

原材料·配方

4种羧基型丙烯酸酯橡胶的性能对比

杨兴兵¹, 王彦波², 蒋磊¹, 黄湘¹

(1. 四川文理学院 化学化工学院, 四川 达州 635000; 2. 九江杜威橡胶科技有限公司, 江西 九江 332700)

摘要:对比研究牌号2211和4212(国产)以及相应牌号PA526和PA522HF(进口)4种羧基型丙烯酸酯橡胶(ACM)的性能。结果表明:ACM PA526和4212的相对分子质量较大,ACM PA522HF的相对分子质量最小;ACM PA526和2211胶料的硫化速度较快;ACM PA526, 2211和PA522HF硫化胶的耐热空气老化性能较好, 190 ℃×72 h热空气老化后ACM 2211硫化胶的拉伸强度最大;ACM 4212和PA522HF硫化胶的抗压缩永久变形性能较好, ACM PA526和2211硫化胶的耐油性较好, 但ACM 2211硫化胶的耐低温性能较差。

关键词:羧基型丙烯酸酯橡胶; 硫化特性; 耐热空气老化性能; 压缩永久变形; 耐油性; 耐低温性能

中图分类号: TQ333.97

文章编号: 1000-890X(2022)03-0208-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0208



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸酯类单体为原材料,通过自由基聚合而得到的橡胶产品,丙烯酸酯类单体的化学结构赋予了ACM耐高温、耐油的特性,因此ACM被广泛应用于高温和油环境中^[1]。

根据硫化单体的类型可将ACM分为活性氯型、羧基型、环氧型、双键型4个大类^[2-5]。羧基型ACM在硫化过程中避免了产生氯离子而腐蚀磨具的缺点,用量逐步扩大,特别是汽车油管、排气管等构件大规模使用羧基型ACM^[6-8]。

国内对活性氯型ACM的分析非常深入,其中史新妍团队对国内外活性氯型、乙烯ACM的生胶结构和胶料性能进行了全面分析^[9-13],其他研究者也对多种ACM进行了对比^[14-15]。可能是因为活性氯型ACM面世时间较长,所以对其性能的研究报道较多,而对近年来大规模应用的羧基型ACM性能的研究报道较少。本研究对比分析进口的牌号为PA526和PA522HF的羧基型ACM以及九江杜威橡胶科技有限公司对应的牌号为2211和4212的羧基

型ACM,以期为用户恰当选择ACM提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM,牌号2211和4212,九江杜威橡胶科技有限公司产品;牌号PA526和PA522HF,进口产品。炭黑N550,美国卡博特公司产品。防焦剂十八烷基胺、防老剂445、增塑剂RS735、分散剂FG200、内脱模剂WB212、1号硫化剂和促进剂DOTG,青岛南川国际贸易有限公司提供。

1.2 主要设备和仪器

XK-230型开炼机和XL-D型平板硫化机,绍兴精诚橡塑机械有限公司产品;SY-6212-A型密炼机,东莞市世研精密仪器有限公司产品;MV2-2000型门尼粘度仪和MDR-2000E型无转子硫化仪,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;OMNISEC REVEAL型凝胶渗透色谱(GPC)仪,英国马尔文公司产品;LX-A型邵氏硬度计,北京时代山峰科技有限公司产品;AI-7000S型拉力试验

基金项目: 四川文理学院科研启动基金资助项目(羧基型丙烯酸酯橡胶的硫化特性及改性研究)

作者简介: 杨兴兵(1983—),男,重庆人,四川文理学院高级工程师,硕士,主要从事高分子材料的研发工作。

E-mail: yxb19830528@163.com

引用本文: 杨兴兵,王彦波,蒋磊,等.4种羧基型丙烯酸酯橡胶的性能对比[J].橡胶工业,2022,69(3):208-212.

Citation: YANG Xingbing, WANG Yanbo, JIANG Lei, et al. Comparison of properties of four carboxyl ACM[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 208-212.

机、GT-7017-ELU型老化箱、GT-7040-L型耐油槽和GT-7061-ND1型低温脆性仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.3 基本配方

ACM 100, 炭黑N550 60, 十八烷基胺 0.5, 防老剂445 2, 增塑剂RS735 3, 分散剂FG200 1, 内脱模剂WB212 2, 1号硫化剂 0.6, 促进剂DOTG 2。

1.4 试样制备

将生胶及除防老剂外的小料加入密炼机中混炼2 min,再加入炭黑和防老剂,分散均匀后加入硫化体系,混炼10 min出料,再用开炼机薄通5次后下片,得到混炼胶片。

胶料在硫化机上分两段硫化。

1.5 性能测试

(1)凝胶含量:按照SH/T 1050—2014《合成生橡胶凝胶含量的测定》进行测试。

(2)相对分子质量及其分布:取0.05 g样品用10 mL丙酮溶解,用40 mL四氢呋喃稀释后采用凝胶渗透色谱仪进行测试。

(3)其余性能:均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

4种羧基型ACM生胶的理化性质如表1所示。

表1 4种羧基型ACM生胶的理化性质				
Tab.1 Physical and chemical properties of four carboxyl ACM raw rubber				
项 目	牌 号			
	2211	PA526	4212	PA522HF
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	44	28	37	32
挥发分质量分数/%	0.13	0.27	0.26	0.20
灰分质量分数/%	0.02	0.11	0.02	0.15
凝胶质量分数/%	3.02	2.20	3.02	1.81

从表1可以看出,ACM 2211和4212生胶的门尼粘度、凝胶含量均高于相应的ACM PA526和PA522HF,这主要是由ACM的单体组分比例和相对分子质量不同造成的^[11]。ACM 2211和4212生胶的挥发分和灰分含量总体低于相应的ACM PA526和PA522HF生胶,主要是因为生产中ACM 2211和4212洗胶、烘胶更彻底。

2.2 相对分子质量及其分布

为了判断ACM生胶是否因相对分子质量过大导致门尼粘度偏高,检测了生胶的相对分子质量及其分布,4种羧基型ACM的相对分子质量参数如表2所示,GPC谱如图1和2所示。

表2 4种羧基型ACM的相对分子质量参数				
Tab.2 Molecular weight parameters of four carboxyl ACM				
项 目	牌 号			
	2211	PA526	4212	PA522HF
数均相对分子质量	169 890	474 690	311 150	178 950
重均相对分子质量	2 001 900	2 205 700	3 091 200	1 664 800
相对分子质量分布指数	11.78	4.65	9.94	9.30

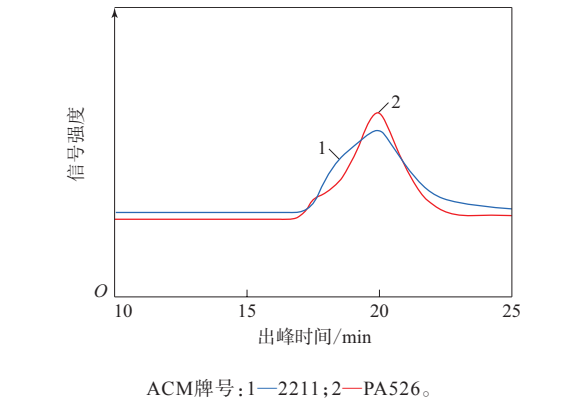


图1 羧基型ACM 2211和PA526的GPC谱
Fig.1 GPC spectra of carboxyl ACM 2211 and PA526

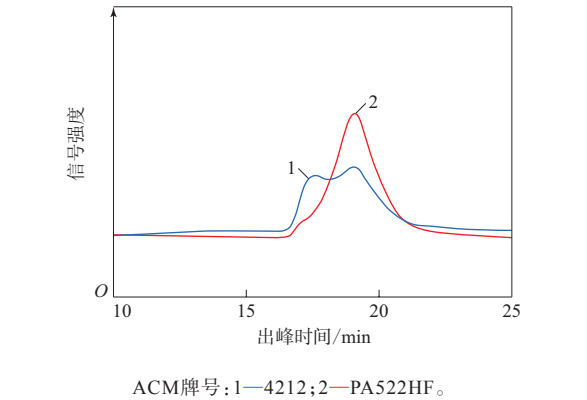


图2 羧基型ACM 4212和PA522HF的GPC谱
Fig.2 GPC spectra of carboxyl ACM 4212 and PA522HF

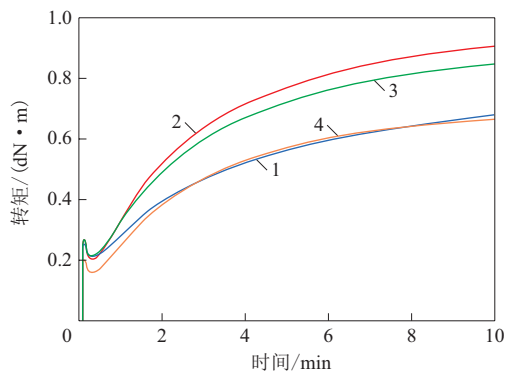
从表2以及图1和2可以看出:与ACM 2211相比,ACM PA526的相对分子质量更大,相对分子质量分布更窄;ACM PA522HF的相对分子质量小于ACM 4212,两者相对分子质量分布相近。

从图1和2可以看出:ACM PA526和PA522HF

的相对分子质量分布非常集中,呈尖峰状态;ACM 2211和4212的相对分子质量分布呈馒头峰形状,分布较宽。4种牌号产品的相对分子质量及其分布不同,决定其性能存在差异^[11]。

2.3 硫化特性

4种羧基型ACM胶料的硫化曲线如图3所示(180 ℃)。



ACM牌号: 1—2211; 2—PA526; 3—4212; 4—PA522HF。

图3 4种羧基型ACM胶料的硫化曲线
Fig. 3 Vulcanization curves of four carboxyl ACM compounds

从图3可以看出:ACM PA526胶料的硫化速度最快,ACM 2211胶料次之;ACM 4212和PA522HF胶料的硫化速度较慢,硫化程度也较低。4种ACM胶料的 t_{10} 均小于1 min,焦烧时间短。

2.4 物理性能

4种羧基型ACM硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 4种羧基型ACM硫化胶的物理性能
Tab. 3 Physical properties of four carboxyl ACM Vulcanizates

项 目	牌 号			
	2211	PA526	4212	PA522HF
邵尔A型硬度/度	66	63	62	66
拉伸强度/MPa	10.00	9.49	9.72	7.82
拉断伸长率/%	195	224	176	134

注:一段硫化条件为180 ℃×10 min,二段硫化条件为175 ℃×4 h。

从表3可以看出:4种羧基型ACM硫化胶的邵尔A型硬度差别不大,其中门尼粘度最小的ACM PA526硫化胶的硬度较小,而ACM PA522HF的门尼粘度虽然较小,但其硫化胶的硬度最大和拉伸强度最小,这可能是其相对分子质量过小导致的;ACM PA526硫化胶的拉断伸长率最大,ACM 2211

硫化胶次之,ACM PA522HF硫化胶最小;ACM 2211,4212和PA526硫化胶的拉伸强度较大,这可能是其相对分子质量较大的原因^[9]。

2.5 耐热空气老化性能

热空气老化研究多选择100 ℃×72 h和150 ℃×72 h等条件^[6,9-10,15],但是目前各制品生产企业已经提高了检测要求,因此本研究选择175 ℃×72 h和190 ℃×72 h两个条件进行热空气老化试验。4种羧基型ACM硫化胶的耐热空气老化性能如表4所示。

表4 4种羧基型ACM硫化胶的耐热空气老化性能
Tab. 4 Hot air aging resistances of four carboxyl ACM vulcanizates

项 目	牌 号			
	2211	PA526	4212	PA522HF
175 ℃×72 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	64	62	58	65
拉伸强度/MPa	8.43	7.97	6.35	7.41
拉断伸长率/%	205	229	171	150
190 ℃×72 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	66	65	65	65
拉伸强度/MPa	7.51	5.84	5.51	6.17
拉断伸长率/%	202	227	157	171

注:同表3。

从表4可以看出:在175 ℃×72 h条件下,ACM PA526,2211和PA522HF硫化胶的耐热空气老化性能表现良好,老化后拉伸强度和拉断伸长率变化不大。

从表4还可以看出,在190 ℃×72 h条件下,ACM PA526,2211和PA522HF硫化胶同样表现出耐热空气老化性能较好。

2.6 其他性能

4种羧基型ACM硫化胶的耐油性能、压缩永久变形和低脆性温度如表5所示。

从表5可以看出:4种ACM硫化胶经1[#]油浸泡后物理性能变化均不大;经3[#]油浸泡后则有较大变化,硬度下降约10度,其中ACM PA526和2211硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率变化较小。

从表5还可以看出:ACM 4212和PA522HF硫化胶的抗压缩永久变形性能较为优异;ACM PA526和4212硫化胶的耐低温性能较好,而拉伸强度和拉断伸长率较大的ACM 2211硫化胶的脆性温度只有一26 ℃,耐低温性能较差。

总体而言,4种ACM各有特点,不同配方的

表5 4种羧基型ACM硫化胶的耐油性、压缩永久变形和脆性温度

Tab. 5 Oil resistances, compression sets and brittleness temperatures of four carboxyl ACM Vulcanizates

项 目	牌 号			
	2211	PA526	4212	PA522HF
1 [#] 油浸泡150 ℃×72 h后				
邵尔A型硬度/度	62	63	60	63
拉伸强度/MPa	9. 82	9. 46	9. 71	8. 93
拉伸伸长率/%	205	229	166	173
3 [#] 油浸泡150 ℃×72 h后				
邵尔A型硬度/度	52	51	51	48
拉伸强度/MPa	8. 72	9. 29	8. 14	6. 62
拉伸伸长率/%	210	248	145	131
压缩永久变形(190 ℃×72 h)/%				
	49. 80	50. 30	40. 90	42. 06
脆性温度/℃				
	-26	-32	-31	-29

注:同表3。

ACM胶料性能差异也较大。据实际生产应用反馈,ACM PA526和PA522HF胶料具有较好的流动性,非常适合挤出工艺。

3 结 论

- (1) ACM 2211和4212生胶的门尼粘度和凝胶含量均高于ACM PA526和PA522HF生胶,ACM 2211和4212生胶的灰分和挥发分含量较低。
- (2) ACM PA526和4212的相对分子质量较大,ACM PA522HF的相对分子质量最小,ACM 2211和4212的相对分子质量分布较大。
- (3) ACM PA526胶料的硫化速度较快,ACM 2211胶料次之,ACM 4212和PA522HF胶料的硫化速度慢,硫化程度也较低。4种ACM胶料的 t_{10} 均小于1 min,焦烧时间短。
- (4) ACM PA526,2211和PA522HF硫化胶的耐热空气老化性能较好,特别是ACM 2211硫化胶在190 ℃×72 h热空气老化后拉伸强度仍较大。
- (5) ACM PA522HF和4212硫化胶的抗压永久变形性能较好,ACM A526和2211硫化胶的耐油性较好,但ACM 2211硫化胶的耐低温性能较差。

参考文献:

[1] 郑爱隔.丙烯酸酯橡胶结构与性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2016.

[2] 邢江涛,徐文峥,王晶禹,等.丙烯酸酯橡胶对CL-20的包覆降感及改性[J].火炸药学报,2017,40(1):34-39.

XING J T, XU W Z, WANG J Y, et al.Sensitivity reduction and modification of CL-20 coated with ACM[J].Chinese Journal of Explosives & Propellants,2017,40(1):34-39.

[3] 苏芮.羧酸型丙烯酸酯橡胶耐油密封圈研究[D].青岛:青岛科技大学,2021.

[4] 任秀艳.丙烯酸酯橡胶合成及应用[D].长春:长春理工大学,2012.

[5] 张利朋,李克友.丙烯酸酯橡胶综述[J].四川化工,2015,18(6):32-34.

ZHANG L P, LI K Y.Review of acrylic ester rubber[J].Sichuan Chemical Industry,2015,18(6):32-34.

[6] 傅家森,胡涛,阎浩,等.丙烯酸酯橡胶/液体氟橡胶并用胶性能的研究[J].橡胶工业,2020,67(2):114-118.

FU J S, HU T, YAN H, et al. Study on properties of ACM/liquid fluororubber blends[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(2):114-118.

[7] 王惊,李红强,赖学军,等.含羧基丙烯酸酯橡胶的合成与表征[J].合成材料老化与应用,2017,46(6):5-7,37.

WANG J, LI H Q, LAI X J, et al. Synthesis and characterization of carboxyl-containing acrylate rubber[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2017,46(6):5-7,37.

[8] 王惊.羧基型丙烯酸酯橡胶的合成与改性[D].广州:华南理工大学,2019.

[9] 郑爱隔,刘洁,史新妍.4种丙烯酸酯橡胶结构和性能的对比[J].橡胶工业,2016,63(3):160-164.

ZHENG A G, LIU J, SHI X Y. Comparison of structure and properties of four types of acrylic rubber[J]. China Rubber Industry, 2016,63(3):160-164.

[10] 李诚亮,郑爱隔,史新妍.丙烯酸酯橡胶AR71的结构与性能研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2016,37(6):670-674,679.

LI C L,ZHENG A G,SHI X Y. Structure and properties of acrylate rubber AR71[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition),2016,37(6):670-674,679.

[11] 郑爱隔,杨洋,史新妍. AR71与2种国产丙烯酸酯橡胶的对比研究[J].特种橡胶制品,2016,37(2):1-4.

ZHENG A G, YANG Y, SHI X Y. Comparison of AR71 and two domestic acrylate rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2016,37(2):1-4.

[12] 季行行,李诚亮,史新妍. 丙烯酸酯橡胶/聚乳酸阻尼材料的性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2018,39(4):86-90.

JI X X, LI C L, SHI X Y. Properties of acrylic rubber/polylactic acid damping materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition),2018,39(4):86-90.

[13] 季行行,吕阳,史新妍. 木质素改性丙烯酸酯橡胶/聚乳酸共混体系的性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2019,40(2):82-87.

JI X X, LYU Y, SHI X Y. Properties of lignin-modified acrylate rubber/polylactic acid blends[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition),2019,40(2):

82-87.

New Chemical Materials, 2006, 34(11): 76-78.

[14] 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.

[15] 朱宝莉. 低温耐油丙烯酸酯橡胶性能评价及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

ZENG F. Comparison for 4 kinds of acrylic rubber's properties[J].

收稿日期: 2021-09-10

Comparison of Properties of Four Carboxyl ACM

YANG Xingbing¹, WANG Yanbo², JIANG Lei¹, HUANG Xiang¹

(1. Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China; 2. Jiujiang Dowell Rubber Technology Co., Ltd, Jiujiang 332700, China)

Abstract: The properties of four carboxyl acrylate rubber (ACM) were studied and compared. Two of those were domestic grades, 2211 and 4212, and the other two were the corresponding grades of imported products, PA526 and PA522HF. The results showed that the molecular weights of ACM PA526 and 4212 were larger, and that of ACM PA522HF was the smallest. The vulcanization speeds of ACM PA526 and 2211 compounds were faster. The hot air aging resistances of ACM PA526, 2211 and PA522HF vulcanizates were better, and the tensile strength of ACM 2211 vulcanizate was the largest after hot air aging at 190 °C for 72 h. The compression sets of ACM 4212 and PA522HF vulcanizates were smaller, the oil resistances of ACM PA526 and 2211 vulcanizates were better, but the low temperature resistance of ACM 2211 vulcanizate was poor.

Key words: carboxyl ACM; vulcanization characteristics; hot air aging resistance; compression set; oil resistance; low temperature resistance

埃克森美孚在中国投资建设

石化综合体项目

总部位于美国得克萨斯州爱文市的埃克森美孚公司(以下简称埃克森美孚)于近期宣布,公司已作出最终投资决策,全面推进位于广东惠州大亚湾石油化学工业区的投资数十亿美元的化工综合体项目。该设施将有助于满足中国市场对高性能化工产品增长的需求。

这一化工综合体将生产应用于包装、汽车、农业以及卫生和个人护理消费品的高性能聚合物。作为埃克森美孚推进气候解决方案持续投入的一部分,该生产基地将采用行业领先的技术来提高能源效率。

埃克森美孚全球副总裁兼化工公司总裁莫佳琳(Karen McKee)表示,中国对高性能聚合物的需求将继续增长,而公司已经做好准备以帮助其满足这一不断增长的需要。埃克森美孚公司致力于在大亚湾建立一个富有竞争力的增长平台,因此对项目的推进充满期待。

该项目契合我国国家石化产业发展方向,包

括自给自足减少进口依赖、多样化的原料来源以及更具竞争力的技术升级。项目施工建设高峰期,将创造超过20 000个工作机会,项目正式运营后,将创造大约700个全职直接工作岗位和4 000个间接工作机会。

目前这一绿色项目的施工作业正在进行中,项目装备包括灵活性进料蒸汽裂解联合装置、3条高性能聚乙烯生产线和2条差异化的聚丙烯生产线。蒸汽裂解联合装置的额定乙烯年产能可为160万t。

埃克森美孚将近期资本优先投资于优势资产,即具有最高潜在价值和股东回报率的富有吸引力的资产中,这些资产包括到2027年高价值和高性能产品可增长60%的化工项目。除中国的化工综合体项目外,埃克森美孚和沙特基础工业公司(SABIC)位于美国得克萨斯州San Patricio县的合资企业(Gulf Coast Growth Ventures)已在投产准备中。

埃克森美孚已在中国运营1个多世纪,目前在中国的业务包括下游的化工和液化天然气领域。

(冯 涛)