

国产 AR-300 型丙烯酸酯橡胶的性能研究

唐坤明, 唐坤珍, 唐坤平

(遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂, 四川 遂宁 629013)

摘要: 对国产 AR-300 型丙烯酸酯橡胶(ACM)的加工性能、粘合性和配合剂对其性能的影响进行研究。试验结果表明, AR-300 型 ACM 具有优异的耐热性、耐油性和优良的加工性能, 脆性温度约为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 适合在寒冷地区或对低温性能要求较高的情况下使用。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 配合; 加工性能; 耐寒性能

中图分类号: TQ333.97 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)12-0719-04

丙烯酸酯橡胶(ACM)的主链为饱和结构, 侧链上含有极性酯基, 因而具有优异的耐热、耐油、耐臭氧、抗紫外线等性能, 且加工性能优于氟橡胶, 价格适中, 是生产耐热、耐油橡胶制品或暴露于室外的橡胶制品的理想材料, 因而在我国逐步受到重视。

ACM 的耐高温性能优良, 但耐低温性能一般, 标准型 ACM(如 AR-100 型)的脆性温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 耐寒型 ACM(如 AR-200 型)的脆性温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因而不适合寒冷地区或温度较低的情况下使用。为了解决这一问题, 我们采用多元共聚合的方法开发生产了耐寒改进型 ACM——AR-300 型, 可满足在低温条件下使用的要求。

AR-300 型 ACM 属活性氯型耐寒性能改进产品, 在共聚合中采用了具有耐寒性和耐油性的单体原料。与 AR-200 型 ACM 相比, 脆性温度更低, 分子链的低温柔顺性得到很大改善, 并且保持了良好的耐油性能。该产品为一次硫化型产品, 可以取消二段硫化, 简化了硫化工艺。本工作对 AR-300 型 ACM 的加工性能和配合剂对其性能的影响进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM, 青龙牌 AR-300 型, 基本指标为:

作者简介: 唐坤明(1952-)男, 四川遂宁人, 遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂工程师, 学士, 主要从事丙烯酸酯橡胶的合成和配合研究及生产管理工作。

氯的质量分数 0.002 ± 0.0005 , 挥发分质量分数 ≤ 0.01 , 灰分质量分数 ≤ 0.008 , 特性粘度 $(0.35 \pm 0.05)\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 门尼粘度[ML(1+4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$] 40 ± 10 , 撕裂强度 $(20 \pm 5)\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 脆性温度 约 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 适用温度 $-30 \sim +170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品; 硬脂酸钠和硬脂酸钾, 化学纯, 上海化学试剂二厂产品; 防老剂 TK100, 遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品; 3[#] 硫化剂, N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺, 分析纯, 重庆东方试剂厂产品; TCY, 三聚硫氰酸, 原化工部西北橡胶塑料研究设计院试制品; 油酸钠, 化学纯, 上海化学试剂一厂产品。

1.2 主要试验设备

XK-160 型开炼机, 25 t 电热平板硫化机, SLL-255 型拉力试验机, 401A 型高温老化箱。

1.3 性能测试

胶料的物理性能按国家有关标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

2.1.1 混炼

因 ACM 易粘辊, 故不宜进行薄通塑炼, 可直接进行混炼。开炼机混炼时, 装胶量不宜太多, 约为额定装胶量的 $1/2 \sim 2/3$ 即可。可以先在辊筒上投入硬脂酸后再投入生胶, 包辊后加入小料, 最后加入填料。填料加入后, 即可割刀

翻炼。若胶料不易割下,可停车切割后撕下,然后打三角包。混炼时如果辊温过高,胶料易粘辊,应将辊温控制在 60 °C 以下,否则无法正常操作。混炼均匀后,控制辊筒和胶料温度(60 °C 以下),加入硫化剂。

如果用密炼机混炼,应尽量降低转子转速,排胶温度可在 120 °C 左右。硫化剂应在开炼机上加入。

ACM 混炼时,助剂和填料的分散性均较差,特别是白炭黑等浅色填料分散性更差。若混炼不均,则胶料质量波动很大,无法正常使用。为保证混炼均匀,可考虑在配方中加入分散性助剂,但应注意其对胶料的硫化性能和耐热老化性能的影响,用量不可过高。

混炼胶最好停放 12 h 以上,返炼后再使用。

2.1.2 硫化

ACM 可采用模压、注压和传递模压 3 种方法硫化,最常用的为模压硫化。

在平板模压硫化时,压力一般控制在 15 MPa 左右。一段硫化的温度以 180 °C 左右为宜,时间为 10~20 min。大型厚制品应适当降低温度、延长硫化时间。二段硫化应根据制品大小和所选用的硫化体系决定。对于大型厚制品,宜采用逐步升温的方式加热,以低温(150~160 °C)、长时间(16~24 h)硫化为好。从硫化体系上划分,如果采用皂/硫黄硫化体系,则低温、长时间的硫化效果较好;如果采用 3[#]硫化剂或 TCY 硫化体系,则高温(180 °C)、短时间(4~8 h)硫化效果较好。

ACM 胶料在高温下很容易焦烧,因此在硫化装模和排气过程中应注意,操作时间不能过长,否则易造成焦烧而影响制品的质量和外观。

ACM 在硫化时放出氯化氢而对模具造成腐蚀,因此在选择模具材料时应注意这一问题。

2.2 硫化体系对 ACM 性能的影响

AR-300 型 ACM 的交联活性较大,可用多种硫化体系交联,其中最常用的为皂/硫黄硫化体系、胺(铵)类硫化体系和 TCY 硫化体系。此外,硫脲和过氧化物也能对其进行交联,但效果不如前 3 类。为了考察不同硫化体系对胶料的

硫化效果,选择了几种常用的硫化体系进行对比试验,结果见表 1。

从表 1 可以看出,各硫化体系的硫化效果较好,均可达到实用水平。其中 1 号配方的加工工艺性能较好,但胶料的压缩永久变形和耐热老化性能稍差。2 号配方胶料的硬度较小,扯断伸长率较高。3 和 4 号配方胶料具有较低的压缩永久变形和良好的耐热老化性能,但加工工艺性能稍差,3 号配方胶料有时有粘模现象,需用脱模剂,4 号配方胶料对模具的腐蚀性较强,一般应考虑采用镀铬等处理措施。4 号配方胶料的另一重要特点是一段硫化程度较高,可以取消二段硫化。在此需指出,TCY 的质量对硫化性能影响很大。

2.3 防老剂对 ACM 性能的影响

因 ACM 需要长期在高温和油中使用,所

表 1 硫化体系对比试验结果

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
硫化体系用量/份				
硫黄	0.6	0.6	0.3	0.3
硬脂酸钠	0.6	0	0	0
硬脂酸钾	0.6	0	0	0
油酸钠	0	5	0	0
3 [#] 硫化剂	0	0	3	0
TCY	0	0	0	1.0
二甲基二硫化氨基甲酸锌	0	0	0	1.5
氧化亚铜	0	0	0	0.3
一段硫化胶性能(180 °C × 15 min)				
邵尔 A 型硬度/度	66	60	65	68
拉伸强度/MPa	10.8	10.1	11.2	11.7
扯断伸长率/%	280	360	310	230
压缩永久变形(B 法, 压缩率 25%, 150 °C × 70 h)/%				
	63.7	65.4	68.7	49.7
二段硫化胶性能(180 °C × 15 min, 180 °C × 6 h)				
邵尔 A 型硬度/度	69	65	68	72
拉伸强度/MPa	11.7	11.2	11.9	12.1
扯断伸长率/%	220	280	250	200
压缩永久变形(B 法, 压缩率 25%, 150 °C × 70 h)/%				
	50.4	48.7	46.1	38.5
150 °C × 70 h 热老化后(二段硫化胶)				
硬度变化/度	+3	+2	+1	+2
拉伸强度变化率/%	-19.2	-18.4	-6.3	-12.4
扯断伸长率变化率/%	-15.9	-17.9	-4.0	+10.0

注:基本配方为:ACM 100;硬脂酸 1;炭黑 60;防老剂 TK100 5;其它助剂 适量。

以要求选用的防老剂在高温条件下不挥发, 在油中不易抽出。国外应用最普遍的是美国的 Naugard 445 和日本的 Nocrac[#] 630F。国内购买这些防老剂较困难, 无法在工业上应用, 一般情况下只能用普通型防老剂如防老剂 D, 4010, BLE 和 RD 等。

为了适应 ACM 配合对防老剂的要求, 遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂研制生产了 ACM 专用防老剂 TK100, 较好地解决了 ACM 高温老化问题^[1]。

国产常用防老剂对比试验结果见表 2。从表 2 可以看出, 1 号配方胶料经老化后只有扯断伸长率变化率比其它配方胶料稍大, 其它物理性能相近, 说明 AR-300 型 ACM 本身具有良好的耐老化性能, 无需添加防老剂即可达到实用要求。150 °C×70 h 热老化后, 各配方胶料的老化后性能相近; 175 °C×70 h 热老化后, 2 号配方胶料的老化后性能明显优于其它配方胶

料, 说明防老剂 TK100 具有更好的耐高温老化性能。20[#]机油老化后, 1 和 5 号配方胶料与其它配方胶料相比, 其耐老化性能差, 体积变化率和质量变化率稍大, 而 2, 3 和 4 号配方胶料性能相近, 说明防老剂 BLE, 4010 和 RD 的耐油老化性能基本相当。

2.4 补强剂对 ACM 性能的影响

ACM 所用的硫化剂对补强剂的酸度十分敏感, 不能采用呈酸性的填料(如槽法炭黑等), 一般宜采用高耐磨(HAF)、快压出(FEF)、半补强(SRF)、喷雾和中超耐磨等炭黑品种。

目前, 国外在油封胶料配合技术中, 基本采用白色填料代替炭黑^[2]。国内在生产变压器密封件和部分汽车、摩托车油封时, 也采用白色填料。

几种常用补强剂的对比试验结果见表 3。

从表 3 可以看出, HAF 和 FEF 的补强效果较好, 胶料的硬度和拉伸强度较大, 但压缩

表 2 防老剂对比试验结果

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
防老剂 TK100 用量/份	0	5	0	0	0	0
防老剂 D 用量/份	0	0	2	0	0	0
防老剂 BLE 用量/份	0	0	0	2	0	0
防老剂 4010 用量/份	0	0	0	0	2	0
防老剂 RD 用量/份	0	0	0	0	0	2
二段硫化胶性能(180 °C×15 min, 180 °C×8 h)						
邵尔 A 型硬度/度	68	71	70	68	69	70
拉伸强度/MPa	11.4	12.7	12.1	11.9	11.7	12.8
扯断伸长率/%	210	220	250	280	265	230
压缩永久变形(B 法, 压缩率 25%, 150 °C×70 h)/%	53.8	47.3	49.8	48.4	52.6	51.3
150 °C×70 h 热老化后						
硬度变化/度	+3	+2	+4	+1	+1	+2
拉伸强度变化率/%	-1.7	+1.3	-4.3	+2.6	+4.1	-5.4
扯断伸长率变化率/%	+11.9	+6.8	+2.0	-5.4	-3.8	+4.3
175 °C×70 h 热老化后						
硬度变化/度	+4	+3	+5	+3	+5	+4
拉伸强度变化率/%	-32.7	-14.4	-21.6	-18.4	-26.4	-28.3
扯断伸长率变化率/%	+31.0	+18.2	+28.0	+21.4	+32.1	+30.4
150 °C×70 h 20 [#] 机械油老化后						
硬度变化/度	-8	-7	-6	-5	-9	-8
拉伸强度变化率/%	-26.7	-21.4	-29.4	-19.7	-24.1	-28.3
扯断伸长率变化率/%	+47.6	+20.5	+36.0	+28.6	+35.8	+39.1
体积变化率/%	+3.7	+2.2	+3.6	+2.9	+1.8	+6.4
质量变化率/%	+2.4	+1.7	+1.4	+1.1	+1.0	+4.1

注: 基本配方为: ACM 100; 硬脂酸 1; 炭黑 60; 硫黄 0.3; 3[#]硫化剂 2.5。

表3 补强剂对比试验结果

项 目	补强剂					
	HAF	FEF	SRF	喷雾炭黑	沉淀法白炭黑*	碳酸钙
二段硫化胶性能(180 °C×15 min, 180 °C×8 h)						
邵尔 A 型硬度/度	72	74	58	55	68	49
拉伸强度/MPa	12.5	12.1	9.1	8.4	10.2	4.2
扯断伸长率/%	260	245	285	310	210	420
压缩永久变形(B法, 压缩率 25%, 150 °C×70 h)/%	52.7	49.8	45.6	41.7	49.4	40.8
150 °C×70 h 热老化后						
硬度变化/度	+3	+2	+4	+3	+2	+4
拉伸强度变化率/%	-12.3	-8.4	+1.3	+0.7	-3.8	+6.4
扯断伸长率变化率/%	-15.4	-14.3	-10.5	-8.1	-4.8	-31.0

注:基本配方为:ACM 100;硬脂酸 1;硫黄 0.5;3[#]硫化剂 3;防老剂 TK100 5;补强剂 60;其它助剂 适量。*基本配方中添加 1.5 份硅烷偶联剂 KH-550。

永久变形也较大,耐热老化性能稍差。SRF 和喷雾炭黑的补强效果较差,胶料的硬度和拉伸强度较小,但耐热老化性能较好,压缩永久变形较小。经硅烷偶联剂处理过的白炭黑补强效果较好,胶料的耐热老化性能较好。但在不同生产厂家之间,白炭黑质量的差异很大,有的产品因酸度过高不能正常硫化;有的产品补强效果好,但硬度过大,弹性较差,压缩永久变形大;有的产品补强效果较差,胶料的硬度小而弹性好,压缩永久变形小。碳酸钙的补强效果很差,但胶料的扯断伸长率较大,压缩永久变形小,可作为惰性填料使用。

2.5 粘合性

ACM 与金属的粘合性较好,一般情况下用列克纳和 RM-1 等粘合剂即可。但必须考虑二段硫化温度和制品的使用温度对粘合剂的影响。如果对粘合强度要求较高,可先用粘合剂 Chemlok 205 进行底层处理,然后用粘合剂 Chemlok 220 处理即可。

ACM 与织物粘合时,一般应先将未硫化胶料用甲苯、醋酸乙酯、丙酮等溶剂溶解制成胶浆,作底层处理后再进行贴胶处理。

3 结语

通过对 AR-300 型 ACM 的加工性能和粘合性及配合剂对其性能影响的研究表明,AR-300 型 ACM 具有良好的耐寒性能,同时保持了良好的耐热老化性能、耐油性能和物理性能,适于在寒冷地区和低温下使用,比标准型和普通耐寒型 ACM 具有更广阔的应用范围。

参考文献:

- [1] 唐坤明. 防老剂 TK100 的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(1): 12-16.
- [2] 刘世平. 汽车用橡胶制品及橡胶材料现状与发展动向[A]. 国家石化局科技办公室和中国化工信息中心. 我国橡胶工业原材料现状与发展[C]. 北京: 国家石化局科技办公室和中国化工信息中心, 2000. 132.

收稿日期: 2001-07-11

扬子石化公司与卡博特公司合资 建设 8 万 t 炭黑装置

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标识码: D

近日,扬子石油化工公司与美国卡博特公司就合资建设年产 8 万 t 炭黑装置签订了合资谅解备忘录。

卡博特公司是目前世界上最大的炭黑生产商和营销商,具有丰富的炭黑生产和管理经验。为了在国际竞争中保持领先地位,实现炭黑生

产的最大效益,卡博特公司与扬子石化公司决定成立合资公司,以扬子石化公司的乙烯裂解渣油为原料,在南京大厂区建设一套年产能力为 8 万 t 的炭黑装置,生产世界级标准的高质量炭黑;并与国内卡博特公司的其它生产成为一体,以使其生产计划、品牌分配、产品销售作为卡博特公司上海合资企业的一项业务进行管理。

(扬子石油化工公司研究院 郑宁来供稿)