1.5.

时间压缩永久变形有增大的趋势。高温硫化试样压缩永久变形较大, 可能与 CO 的热老化有关。

2.2 共混方式和共混比例的选择

2.2.1 共混方式

橡胶共混有两种方式可采用, 一是生胶进行共混炼, 二是先把两种橡胶各自混炼成母炼胶后再进行合炼。在两种橡胶共用一种硫化剂的情况下, 采用前者。在两种橡胶采用不同硫化剂的情况下, 分别采用两种共混

方式以考察共混方式对共混物硫化胶物理性能的影响。共混方式对胶料物理性能的影响见表 1, 其中试样 5 采用前一种共混方式, 试样 6 采用后一种共混方式。

由表 1 可知, 两种共混方式胶料的性能相近, 说明共混方式对硫化胶的性能影响不大, 因而这两种共混方式均可采用。

2.2.2 共混比例

共混比例对硫化胶性能的影响的试验结果见表 3。

表 3 不同共混比例胶料的硫化胶性能

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
AR-100 型 ACM 用量/份	100	80	70	50	30	20	0
CO 用量/份	0	20	30	50	70	80	100
防老剂 D 用量/份	2	2	2	2	2	2	2
四氧化三铅用量/份	0	2.5	2.5	5	5	5	5
HAF 用量/份	50	50	50	50	50	50	50
硬脂酸用量/份	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0
N, N'-二亚肉桂基-1, 6-己二胺用量/份	2.5	2.5	2.5	1.25	0	0	0
NA-22 用量/份	0	0	0	1	2	2	2
二段硫化胶性能(硫化条件: 一段 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$, 二段 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 18\text{ h}$)							
邵尔 A 型硬度/度	70	75	76	73	78	79	83
100%定伸应力/MPa	4.1	5.3	5.3	4.5	8.3	8.4	9.9
拉伸强度/MPa	13.9	13.4	14.2	17.1	14.8	11.8	17.8
扯断伸长率/%	232	205	212	236	145	120	160
扯断永久变形/%	5	4	4	4	2	1	2
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	20	23.6	24	23.6	21.7	21.9	26.5

续表 3

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
收缩率(纵/横)/%	3.6/3.7	3.6/3.3	3.6/3.3	3.6/4.0	2.8/3.0	2.8/2.7	2.8/3.0
压缩永久变形(B型试样, 压缩率20%)/%							
150 °C×70 h	57.3	59.4	61.3	56.6	50.0	56.7	68.7
175 °C×24 h	58.0	63.0	65.8	68.9	79.1	92.0	已硫化
150 °C×70 h 热空气老化后							
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+3	+1	+4	-2	-3	-3
拉伸强度变化率/%	-9	-28	-32	-18	-30	-16	-45
扯断伸长率变化率/%	+3	+9	+19	-17	+24	+33	+13
175 °C×24 h 热空气老化后							
邵尔 A 型硬度变化/度	-1	-1	-3	-3	-11	-14	-12
拉伸强度变化率/%	-15	-34	-39	-50	-56	-64	-87
扯断伸长率变化率/%	+10	+23	+34	+5	+86	+127	+33
150 °C下 20 [#] 机械油浸泡 70 h 后							
邵尔 A 型硬度变化/度	-3	-5	-6	-2	-2	-4	-3
拉伸强度变化率/%	-15	-25	-26	-28	-17	-9	-25
扯断伸长率变化率/%	+32	+27	+29	-13	+1	+3	+4
质量变化率/%	+1.7	+1.6	+1.0	+1.1	+1.2	+1.2	+0.5
体积变化率/%	+5	+3	+3	+4	+2	+2	+4
175 °C下 20 [#] 机械油浸泡 24 h 后							
邵尔 A 型硬度变化/度	-7	-13	-15	-14	-20	-22	-30
拉伸强度变化率/%	-18	-28	-39	-47	-41	-49	-93
扯断伸长率变化率/%	+64	+72	+60	+22	+61	+106	+50
质量变化率/%	+2.7	+2.4	+2.4	+2.3	+2.4	+2.5	+1.9
体积变化率/%	+3	+3	+4	+2	+3	+4	+2
100 °C热水浸泡 24 h 后							
邵尔 A 型硬度变化/度	-9	-9	-8	-6	-2	-3	-2
拉伸强度变化率/%	+2	-10	0	-2	+20	+7	-21
扯断伸长率变化率/%	+9	-2	+13	+2	+10	+6	-21
质量变化率/%	+11.0	+10.9	+10.1	+6.2	+5.4	+5.3	+4.9
体积变化率/%	+15	+8	+9	+8	+6	+4	+2
120 °C过热水浸泡 24 h 后							
邵尔 A 型硬度变化/度	-8	-9	-9	-5	-3	-4	-2
拉伸强度变化率/%	-9	-8	-13	-8	+5	+41	-8
扯断伸长率变化率/%	+3	+2	0	-7	+3	+33	-4
质量变化率/%	+16.2	+16.1	+15.8	+9.1	+7.6	+7.4	+6.5
体积变化率/%	+18	+17	+19	+12	+8	+13	+7

由表 3 可知:

(1) 共混物二段硫化胶均保持良好的物理性能, 各项性能指标大体相当于 ACM 和 CO 的加和值, 基本起到了“取长补短”的作用。共混物在拉伸强度、扯断伸长率和压缩永久变形等综合性能较好。

(2) 共混物的耐热老化性能较 CO 有明显改善, 且随着 ACM 并用比例的增大, 耐热老化性能越好。

(3) 共混物的耐油性能较 ACM 也有较大的改善, 在 150 °C×70 h 条件下, 扯断伸长率变化率也较小, 其它各项性能指标变化率均不大; 在 175 °C×24 h 条件下, 拉伸强度变化率较大的原因是 CO 难以承受 175 °C 的高温。

(4) 共混物的耐水性能较 ACM 有所改善, 且随着 CO 并用比例的增大, 改善越明显。

3 结论

(1)ACM 与 CO 可以任意比例共混,既可以用生胶共混炼,也可各自混炼成母炼胶后再合炼。混炼胶宜采用两段硫化,以缩短模压硫化时间,提高生产效率。共混物的工艺性能良好,可进行工业化生产。

(2)共混物可用多种硫化体系硫化,其中 NA-22/四氧化三铅、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺的综合性能较好,各自单独使用或并

用均可。

(3)共混物具有良好的物理性能,各项性能指标大体上相当于 ACM 和 CO 指标的加和值;其耐热性能好于 CO,耐油性能和耐水性能好于 ACM。

参考文献

- 1 大森英三. 丙烯酸酯及其聚合物——II. 朱传译. 北京:化学工业出版社,1985. 412

收稿日期 1997-10-26

DP3 型废胶破碎机研制成功

浙江湖州市橡胶机械厂成功地开发出 DP3 型废旧橡胶破碎机,用于各种轮胎、废旧橡胶制品及其它同类材料的破碎。该机由破碎箱、滚筒式筛网、机座、传动装置及控制箱等组成,其主要性能参数为:

切刀轴转速	18 r·min ⁻¹ ;
辊筒式筛网直径	1 700 mm;
辊筒式筛网转速	7.7 r·min ⁻¹ ;
进料口尺寸	610 mm×640 mm;
出料粒度	30 mm×30 mm;
破碎能力	500 kg·h ⁻¹ ;
外型尺寸	3 207 mm×2 160 mm×2 200 mm。

该机破碎加工时的耗电量仅为 800 型破碎机的 1/3。

[摘自《特种橡胶制品》,18(5),36(1997)]

复合型聚乙烯防腐蚀胶带投产

宁波安达胶带厂开发的“IDEAL”复合型聚乙烯防腐蚀胶带生产线近日投产,产品通过了化工部组织的鉴定。

该胶带采用美国四辊热复合型工艺生产,克服了涂布型胶带脱胶及防腐层鼓泡的弊病,保证了产品的耐久性及防腐层的使用寿命;生产中不使用溶剂,生产用水为循环冷却水,主要原料可再造粒回用。经东北输油管理局大连输油公司、长庆石油勘探油田建

设工程处、济南市防腐保温工程总公司试用证明,该胶带已达到设计要求,性能达到国际同类产品先进水平。

(本刊讯)

国内简讯 4 则

△我国国内单线生产能力最大的帘布工程——岳阳巴陵石化鹰山石油化工厂年产 1.3 万 t 尼龙 6 浸胶帘布工程近日通过国家验收。该工程是年产 5 万 t 己内酰胺工程的后续项目,总投资为 13.76 亿元,属湖南省“八五”重点工程。

△山西省长治市橡胶厂与德国凤凰股份公司合资,主要生产阻燃输送带。项目总投资 9 778 万元,德方占 66%。凤凰公司以生产汽车配件、输送带、胶管和橡胶塑料制品为主,其中输送带的制造技术具有世界先进水平。

(以上摘自《中国化工报》)

△在香港被调查的 2 000 名医院工作人员中可能有近 1/3 的人对胶乳中的蛋白质过敏,其它人对避孕套、隔膜等橡胶制品过敏。

ERJ, 178[8], 16(1997)

△正新橡胶工业公司向 Chronos 公司订购了第 2 台全自动的配料称量系统,该装置用 CR2000 程序包控制,采用窗口操作系统操作。

ERJ, 178[8], 3(1997)