

# 4种丙烯酸酯橡胶结构和性能的对比如

郑爱隔,刘洁,史新妍\*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

**摘要:**对比研究日本产AR74,AR840和国产AR100,AR96四种牌号的丙烯酸酯橡胶(ACM)的结构和性能。结果表明:4种胶均为丙烯酸丁酯橡胶;AR100和AR96的相对分子质量和物理性能相近,生胶拉伸强度和门尼粘度高于AR74和AR840;AR74,AR840,AR96和AR100的玻璃化温度依次升高,热稳定性依次变好;采用相同的皂/硫黄硫化体系时,AR840的硫化程度最高,AR100和AR96硫化胶的物理性能优于AR74和AR840硫化胶。

**关键词:**丙烯酸酯橡胶;结构;门尼粘度;物理性能

**中图分类号:**TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)03-0160-05

丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸酯为主单体经共聚而得到的橡胶弹性体,其主链为饱和碳链,侧基为极性酯基。ACM在汽车油封等要求耐油、耐热的橡胶密封制品中得到广泛应用。在合成橡胶中,ACM比硅橡胶和氟橡胶价格低廉,比丁腈橡胶更耐热、耐油,具有优异的耐热氧化性能,成为性价比最适宜的耐高温、耐油特种橡胶<sup>[1-4]</sup>,但其耐寒性能较差<sup>[5-6]</sup>。ACM按引入的交联活性点可以分为环氧型ACM、活氯型ACM、羧基型ACM、非共轭二烯型ACM。不同活性基ACM的硫化体系不同。

本研究选取4种活氯型ACM进行结构和性能对比,以期合理地选用ACM提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

ACM,牌号AR74,日本瑞翁公司产品;AR840,日本东亚油漆公司产品;AR100,四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品;AR96,重庆建峰股份有限公司产品。炭黑N330,青岛德固赛化学有限公司产品。

### 1.2 主要设备与仪器

DL-b175BL型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;VC-150T-FTMO-3RT型真空

平板硫化仪,佳鑫电子设备科技有限公司产品;RM-200c型转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度测试仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Z005型万能电子拉力机,德国Zwick公司产品;LX-A型橡胶硬度计,江苏明珠试验机有限公司产品;RLH-225型热空气老化箱,无锡苏南实验设备有限公司产品。

### 1.3 试验配方

ACM 100,炭黑N330 60,硬脂酸 1,硬脂酸钠 3,硬脂酸钾 0.5,硫黄 0.3。

### 1.4 试样制备

在密炼机中加入ACM,3~4 min后加入硬脂酸钠和1/2炭黑,8~10 min时加入剩余炭黑,转矩平衡时排胶。混炼胶停放1 d,在开炼机上加硫黄和硬脂酸钾,分散均匀后下片,停放1 d。

硫化分两段进行,一段硫化条件为180 °C×15 min,24 h后进行二段硫化,二段硫化条件为150 °C×8 h,停放1 d后裁样待测。

### 1.5 测试分析

(1)相对分子质量及其分布。用四氢呋喃溶解2 mg试样,采用凝胶渗透色谱(GPC)法测试橡胶的相对分子质量及其分布。

(2)差示扫描量热(DSC)分析。称量5~10 mg橡胶试样,剪碎,均匀平铺在坩埚底部,进样测试。扫描温度为-100~+70 °C,升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>,氮气气氛。

**作者简介:**郑爱隔(1989—),女,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶材料改性成型加工方面的研究。

\*通信联系人

(3) 热重(TG)分析。称取2 mg左右橡胶, 剪碎, 均匀平铺在坩埚底部, 从常温开始测试, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 氮气气氛, 考察橡胶的耐热性能。

(4) 生胶的拉伸强度。将生胶在开炼机上下片, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ min}$ , 冷压脱模出片, 裁样待测。

(5) 其他性能。均按照相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生胶性能

#### 2.1.1 相对分子质量及其分布

4种ACM的GPC曲线如图1所示, 相对分子质量及其分布如表1所示。

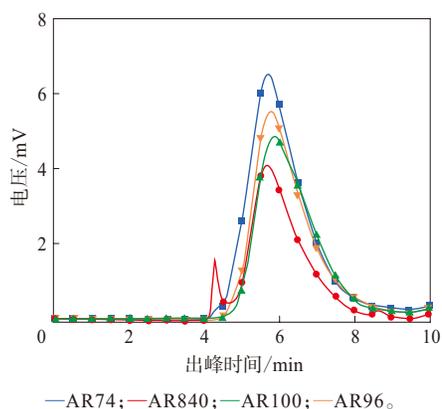


图1 4种ACM的GPC曲线

表1 4种ACM的相对分子质量及其分布

项 目	AR74	AR840	AR100	AR96
$M_n$	213 570	277 387	162 199	165 855
$M_w$	2 128 300	1 440 319	1 023 342	1 283 731
$M_w/M_n$	9.965	5.192	6.309	7.740

注: $M_n$ 为数均相对分子质量; $M_w$ 为重均相对分子质量; $M_w/M_n$ 为相对分子质量分布指数。

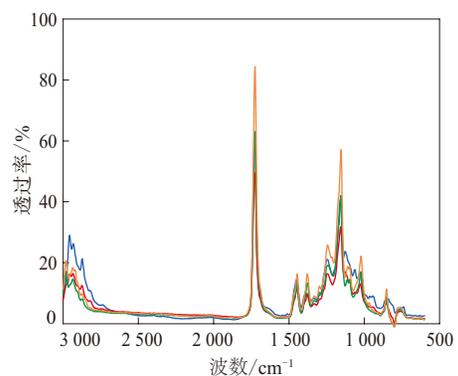
从图1可以看出, 只有AR840呈双峰分布, 与其他3种ACM相比, 有一部分更高相对分子质量的分子存在。从表1可以看出: AR840的数均相对分子质量最大且分布较窄; AR100和AR96的数均相对分子质量相近, 且分布居中; AR74的数均相对分子质量居中但分布最宽。两种日本产ACM的数均

相对分子质量比国产ACM高出很多, 相对分子质量的高低影响分子间力和分子链柔顺性, 因此相对分子质量的高低对橡胶性能有重要影响。

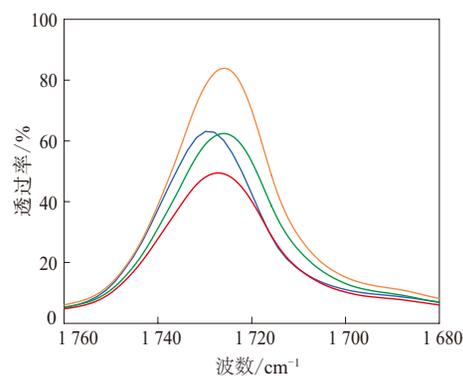
#### 2.1.2 红外光谱分析

4种ACM的红外光谱如图2所示。

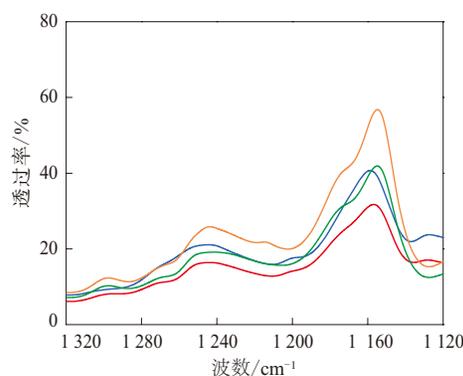
从图2可以看出, 4种ACM的红外光吸收峰位



(a) 全图



(b) 局部放大图A



(c) 局部放大图B

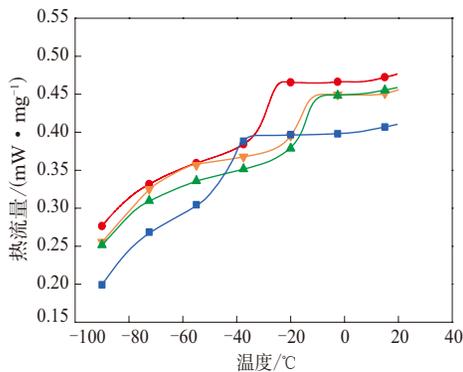
注同图1。

图2 4种ACM的红外光谱

相近,且吸收峰形状非常相似。 $1725\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,AR840,AR100和AR96均在此处有吸收峰,而AR74的吸收峰略偏向高波数,为 $1730\text{ cm}^{-1}$ 。此外,4种ACM均在 $1245\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰;AR840,AR100和AR96均在 $1155\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的吸收峰,而AR74相应的吸收峰却高3个波数, $1155$ 和 $1245\text{ cm}^{-1}$ 是丙烯酸丁酯的特征吸收峰,AR74的吸收峰略有偏移,是由于在ACM中还有少量的极性第三硫化点单体存在,极性的硫化点单体可与丙烯酸酯之间产生相互作用,使得其红外吸收峰位置与纯的ACM稍有差别。可以认为,4种ACM均由主单体丙烯酸丁酯聚合而成,其中的硫化单体由于数量太少不易从红外光谱中看出。

### 2.1.3 DSC分析

4种ACM的DSC曲线如图3所示。



注同图1。

图3 4种ACM的DSC曲线

从图3可以看出,AR74的玻璃化温度( $T_g$ )为 $-42.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,AR840的 $T_g$ 为 $-29.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,AR100的 $T_g$ 为 $-15.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,AR96的 $T_g$ 为 $-17.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。国产AR100和AR96相对分子质量相差较小且分布相近,其 $T_g$ 也相近;两种日本产ACM的 $T_g$ 较低,表明其耐寒性能较好。

### 2.1.4 物理性能

4种ACM生胶的物理性能如表2所示。

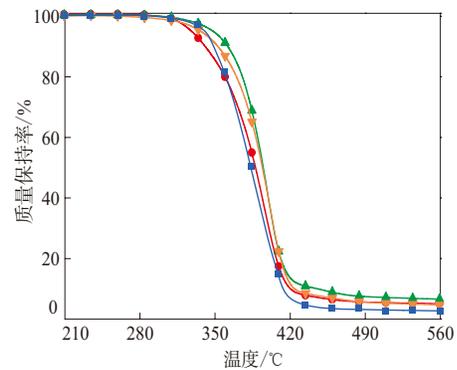
表2 4种ACM生胶的物理性能

项 目	AR74	AR840	AR100	AR96
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	50.7	65.3	92.9	84.8
邵尔A型硬度/度	34	42	45	44
拉伸强度/MPa	3.16	5.91	8.78	8.98

从表2可以看出,4种ACM生胶的邵尔A型硬度相差较小,AR96与AR100生胶的拉伸强度相差较小,并明显高于AR74和AR840,表明两种国产ACM具有较好的挺性。结合DSC测试结果和生胶拉伸强度来看,这可能是由于AR96和AR100中所加入第三硫化点单体与橡胶基体的相互作用较强,使得两种橡胶的 $T_g$ 和生胶拉伸强度明显高于其他两种橡胶。此外还可以看出,AR100和AR96的门尼粘度明显高于其他两种ACM,且两者差别较小,AR74的门尼粘度最低,AR840的门尼粘度稍高于AR74,说明AR100和AR96的加工性能尚待改善。

### 2.1.5 热稳定性

4种ACM的TG曲线如图4所示。



注同图1。

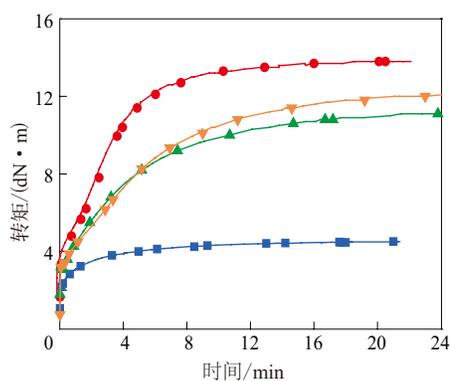
图4 4种ACM的TG曲线

从图4可知,4种ACM均为一段分解,两种日本产ACM的起始分解温度接近,其中AR74的起始分解温度最低;两种国产ACM的起始分解温度也接近,均高于日本产品,其中AR100的起始分解温度最高。可以推断,两种国产ACM的热稳定性更好。另外,由受热前后的质量变化率可以看出,AR74的含胶率最高,AR100的含胶率最低。

### 2.2 硫化特性

本研究所用4种ACM均为活氯型,采用皂/硫磺硫化体系,硫化温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫化特性曲线如图5所示,硫化特性参数如表3所示。

从图5可以看出,AR840胶料的硫化程度最高、硫化速率快且焦烧期最长,加工安全性最好,AR74的硫化程度最低, $t_{90}$ 也最短,AR100和AR96



注同图1。

图5 4种ACM胶料的硫化特性曲线

表3 4种ACM胶料的硫化特性参数

项 目	AR74	AR840	AR100	AR96
$M_L/(dN \cdot m)$	2.10	5.21	3.02	3.13
$M_H/(dN \cdot m)$	4.52	13.84	11.26	12.22
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	2.42	8.63	8.24	9.09
$t_{10}/min$	0.19	1.59	0.62	0.72
$t_{90}/min$	8.61	8.66	13.21	13.94

胶料的硫化速率和硫化程度相近。硫化特性的差别可能是由于硫化点单体含量和摩尔官能度不同导致的,硫化点单体越多、摩尔官能度越高,硫化速率和硫化程度越高。还可以看出,4种ACM胶料的 $M_H - M_L$ 均小于10 dN·m,即4种胶料的硫化程度均相对较低,这是由于ACM结构稳定难以交联,硫化慢,这也为进行二段硫化提供了依据。此外,除AR840胶料外,其他3种ACM胶料的 $t_{10}$ 均不足1 min,表明ACM的加工安全性不好,不适合制作厚制品。

### 2.3 硫化胶物理性能

4种ACM硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,一段硫化时,AR74硫化胶的各项性能均不如其他3种硫化胶,这与其硫化程度最低有关,其他3种硫化胶的各项物理性能非常接近。二段硫化后,除了AR840硫化胶外,3种硫化胶的各项性能均有不同程度的改善,AR74硫化胶性能仍最差,AR100和AR96两种国产ACM硫化胶的物理性能较好,提高幅度较大。综合比较可以得出,本研究用硫化体系不适合AR74,AR840胶料二段硫化后性能反而略有降低,也不适用本研究硫化体系,因此两种日本产ACM的硫化体系有待

表4 4种ACM硫化胶的物理性能

项 目	AR74	AR840	AR100	AR96
一段硫化				
邵尔A型硬度/度	45	61	64	60
100%定伸应力/MPa	0.76	3.70	3.37	3.04
300%定伸应力/MPa	1.50	15.34	—	15.66
拉伸强度/MPa	2.5	15.8	15.4	17.6
拉断伸长率/%	1 052	304	293	342
二段硫化				
邵尔A型硬度/度	51	63	68	64
100%定伸应力/MPa	0.96	4.48	4.36	3.59
300%定伸应力/MPa	2.20	—	17.29	17.46
拉伸强度/MPa	3.5	15.0	18.0	19.1
拉断伸长率/%	563	233	308	338

进一步优化。

### 3 结论

(1) 红外光谱分析表明AR74,AR840,AR100和AR96均为聚丙烯酸丁酯橡胶。

(2) 国产AR100和AR96的数均相对分子质量和物理性能均很相近,且生胶拉伸强度和门尼粘度均高于日本产AR74和AR840。

(3) AR74,AR840,AR96和AR100的 $T_g$ 依次升高,耐低温性能依次降低,起始分解温度依次升高,热稳定性依次变好。

(4) 采用皂/硫黄硫化体系,日本产AR840硫化程度最高、AR74最低,国产AR100和AR96硫化胶物理性能优于两种日本产ACM。

### 参考文献:

- [1] 谢长熊. 丙烯酸酯橡胶的性能和应用[J]. 合成材料老化与应用, 2000, 29(3): 28-30.
- [2] 曾飞. 4种丙烯酸酯橡胶的性能比较[J]. 化工新型材料, 2006, 34(11): 76-78.
- [3] 梁成. 丙烯酸酯橡胶的生产、改性与应用[J]. 化工新型材料, 2004, 32(4): 18-20.
- [4] 李效玉, 焦书科. 自硫化型丙烯酸酯橡胶的合成[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(5): 289-291.
- [5] 山东化工学院橡胶工艺教研组. 丁腈橡胶加工和应用[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1978: 198.
- [6] Abdul Kader M, Bhowmick A K. Acrylic Rubber-Fluorocarbon Rubber Miscible Blends: Effect of Curatives and Fillers on Cure, Mechanical, Aging, and Swelling Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(5): 1442-1452.

收稿日期: 2015-09-09

## Comparison of Structure and Properties of Four Types of Acrylic Rubber

ZHENG Aige, LIU Jie, SHI Xinyan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The structure and properties of four types of acrylic rubber (ACM) were compared, in which AR74 and AR840 were made in Japan, while AR100 and AR96 were made in China. The results showed that the four ACMs were all butyl acrylate rubber. The molecular weight and physical properties of AR100 and AR96 were similar, and their green strength and Mooney viscosity were higher than those of the other two types of ACM. The glass transition temperature of those ACM increased in the order of AR74, AR840, AR96 and AR100, and the thermal stability was also getting better in the same order. With the same soap/sulfur curing system, the vulcanization degree of AR840 was the highest, and the physical properties of AR100 and AR96 were better than those of AR74 and AR840.

**Key words:** acrylic rubber; structure; Mooney viscosity; physical property

### 国产高性能丁苯橡胶成功进入 固特异供应商体系

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心与兰州石化公司、西北化工销售公司共同完成的高性能轮胎用丁苯橡胶 (SBR) 1723 开发与工业化试生产项目已通过甘肃省科技厅组织的成果鉴定。该项目开发的 SBR1723 不仅性能全面达到国际先进水平, 而且还成功进入国际轮胎三巨头之一的固特异公司的供应商体系。

2015年兰州石化已为固特异公司定制生产1 700多吨SBR1723, 产品性能全部达到固特异公司指标要求。2015年11月, 双方正式商定, 兰州石化每年为固特异供货6 000 t。

根据固特异公司针对高性能轮胎用SBR的特殊需求, 兰州化工研究中心与兰州石化公司联合开发出具有酸量平衡功能的脂肪酸钾/歧化松香酸钾复合乳化体系, 解决了SBR加工过程中易粘辊的技术难题。通过多点调节剂加入控制技术, 控制胶乳的相对分子质量和门尼粘度, 降低凝胶含量, 制备出与环保油相容性好的SBR1723基础胶乳。为了提高产品的环保性能, 他们采用终止效率和自由基清除效率高的仲烷基胺作为丁二烯、苯乙烯共聚合的终止剂以及未反应丁二烯的

阻聚剂, 解决了传统聚合终止剂、阻聚剂使SBR基础胶乳及产品中的亚硝基化合物含量超标而无法达到REACH法规要求的难题。

此外, 他们还开发出环保油的乳化及填充技术。通过采用环保芳烃油作橡胶填充油、确定最佳油乳化工艺和充油工艺等举措, 制备的环保型充油SBR1723中苯并(a)芘和8种致癌物多环芳烃 (PAHs) 的质量分数含量分别低于欧盟REACH法规限定的 $1 \times 10^{-6}$ 和 $10 \times 10^{-6}$ 的要求。

至此, 兰州石化开发生产的SBR1723产品性能全部达到固特异公司指标要求, 成为其固定供货商。此举一方面实现了SBR1723的定制化生产; 另一方面也提升了该产品在橡胶加工行业的知名度, 同样可以推广到其他知名企业应用, 潜在的市场容量得到拓展。

据介绍, 此前中国石油乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 主体技术已经达到国际先进水平, 但在产品的环保化、高性能化、定制产品精细化以及残留单体脱除技术、胶乳接枝改性、原位增强技术、母炼胶技术方面仍与国外产品有差距, 且国内ESBR产能过剩、产品同质化竞争严重。为了在激烈的市场竞争中闯出一条新路, 中国石油结合自身的自主创新优势, 决定把开发定制化新产品作为ESBR转型升级的重点方向。

(摘自《中国化工报》, 2016-01-22)