

丙烯酸酯橡胶/乙烯丙烯酸酯橡胶 并用胶性能的研究

赵术英, 王化景, 刘怀现

(山东美晨科技股份有限公司, 山东 诸城 262200)

摘要:制备丙烯酸酯橡胶(ACM)/乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)并用胶,并对其性能进行研究。结果表明:ACM与AEM并用能够实现共硫化;与ACM相比,ACM/AEM并用胶的拉伸强度增大,耐热空气老化性能和耐低温性能得到改善,耐油性有所下降。当ACM/AEM并用比为60/40、炭黑N550和N774用量分别为40份、1[#]硫化剂用量为1.5份时,ACM/AEM并用胶的物理性能最佳。

关键词:丙烯酸酯橡胶;乙烯丙烯酸酯橡胶;并用胶;性能

中图分类号:TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)04-0223-04

丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸酯为主单体经共聚而得的弹性体,其主链为饱和碳链,侧基为极性酯基。由于特殊结构赋予其许多优异的特点,如耐热老化、耐油、耐臭氧等性能^[1],但是其耐低温性能和拉伸性能较差。目前改善ACM耐低温性能的主要方法是加入耐低温性能较好的增塑剂,但是效果不是很明显,且由于增塑剂的加入使ACM的拉伸性能变得更差。与ACM相比,乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)的耐热空气老化性能、拉伸性能和耐低温性能较好,但耐油性性能较差。橡胶并用具有工艺简单、易于推广等优点,将ACM与AEM并用不仅可望解决ACM耐低温性能和拉伸性能较差等弱点,同时也可能改善其加工性能。

本工作从ACM/AEM共硫化体系入手,研究ACM/AEM并用比、炭黑或硫化剂用量对ACM/AEM并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM,牌号PA-402L,日本NOK公司产品;
AEM,牌号Vamac IP,美国杜邦公司产品。

1.2 基本配方

ACM配方:ACM 100,炭黑N550 40,炭

黑N774 40,硬脂酸 2,防老剂445 2,加工助剂UL-420 2,1[#]硫化剂 1.4,促进剂DPG 2。

AEM配方:采用AEM等量替代ACM,其余组分和用量同ACM配方。

1.3 设备和仪器

XK-160型开炼机和XL-QD型平板硫化机,青岛环球机械股份有限公司产品;TCS-2000电子拉力试验机和GT-M2000-A型橡胶硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

ACM在开炼机上进行混炼,辊筒速比为1:1.35,薄通3次后,依次加入硬脂酸、加工助剂、防老剂、炭黑N550和N774,混炼均匀后加入1[#]硫化剂和促进剂,混炼均匀后薄通5次下片,制得ACM混炼胶。

AEM混炼胶采用相同混炼工艺制备。待两种混炼胶制备之后,将ACM与AEM混炼胶按照不同并用比在开炼机上进行共混,薄通5次后下片,即制得ACM/AEM并用胶。并用胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为170℃/10MPa×10min。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度和拉伸性能分别按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》

作者简介:赵术英(1967—),女,山东诸城人,山东美晨科技股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方和制品的研制工作。

和 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;低温脆性按照 GB/T 15256—1994《硫化橡胶低温脆性的测定(多试样法)》进行测试;耐热空气老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试;耐油性能按照 GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

门尼粘度的大小能够反映橡胶的加工性能,并用比对 ACM/AEM 并用胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]的影响如图 1 所示。

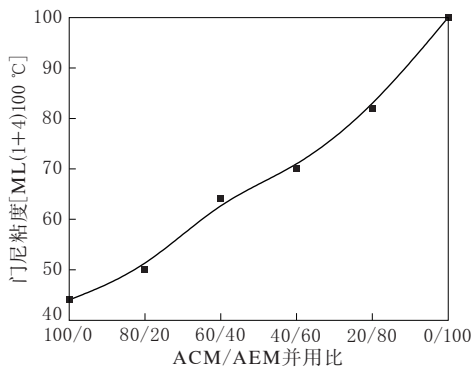


图 1 并用比对 ACM/AEM 并用胶门尼粘度的影响

从图 1 可以看出,纯 AEM 胶料的门尼粘度大于纯 ACM 胶料,随着 AEM 用量的增大,ACM/AEM 并用胶的门尼粘度增大。门尼粘度过高或过低,对胶料的挤出性能都会产生影响,适当的门尼粘度对胶料挤出有利。

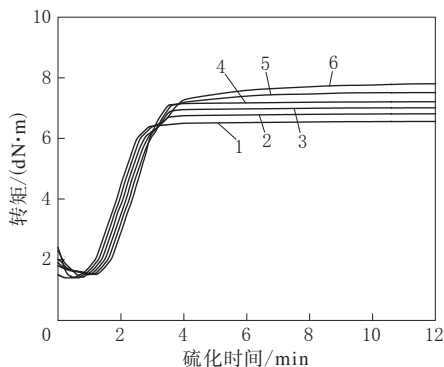
2.2 硫化特性

ACM/AEM 并用胶的硫化曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,ACM 和 AEM 可以实现共硫化,但由于两种生胶的门尼粘度和配合体系等方面的差异,在同种硫化体系下,AEM 的交联程度大于 ACM,而 ACM 的硫化速度快于 AEM。通过调整 ACM/AEM 并用比,可以改变混炼胶的硫化特性。

2.3 物理性能

并用比对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响如表 1 所示。



ACM/AEM 并用比:1—100/0;2—80/20;3—60/40;
4—40/60;5—20/80;6—0/100。

图 2 ACM/AEM 并用胶的硫化曲线(170℃)

从表 1 可以看出,随着 AEM 用量的增大,ACM/AEM 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率增大。与纯 ACM 胶料相比,纯 AEM 胶料的拉伸强度和拉断伸长率较大,这表明在配方中其余组分和用量不变的情况下,增大 AEM 用量对体系的物理性能有所改善。并用胶的压缩永久变形随着 AEM 用量的增大而逐渐减小,这说明增大 AEM 用量可使并用胶的压缩疲劳性能得到改善。

从表 1 还可以看出,热空气老化后,并用胶的邵尔 A 型硬度变化、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率随着 AEM 用量的增大而逐渐变小,这说明 ACM 并用 AEM 能够使其耐热老化性能得到进一步的优化。经 IRM 903 标准油浸泡后,并用胶的邵尔 A 型硬度和体积变化率均随着 AEM 用量的增大而增大,这说明随着 AEM 用量的增大,ACM/AEM 并用胶的耐油性能变差。在-40℃×3 min 条件下,当 AEM 量达到 40 份时,测试试样不再断裂,这说明 ACM 中并用一定用量的 AEM 后,其耐低温性能得到明显改善。

综上所述 ACM/AEM 并用胶的加工性能、硫化特性和物理性能,确定 ACM/AEM 最佳并用比为 60/40。

2.4 炭黑用量对并用胶物理性能的影响

当 ACM/AEM 并用比为 60/40 时,炭黑用量对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响如图 3 所示,炭黑 N550 与 N774 的用量比为 1:1。

从图 3 可以看出:炭黑用量在 100 份以下时,随着炭黑用量的增大,ACM/AEM 并用胶的拉伸

表 1 并用比对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响

项 目	ACM/AEM 并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	42.8	53.0	62.8	72.3	81.0	91.2
硫化仪数据(170 ℃)						
t_{10}/min	0.45	0.55	1.15	1.26	1.38	1.59
t_{90}/min	2.15	2.45	3.00	3.15	3.45	3.55
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度/度	72	76	79	80	81	82
100%定伸应力/MPa	3.64	4.13	4.90	5.31	5.21	5.16
拉伸强度/MPa	7.70	9.36	10.45	11.24	12.03	12.88
拉断伸长率/%	258	270	316	348	357	416
压缩永久变形 ¹⁾ /%	31	30	25	24	23	21
175 ℃×168 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+15	+13	+10	+10	+8	+5
拉伸强度变化率/%	-20.8	-18.6	-15.9	-14.8	-13.2	-13.9
拉断伸长率变化率/%	-24	-21	-17	-16	-16	-15
IRM 903 标准油浸泡后 ²⁾						
邵尔 A 型硬度变化/度	-9	-11	-13	-16	-22	-30
体积变化率/%	+10.8	+14.2	+16.2	+17.8	+40.8	+56.4
低温脆性(-40 ℃×3 min)	断裂	断裂	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹

注:1)试验条件为 150 ℃×70 h,压缩率 25%;2)试验条件为 150 ℃×70 h。

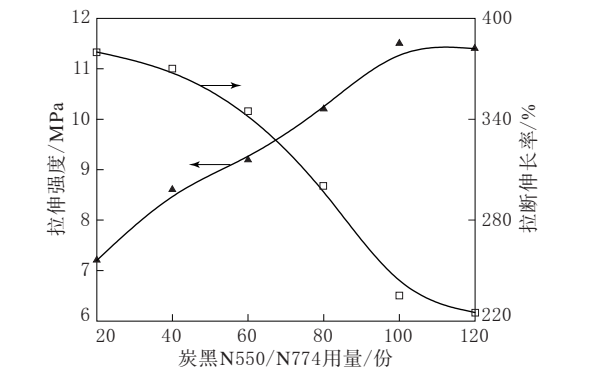


图 3 炭黑用量对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响

强度逐渐增大;当炭黑的用量超过 100 份时,随着炭黑用量的增大,拉伸强度开始逐渐变小。随着炭黑用量的增大,并用胶的拉断伸长率呈逐渐减小的趋势。

炭黑的加入对并用胶起到补强作用。但炭黑与橡胶分子之间除了补强作用外,还存在增容作用,当混炼胶中炭黑的用量达到一定程度后,炭黑增容性逐渐占据优势,其过量会使橡胶分子链的距离增大,减弱分子间的作用力^[2]。因此在炭黑加入橡胶过程中,开始阶段主要起到补强作用,当炭黑用量增大到一定程度后则主要起到填充作用。综合分析,当炭黑用量为 80 份时(N550 和 N774 用量各为 40 份),ACM/AEM 并用胶的物

理性能最佳。

2.5 硫化剂用量对并用胶物理性能的影响

当 ACM/AEM 并用比为 60/40,炭黑 N550 和 N774 用量各为 40 份时,硫化剂用量对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响如图 4 所示。

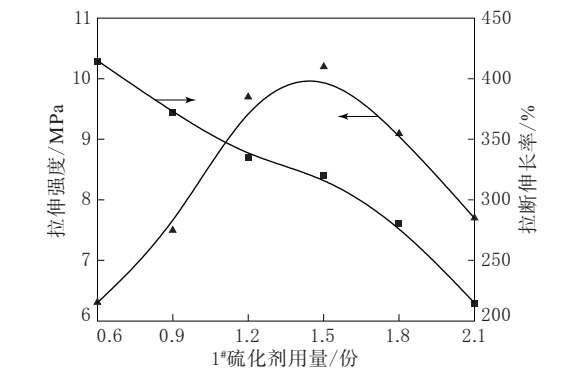


图 4 硫化剂用量对 ACM/AEM 并用胶物理性能的影响

从图 4 可以看出:硫化剂用量在 1.5 份以下时,随着硫化剂用量的增大,ACM/AEM 并用胶的拉伸强度逐渐增大;当硫化剂的用量超过 1.5 份,随着硫化剂用量的增大,拉伸强度开始变小。随着硫化剂用量的增大,ACM/AEM 并用胶的拉断伸长率呈逐渐减小的趋势^[3]。

3 结论

(1)ACM 与 AEM 并用可以实现胶料的共硫

化,且当 1[#] 硫化剂用量为 1.5 份,ACM/AEM 并用胶的物理性能最佳。

(2)当 ACM/AEM 并用比为 60/40 时,并用胶的综合性能最佳,加工性能、硫化特性、压缩疲劳性能、耐油性能以及耐高低温性能均得到改善。

(3)随着炭黑用量的增大,ACM/AEM 并用胶的拉伸强度呈先增大后减小趋势,且当炭黑 N550 和 N774 用量分别为 40 份时,并用胶的物

理性能最佳。

参考文献:

- [1] 陈朝晖,范洪,王迪珍,等. 新型加工助剂 DF 在 ACM 胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业,2002,49(1):19-25.
- [2] 潘啟聰,罗权焜,徐珊. 炭黑对 ACM 硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2008,29(3):6-10.
- [3] 赵建明,杨雪云. ACM 硫化体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2002,23(1):11-14.

收稿日期:2013-10-16

Study on Properties of ACM/AEM Blend

ZHAO Shu-ying, WANG Hua-jing, LIU Huai-xian

(Shandong Meichen Technology Co., Ltd, Zhucheng 262200, China)

Abstract: The blend of Acrylate rubber (ACM)/ethylene acrylate rubber (AEM) was prepared, and its properties were investigated. The results showed that, ACM and AEM could be co-vulcanized. Compared with ACM, the tensile strength of ACM/AEM blend was increased, the hot air aging resistance and low temperature resistance were improved, but the oil resistance was slightly decreased. As the ACM/AEM blend ratio was 60/40, the addition levels of carbon black N550 and N774 were 40 phr each, and the addition level of 1[#] vulcanizing agent was 1.5 phr, the blend showed optimum comprehensive properties.

Key words: ACM; AEM; blend; property

独石化研发环保型溶聚丁苯橡胶新品

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

截至 2014 年 2 月 20 日,独山子石化公司(以下简称独石化)自主研发的 2557S、2564S、72612S 和 2557-TH 等 4 个牌号的环保型溶聚丁苯橡胶(SSBR)已全部投放市场。

基于世界轮胎产业环保化发展和提高中国石油自有资源利用要求,针对环保型 SSBR 产品和中国石油克拉玛依石化公司重质环烷基油资源和产量优势,独石化开展了以克拉玛依环保型环烷基填充油(NAP)为橡胶填充油替代原引进技术中的非环保型芳烃油(DAE)技术研究,解决了环保油与 SSBR 的相容性难题,成功开发出牌号为 2557S、2564S 和 72612S 的 3 个环保型 SSBR 新产品,并实现规模应用。

同时,独石化针对轮胎企业对填充环保芳烃油(TDAE)SSBR 的迫切需求,深入研究了 TDAE 填充量对生胶性能的影响规律,开发出牌

号为 2557-TH 的环保型 SSBR 产品,并在外资企业进行推广。

据了解,国内轮胎企业长期使用乳聚丁苯橡胶(ESBR),缺乏 SSBR 应用配方、设备及加工经验,国产 SSBR 只能简单替代低端 ESBR。为此,独石化积极开展环保型 SSBR 基础性能评价,完成了 3 种环保 SSBR 与同类产品的性能对比分析,并深入研究了 SSBR 白炭黑补强体系,通过与轮胎企业的合作与共同努力,研制并生产出抗湿滑级别和滚动阻力级别可达 B~C 级的高性能轮胎。

目前,独石化 SSBR 装置可采用连续法及间歇法生产 SSBR/低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS),生产方式灵活,产品结构可根据应用需要进行设计,通过牌号引进与自主研发,目前已具备生产 9 个牌号 SSBR 产品能力。

(摘自《中国化工报》,2014-02-27)