

丙烯酸酯橡胶的研究与应用

吉 静

(北京化工大学 100029)

单绍峰

(北京东方罗马哈斯有限公司 101149)

摘要 采用丙烯酸酯类单体通过乳液聚合制备了丙烯酸酯橡胶(ACM)。试验研究了 ACM 硫化胶的性能。结果表明, ACM 引入—COOH 基团, 用环氧树脂作硫化剂, 可以实现高温快速硫化, 且其硫化胶性能良好; 增大带有柔性基团的单体(增塑剂)的比例, 可以改善 ACM 硫化胶的耐低温性; 增大极性大的单体(丙烯腈)的比例, 可以改善 ACM 硫化胶的耐油性和耐热性。ACM 与氟橡胶(FKM)并用初步研究结果显示, FK M 的用量在 50 份以上时, 并用硫化胶性能接近 FK M。

关键词 丙烯酸酯橡胶, 氟橡胶, 并用

近年来国外汽车的发展极为迅速。汽车具有安全、舒适、高速等性能, 而且其所用发动机功率大、体积小、能耗低。汽车整车性能的提高依赖于配件综合性能的提高。由于目前发动机周围温度高达 150 ℃, 因而要求相关配件具有优异的耐热老化性及耐油性。

丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸烷基酯为主要成分的弹性共聚物, 其结构是一种极性高、带有完全饱和键的结构, 因此它具有优异的耐热性、耐油性, 但其耐低温性相对较差。调节共聚物单体配比可改进共聚物的物理性能。共聚物大分子链中, 当侧链碳原子数小于 8 时, 烷基侧链越长, 聚合物分子间的作用力越小, 共聚物的耐低温性越好, 耐油性越差^[1]。根据 ACM 的要求, 本研究选择适宜的丙烯酸酯原料单体, 并适当调整这些单体的比例, 不仅使 ACM 硫化胶具有较好的耐热性和耐油性, 而且其耐低温性也得以改进。另外, 本研究还对 ACM 与氟橡胶(FKM)的并用进行了初步研究。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM, 自制; FK M, 牌号为 F-26, 成都红旗橡胶厂提供; 丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯

(EA)和丙烯酸酯类增塑剂, 聚合级, 北京东方化工厂提供; 丙烯腈(AN), 化学纯, 上海化学试剂厂产品; 丙烯酸(AA), 化学纯, 重庆东方试剂厂产品; 高耐磨炭黑(HAF)、半补强炭黑(SRF), 工业级, 四川自贡炭黑厂产品。

1.2 单体配比及基本配方

(1) 单体配比

ACM-1: BA/EA/AN/增塑剂/AA=56/25/10/4/5;

ACM-2: BA/EA/AN/增塑剂/AA=58/25/10/2/5;

ACM-3: BA/EA/AN/增塑剂/AA=51/25/15/4/5。

(2) 基本配方

ACM 胶料基本配方为: ACM(变品种) 100; HAF 30; SRF 22; 硬脂酸锌 1; 硬脂酸 0.5; 促进剂 D 1; 环氧树脂 E-44 变量。

ACM/FKM 并用胶料基本配方为: ACM, FK M 变量; N, N-二肉桂叉-1, 6-己二胺 3.5; 氧化镁 变量; 硬脂酸 变量; HAF 30; SRF 22; 环氧树脂 E-44 3。

1.3 主要设备和仪器

152.4 mm 开炼机; 25 t 平板硫化机; LH-II 型硫化仪; XLJ-250A 型拉力试验机; XHS 型橡胶硬度计; XTD 型脆性温度测定仪。

1.4 生胶合成

ACM 采用乳液聚合法制成, 反应在 500~

作者简介 吉静, 女, 1963 年 2 月出生, 讲师, 在职博士。1986 年毕业于天津大学应用化学系高分子材料专业, 1989 年获硕士学位。从事非金属材料领域的教学和科研工作。共发表论文 12 篇。

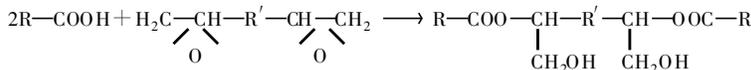
3 000 mL 的三颈瓶中进行。按聚合配方和设计要求加入物料,待反应结束后,边搅拌边将胶乳倒入质量分数为 0.05~0.10 的氯化钙水溶液中,破乳凝聚,尔后用自来水将乳化剂基本洗净,再置于 60~70 °C 烘箱中干燥,待用。

1.5 试样制备

将生胶和部分配合剂在双辊筒炼胶机上混炼(辊温为 20~40 °C),待包辊平滑后,加入其它配合剂,尔后将混炼好的胶料在平板硫化机上硫化。硫化条件为 170 °C × 15 min。

1.6 性能测试

硫化胶拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形按 GB/T 528—92 测定;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 测定;耐老化性能按 GB 3512—83 测定;耐油性按 GB/T 1690—92 于 150 °C ×



此时有可能通过侧基—OH 进一步交联。

另外,ACM 的饱和度提高了大分子结构的耐热裂解作用,因而可选择高温硫化体系以增大硫化速度。ACM 胶料的硫化曲线如图 1 所示。

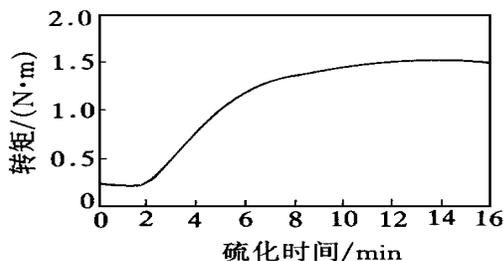


图 1 ACM 胶料的硫化曲线(160 °C)

基本配方中 ACM 采用 ACM-2

从图 1 可以看出,当硫化温度为 160 °C 时,只需 15 min,硫化曲线便趋于平坦,且胶料焦烧时间较长,因此用环氧树脂作硫化剂具有快速硫化的优点,并可省去二次硫化。

2.2 环氧树脂用量对 ACM 硫化胶性能的影响

环氧树脂用量对 ACM 硫化胶拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形、邵尔 A 型硬度的影响分别见图 2~5。

从图 2~5 可以看出,随环氧树脂用量的增大,硫化胶硬度提高,扯断伸长率下降,但拉伸

48 h 条件下用称重法测定硫化胶试样在油介质中的质量变化率;耐低温性按 GB 1682—82 测定。

2 结果与讨论

2.1 ACM 硫化体系的选择

ACM 分子为饱和结构,因而用传统的硫化剂硫黄不能使其硫化,它通常使用脂肪族多胺或过氧化物作硫化剂。在本研究中,ACM 由于引入—COOH 基团,故原则上可选用那些能与—COOH 基团反应的物质作硫化剂。环氧树脂由于具有三节环特性($R-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$),稳定性低,易与含不稳定氢原子的物质反应,因此是 ACM 的有效硫化剂,反应式如下:

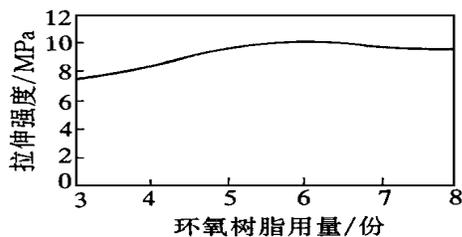


图 2 环氧树脂用量对拉伸强度的影响

注同图 1

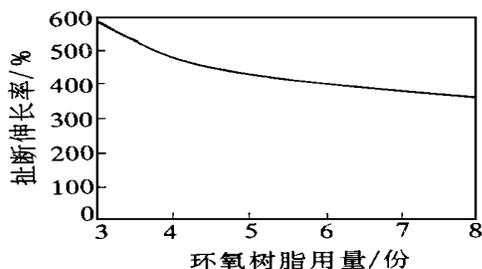


图 3 环氧树脂用量对扯断伸长率的影响

注同图 1

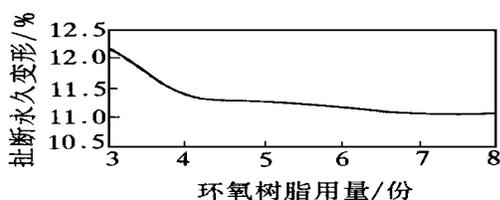


图 4 环氧树脂用量对扯断永久变形的影响

注同图 1

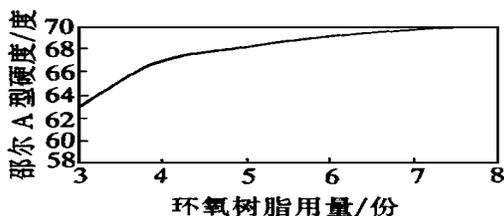


图 5 环氧树脂用量对邵尔 A 型硬度的影响

注同图 1

强度先升后降, 其原因是, 硫化剂用量越大, 交联键密度越高, 而交联键易在硫化热作用下重新断开, 而且这种倾向随交联键的增多而增加。因此, 综合硫化胶各项力学性能, 环氧树脂用量一般使用 3~6 份。

环氧树脂用量对硫化胶耐油性也有明显的影响(见表 1)。

表 1 环氧树脂用量对硫化胶耐油性的影响

耐油性	环氧树脂用量/份			
	3	4	6	8
质量变化率/ %				
ACM-1	3.35	—	2.92	2.97
ACM-2	2.65	—	2.14	2.33
ACM-3	0.89	0.59	1.04	1.20

从表 1 可以看出, 环氧树脂用量为 3~8 份时, 硫化胶质量变化率先降后升, 原因是硫化剂用量过大会产生过多的交联键, 从而造成硫化胶局部反应过度, 致使交联键断裂, 耐油性变差。

2.3 炭黑对 ACM 硫化胶性能的影响

ACM 本身强度小, 必须加入补强填充剂。酸性补强填充剂, 如槽法炭黑和陶土会延迟硫化, 在老化中也会发生返原现象, 因而应使用中性或碱性的补强填充剂, 其中以使用炭黑为佳。本研究采用活性较大的 HAF 与 SRF 并用对橡胶进行补强。HAF 和 SRF 因在胶料中易分散、生热低而广泛用于橡胶补强。HAF 的特点是耐磨性好、拉伸强度高; SRF 的特点是弹性好、扯断伸长率大、扯断永久变形低, 即使大量填充也不会影响硫化胶的强度。HAF 用量及 HAF/SRF 对比对硫化胶力学性能的影响见表 2 和 3。

从表 2 可以看出, 随 HAF 用量的增大, 硫化胶拉伸强度和硬度稍有提高, 而扯断伸长率

表 2 HAF 用量对硫化胶力学性能的影响

项 目	HAF 用量/份			
	45	50	55	60
拉伸强度/MPa	9.5	10.0	10.6	11.0
扯断伸长率/ %	352	345	326	318
扯断永久变形/ %	16	14	14	13
邵尔 A 型硬度/度	50	55	62	64

注: 基本配方中 ACM 采用 ACM-2, 环氧树脂用量为 6 份。

表 3 HAF/SRF 对比对硫化胶力学性能的影响

项 目	HAF/SRF 配比		
	25/37	35/27	45/17
拉伸强度/MPa	10.3	9.6	9.5
扯断伸长率/ %	412	388	356
扯断永久变形/ %	14	14	16
邵尔 A 型硬度/度	60	62	70

注: 同表 2。

及扯断永久变形下降, 这是符合炭黑补强规律的。从表 3 可以看出, SRF 用量的增大不会显著影响硫化胶拉伸强度, 但会使扯断伸长率提高, 硬度及扯断永久变形降低。

2.4 单体对比对 ACM 硫化胶力学性能的影响

通过调整共聚物单体配比, 可以使 ACM 硫化胶具有较好的综合性能。丙烯酸酯单体对比对硫化胶力学性能及耐低温性、耐油性的影响见表 4 和 5。

从表 4 和 5 可以看出, 在选定的硫化体系条件下, 硫化胶性能明显取决于合成共聚物主要单体的配比。

表 4 单体对比对硫化胶力学性能的影响

项 目	BA/EA/AN/增塑剂/AA 配比		
	56/25/10/	58/25/10/	51/25/15/
	4/5	2/5	4/5
拉伸强度/MPa	6.2	7.5	10.5
100%定伸应力/MPa	3.5	4.7	6.2
扯断伸长率/ %	610	600	268
扯断永久变形/ %	12	13	10
邵尔 A 型硬度/度	58	62	70

注: ACM 胶料基本配方中环氧树脂用量为 3 份。

表 5 单体对比对硫化胶耐低温性和耐油性的影响

项 目	BA/EA/AN/增塑剂/AA 配比		
	56/25/10/	58/25/10/	51/25/15/
	4/5	2/5	4/5
质量变化率/ %	3.35	2.65	0.89
脆性温度/°C	-28	-27	-18

注: 同表 4。

当共聚物中带有柔性丙烯酸酯类基团的单体(增塑剂)的用量增大时,由于其分子链间的增塑作用降低了分子间的作用力,因而大大提高了 ACM 硫化胶的耐低温性,但其耐油性、力学性能则显著变差,这可通过适当增大 AN 用量加以改善。原因是,由于弹性体极性的增大,使分子间的作用力得以提高,从而不仅提高了 ACM 硫化胶的力学性能,而且还提高了其耐油性。

ACM 硫化胶热老化性能测试结果如表 6 所示。

表 6 ACM 硫化胶在热空气中的老化性能

项 目	ACM-2	ACM-3
拉伸强度/MPa	7.5	10.6
扯断伸长率/%	600	360
扯断永久变形/%	18	10
邵尔 A 型硬度/度	62	70
150 °C×48 h 老化后性能		
拉伸强度/MPa	8	11
扯断伸长率/%	450	335
扯断永久变形/%	20	12
邵尔 A 型硬度/度	65	76

注:同表 4。

从表 6 可以看出,在不加防老剂的情况下,ACM 硫化胶也可保持良好的强度性能。

2.5 ACM 与 FKM 并用

FKM 是一种极性高、带有完全饱和键结构的材料,具有优异的耐热老化性、耐油性,但其成本太高。采用 ACM 与 FKM 并用,既可满足性能要求,又可降低成本。并用胶能否得以实际应用,取决于这两种橡胶能否成功地进行共硫化。

要使并用胶成功地进行共硫化,必须满足各项基本条件。第一项基本条件是,两种橡胶的极性不能相差很大。只有这样,促进剂才能均匀地分散在两个组分中,而不致于产生仅仅向极性较强的相中扩散的倾向。第二项基本条件是,要求两个并用相具有近似相等的硫化速度。如果没有这一条件,快速硫化相中所含的促进剂将较快地消耗掉,接着就会通过扩散而从硫化较慢的相中吸取部分促进剂。因此,ACM 与 FKM 之间是能够共硫化的。

FKM 常用的硫化剂是 N,N-二肉桂叉-1,6-己二胺,它也是 ACM 的有效硫化剂。以这种

硫化剂制备的并用胶进行初步研究。研究中,根据并用胶各组分的变化来调整硬脂酸和氧化镁的用量。

2.5.1 ACM/FKM 并用比对并用硫化胶力学性能和耐热性的影响

ACM/FKM 并用比对并用硫化胶力学性能和耐热性的影响见表 7。

表 7 ACM/FKM 并用比对并用硫化胶力学性能和耐热性的影响

项 目	ACM/FKM 并用比				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
拉伸强度/MPa	11.7	13.2	14.9	15.9	15.8
扯断伸长率/%	160	120	114	110	109
扯断永久变形/%	8	6	4	3.5	3.4
邵尔 A 型硬度/度	65	86	89	91	94
150 °C×24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	11.0	13.0	14.4	15.6	15.6
扯断伸长率/%	144	100	94	96	108
扯断永久变形/%	6	4	4	4	4
邵尔 A 型硬度/度	68	89	90	92	94
150 °C×48 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	10.4	12.7	15.3	15.9	15.8
扯断伸长率/%	100	92	90	96	108
扯断永久变形/%	6	4	4	4	4
邵尔 A 型硬度/度	70	90	92	93	94

注:硫化条件:170 °C×20 min。

从表 7 可以看出,FKM 单用时,硫化胶在热空气中老化 48 h 后拉伸强度几乎不发生变化。因为 FKM 的分子结构具有高极性和高饱和度特点,其 C—F 键有较高的化学键能,很难遭受破坏,故赋予了 FKM 优异的耐油性。而单用 ACM 的硫化胶在这一老化条件下拉伸强度则降低了 11%左右。采用这两种橡胶并用时,随着 FKM 用量的增大,并用硫化胶性能接近于 FKM。

2.5.2 ACM/FKM 并用硫化胶的耐油性

不同并用比的 ACM/FKM 并用硫化胶在 150 °C的 40[#]机油中浸泡 48 h 后的质量变化率为:100/0 4.2%;70/30 3.8%;50/50 1.8%;30/70 0.87%;0/100 0.68%。从以上数据可以看出,由于 FKM 具有高极性,故具有优异的耐油性;FKM 用量大于 50 份的并用硫化胶的耐油性优越。

3 结论

(1)ACM 引入—COOH 基团,并以环氧树

脂作硫化剂,其胶料可实现快速硫化,且硫化胶性能良好。

(2)改变 ACM 单体配比,提高带有柔性基团的单体(增塑剂)的比例,可以改善 ACM 硫化胶的耐低温性;提高极性大的单体(AN)的比例,可以改善 ACM 硫化胶的耐油性和耐热性。

(3)ACM/FKM 并用胶中 FKM 用量在 50

份以上时,并用硫化胶性能比单用 FKM 稍有下降,但成本大大降低。

参考文献

- 1 大森英三. 功能性丙烯酸树脂. 张育川译. 北京: 化学工业出版社, 1993. 112

收稿日期 1999-01-11

Research and Application of Acrylate Rubber

Ji Jing

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Shan Shaofeng

(Beijing Eastern Rohm and Haas Company Ltd 101149)

Abstract An acrylate rubber (ACM) was prepared by emulsion copolymerization. An experimental study was made on the properties of ACM vulcanizate. The results showed that the fast curing at elevated temperature was realized by introducing $-COOH$ group into ACM and using an epoxy resin as the curing agent and thus the good physical properties of vulcanizate was obtained; the low temperature resistance of ACM vulcanizate improved by increasing the plasticizer proportion; the oil resistance and heat resistance of ACM vulcanizate improved by increasing the acrylonitrile proportion. The results of the primary study on ACM/FKM blend showed that the properties of blend vulcanizate was similar to those of FKM vulcanizate if the FKM proportion was over 50% in the blend.

Keywords acrylate rubber, fluoro rubber, blend