

新产品 新技术

丙烯酸酯橡胶加工配合助剂

吕咏梅

(中石化南京化学工业公司化工厂, 江苏 南京 210038)

摘要: 随着我国汽车工业快速发展, 对丙烯酸酯需求日益增加, 本文综述了丙烯酸酯橡胶加工和配合助剂的应用, 介绍了硫化剂、补强剂、防老剂、增塑剂、润滑剂、防焦剂、金属氧化物等对丙烯酸酯橡胶加工及其硫化胶性能的影响。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 加工助剂; 应用

1 背景资料

丙烯酸酯橡胶简称 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, 加上主要用于汽车工业而被誉为“高性能汽车胶”。

ACM 制品用于生产数十种汽车配件, 其中应用最多的是各种高温耐油密封件, 根据国家统计局公布的数据, 2004 年汽车产量为 515 万辆, 预计 2005 年汽车产量将达到 550 万辆, 汽车保有量将达到 2600 万辆。目前国内主要轿车、客车和载重货车平均每辆车消费 ACM 约为 0.8kg 左右, 按国家汽车工业发展速度预测, 2005 年汽车生产需要 ACM 将分别达到 0.5 万 t, 社会维修量需要消耗 ACM 将达到 0.75 万 t; 因此预计我国 2005 年国内汽车工业对 ACM 的需求将达到 1.25 万 t, 尚不包括国内用于出口的密封件制品对 ACM 的消耗, 随着我国汽车工业的迅猛发展, 未来 3~5 年内将是我国 ACM 需求的高峰期, 展现出良好发展前景, ACM 将成为国内倍受关注和积极发展的高新材料之一。

目前, 国内有数家企业生产 ACM, 但是远远不能满足国内市场需求, 主要依赖进口满足国内需求, 更值得注意的是由于 ACM 配合和加工的特殊性, 不同厂家生产的 ACM 具有不同的配合和加工要求, 而国内 ACM 制品生产企业对加工和配合研究重视不够, 影响了我国 ACM 的推广应用, 因此加快对 ACM 配合加工中助剂应用问

题显得比 ACM 合成与生产更为重要和迫切。

2 配合加工助剂

2.1 硫化剂

ACM 的硫化剂要根据引入聚合物的官能团来确定, ACM 的共聚单体可分为主单体、低温耐油单体和硫化点单体等三类单体。主单体, 常用的主单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯等; 低温耐油单体, 主要有丙烯酸烷氧醚酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸聚乙二醇甲氧基酯、顺丁烯二酸二甲氧基乙酯等; 硫化点单体, 为了使 ACM 方便硫化处理, 其中目前工业化应用的主要有含氯型的氯乙酸乙烯酯、环氧型甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油酯、双键型的 3-甲基-2-丁烯酯、亚乙基降冰片烯; 羧酸型的顺丁烯二酸单酯或衣糠酸单酯等。ACM 典型的硫化点及硫化剂配合见下表。

表 ACM 的典型硫化点及硫化剂配合

硫化点	硫点单体	硫化剂
氯	2-氯乙基乙烯基醚	皂/ 硫黄
活性氯	氯乙酸乙烯酯	多胺、有机酸、铵盐
	氯代乙酸环醇酯	三嗪/ 二硫代氨基甲酸盐
环氧基团	烯丙基缩水甘油醚	有机酸铵盐、二硫代氨基甲酸盐
		咪唑/ 酸酐、异氰脲酸/ 季铵盐
双键	亚乙基降冰片烯	硫黄/ 促进剂、过氧化物
羧基	顺丁烯二酸单酯	聚胺/ 碱类促进剂、季铵盐

目前市场上销售的 ACM 产品主要是活性氯型产品, 活性氯型 ACM 最常用的硫化剂组成的硫化体系有:

1. 皂/硫黄并用硫化体系,该体系工艺特点是工艺性能好、硫化速度较快,胶料的贮存稳定性好,但是胶料的热老化性稍差,压缩永久变形较大,常用的皂有硬脂酸钠、硬脂酸钾和油酸钠;

2. N, N'-二(亚肉桂基-1, 6-己二胺)硫化体系,采用该体系硫化胶的热老化性能好,压缩永久变形小,但是工艺性能稍差,有时会出现粘模现象,混炼胶贮存期较短,硫化程度不高,一般需要二次硫化;

3. TCY(1, 3, 5-三巯基-2, 4, 6-均三嗪)硫化体系,该体系硫化速度快,可以取消二段硫化,硫化胶热老化性好,压缩永久变形小,工艺性能一般,但是对模具腐蚀性较大,混炼胶的贮存时间短,易焦烧。

环氧型 ACM 常采用多胺、有机羧酸铵盐、二硫代甲酸盐、季铵盐/脲硫化剂;为了提高反应速率,改善反应选择性,可采用适当的促进剂,如各种路易氏碱或酸等都是有效的。采取多胺或二胺基甲酸盐类硫化体系,胶料的焦烧时间短;而有机羧酸铵类体系,虽然焦烧性能得到改善,但是硫化速度较慢,而采用邻苯二甲酸酐/咪唑、胍/硫黄的硫化体系硫化环氧型 ACM,可以有效克服这些缺点。有文献报道采用季铵盐/脲,硫化速度快、硫化胶性能好。

羧酸型 ACM 可以采用异氰脲酸/三甲基十八烷基溴化铵、三聚硫氰酸/二丁基二硫代氨基甲酸锌或季铵盐/环氧化物为硫化体系;而双键型的硫化剂和硫化体系的选择可以采用通用型二烯烃类橡胶的硫化体系。

近年来关于 ACM 共混胶的硫化剂进行大量研究,如 N, N'-二(亚肉桂基-1, 6-己二胺)可用于 ACM/氟橡胶并用配方;TCY 硫化体系可用于 ACM/丁腈橡胶并用配方;ACM/氯醚橡胶并用的胶料可以采用硫化促进剂 NA-22 硫化等。

2.2 填充补强剂

ACM 是非结晶性橡胶,纯生胶的机械强度仅有 2MPa 左右,必须添加补强剂补强才可以使用,试验证明,ACM 胶料采用高耐磨炭黑、快压出炭黑、半补强炭黑和喷雾炭黑较好,一般随着炭黑粒子变细,补强性能提高,但是压缩变形也变大。ACM 不宜使用酸性补强填充剂,如槽法炭黑和气相法白炭黑等。

经过试验和应用表明,高耐磨炭黑是 ACM 最理想的填充补强剂。主要由于高耐磨炭黑属于硬质炭黑,粒子细,比表面积大,结构性好,与橡胶分子链间的相互作用强,补强性能高;填充后硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度明显提高;对于同一种高耐磨炭黑、填充量不同时,性能变化也十分明显,定伸应力、拉伸强度、撕裂强度随填充量的增加而增大,永久变形变小,根据试验表明,当填充量为 20 份时,定伸应力、拉伸强度、撕裂强度都偏低,而填充量达到 80 份时,虽然有较高的定伸应力和撕裂强度,但是扯断伸长率明显下降,硬度增加太大,最佳的填充量在 40~60 份之间,有较好的力学性能,此外胶料随着炭黑量增加,硫化速度也明显提高。

油封用胶料一般是浅色的,所以填充补强剂可用中性或偏碱性的沉淀法白炭黑、沉淀硅酸钙、硅藻土、滑石粉等白色填料,其他产品只起到惰性填料的作用,仅白炭黑具有较强的补强作用。但是白炭黑的 pH 值会严重影响硫化速度,所以选择白色填料时应小心从事,白炭黑的 pH 值越高,则硫化速度越快,从而导致交联密度增大;在使用高 pH 值范围的白炭黑时必须注意混炼时的生热状况,当胶料温度超过 150℃时,胶料粘度有急速升高危险,致使白炭黑与 ACM 在成型后不易牢固结合在一起,因而补强效果不好。为了解决这个问题,通常加入硅烷偶联剂,对提高界面结合度十分有效,可以使用的有胺类、乙烯类、环氧类硅烷偶联剂,在实际操作中常用硅烷偶联剂 KH-550 和 Si60,用量一般为 0.5~3.0 份,随着硅烷偶联剂用量增大,胶料的强度和硬度增大,扯断伸长率和回弹性降低。

为了增加胶料的耐磨性,可以加入石墨粉、二硫化钼、碳纤维等润滑性填料。其中碳纤维用量为 5~10 份时还可以起到提高胶料拉伸强度和耐热老化的作用,但是应用成本比较高;石墨用量为 5~30 份,用量过大将影响胶料与骨架材料的粘合性;二硫化钼用量为 1~5 份,用量较大的时候对硫化同样会产生不良影响。

2.3 防老剂

ACM 本身具有良好的耐热老化性能,在常规下使用不需要添加防老剂。但是考虑到 ACM 主要制品需要长期在高温和油中使用,一般

ACM 密封制品工作环境温度较高,一般在 150~170℃,因此需要添加一定量的防老剂,应基于在高温条件下不挥发、油环境中不被抽出的要求选择防老剂品种。

目前国外主要采用的是美国尤尼罗伊尔公司的防老剂 Naugard 445 和日本 Ouchi Shinko 公司的防老剂 Nocrac[®] 630F,目前国内市场销售的主要是防老剂 Naugard 445;该品种是二苯胺类橡胶防老剂,保护橡胶免受热和氧的破坏。主要特点是低挥发性,在高温下也可提供极佳的保护;添加量很少时也很有效;不会产生气泡;对硫化影响很少或不影响硫化;是丙烯酸酯橡胶中最好的耐热抗氧剂。

由于进口产品有时购买困难,国内加工企业选用喹啉类防老剂 RD、二苯胺类防老剂 BLE 或者高效对苯二胺类防老剂 4010NA 和 4020,但是由于 ACM 对防老剂性能要求并不高,主要要求在高温下不挥发、油环境下不抽出,因此选择普通型防老剂的时候没有选择价格较高的高效对苯二胺类防老剂 4020,一般防老剂丁、RD 和 BLE 亦可以使用,但是这几个品种在 150℃条件下具有良好的防老化性能,当温度达到 175℃时候,它们的老化性能明显下降,使 ACM 耐高温性能不能得到充分发挥。值得关注的是,我国遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂开发的 ACM 高温条件下专用的橡胶防老剂 TK-100,由苯胺化合物等为原料经过多元复合而成,经过大量使用证明防老剂 TK-100 对活性氯型 ACM 具有优异的耐高温老化性能,特别适合在温度高于 150℃的条件下使用;适应于活性氯型 ACM 所常用的不同硫化体系;TK-100 的防老化性能随用量增加而增强,在一般条件下用量在 3~6 份为宜,存在着比其他防老剂用量大等缺点。

2.4 增塑剂

使用增塑剂不仅可以改善 ACM 耐低温性能,而且还可以改善耐油性和胶料的流动性能,选择增塑剂,要着重考虑增塑剂在试验油中的抽出性、在热空气中的挥发性及粘度降低的影响。因此一般不适宜选择低相对分子量的挥发性增塑剂,它在高温下会被分解挥发而且会被热油从胶料中抽出,既容易在高温硫化下起泡,也会使制品在高温油中工作时失效。一般 ACM 添加 5~10

份聚酯类增塑剂,分析所用增塑剂效果的方法是,通过胶料在高温热老化后的重量变化来评价高温下的挥发性;以胶料浸油后的体积变化来确定其被油抽出情况。

2.5 润滑剂

ACM 在采用开放式炼胶机加工时,容易产生大量的热,即使通过冷却水冷却,仍然粘辊较严重,给操作带来极大不便,因此需要添加一定数量的润滑剂来改善加工性能,皂/硫黄硫化体系中的皂具有一定的外润滑剂作用,硬脂酸对胶料具有润滑作用,但是用量超过 1.5 份时,会对胶料产生延迟硫化的作用。实验证明添加一定量的白矿物油、聚乙二醇、甲基硅油等中性润滑剂,都能明显改善胶料的粘辊性,并降低了胶料的粘度,提高流动性,而且对 ACM 胶料的耐寒性也有良好的作用;尤其是甲基硅油效果更为明显,但是含白矿物油和甲基硅油的硫化胶胶料,容易被油类物质抽出,并且使用甲基硅油作为润滑剂,其成本也会增大,相比之下,聚乙二醇从性价比上比较合理。

许多资料报道,单硬脂酸山梨糖醇酐酯作为中性润滑剂,对硫化没有延迟影响,可以改善胶料粘辊性和降低粘度;硬脂酰胺类可以改善脱模性;缩水甘油型环氧树脂不仅对 ACM 有增塑作用,而且可以降低胶料粘度,改善压缩变形而不影响耐低温和耐油性;少量的低分子量聚乙烯(1~3 份)可以提高胶料压出速度和制品表面光滑性,改善模腔中的胶料流动性;在选择润滑剂时候要注意不致影响胶料的自粘性和与金属粘合性,对金属骨架油封胶料至关重要。

2.6 防焦剂

ACM 与其他胶相比易产生焦烧现象,最常用的防焦剂是 N-环己基硫代钛酰亚胺(防焦剂 CTP);日本东亚油漆公司推出的防焦剂磺酰亚胺的衍生物对含氯型和环氧型 ACM 均有好的防焦作用;在 ACM 胶料中添加 0.5~1 份 N-间苯撑双马来酰亚胺在加工温度(120℃)下有防焦作用,而在硫化温度下(140℃以上)又具有活化硫化作用,起到硫化调节剂的作用。

2.7 金属氧化物

含氯硫化活性单体的 ACM 中活性氯原子与 TCY 在硫化或热老化反应中易于脱氯而产生氯化氢,氯化氢对硫化反应有抑阻作用,促进聚合物

降解并对金属产生较强的腐蚀作用。因此加入一定量的金属氧化物在硫化体系中,一方面可以中和硫化过程中产生的 HCl,抑制逆反应进行,促进硫化反应,也可以提高硫化胶的耐热性;另一方面通过吸收 HCl,可以减轻或者消除由于 HCl 的析出而对金属模具产生的腐蚀,因此金属氧化物成为影响胶料硫化程度和胶料性能的重要添加剂。

对 CaO、ZnO、MgO、PbO 等几种常用的金属氧化物对硫化性能的影响进行比较发现,胶料中添加了金属氧化物后,普遍提高了硫化速度和硫化胶的硬度,但是定伸拉力、拉伸强度和撕裂强度的变化则随着金属氧化物种类和用量的不同而异。其中 ZnO 和 MgO 对提高拉伸和撕裂强度的效果较为明显,优于 CaO 和 PbO,但是定伸应力不如 CaO。扯断伸长率以 MgO 较高和较平稳,对于压缩永久变形而言,4 种金属氧化物加入均有明显好处。另外添加金属氧化物对 ACM 胶料的耐热空气稳定性是有帮助的。金属氧化物在交联中所起的作用可以从 TCY 交联 ACM 的反应机理上得到解释,因为 TCY 交联 ACM 的反应一般认为是亲核取代反应,金属氧化物的加入,促进了阴离子的形成速度,为亲核取代反应创造了有利条件,提高了硫化胶的交联度。

2.8 其他

在硫化过程中添加三乙醇胺、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等硫化活化剂,可以克服白炭黑对硫化的不利影响,缩短胶料焦烧时间,提高拉伸强度和定伸应力等。

近年来,许多新型配合剂也不断在 ACM 胶料中应用,如加工助剂 FL(德国 KETTLITZ 公司产品)、橡胶内脱模剂模得丽 955P 和分散剂 Z-78(北京橡胶工业研究设计院产品)的应用对 ACM 胶料混炼功率消耗的降低、流动性的提高、压缩永久变形性的改善和含胶率的减小都十分有利。

3 结束语

随着我国汽车工业的发展,对 ACM 的数量、品种和性能都提出了更高的要求,尽管目前国内 ACM 的生产厂家较少、能力较小,但是经过多年的研究开发,积累了一定的应用经验,今后国内在完善 ACM 合成技术的同时,要加快 ACM 应用技术和助剂配合等方面研究,生产出更多更好的

ACM 制品满足国内市场需求。

参考文献:略

成都黑力臣公司推出 820 系列再生橡胶再生剂

日前,针对再生橡胶的特点和橡胶制品生产中的要求,成都黑力臣化学有限公司推出了 820 系列再生橡胶功能再生剂。该系列产品可用于通用橡胶的再生橡胶,也可用于丁腈橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶的再生橡胶,而且售价低,不增大再生橡胶的生产成本。

其中,820 强力王再生剂可提高再生橡胶的拉伸强度,效果非常明显,一般用量为 3~6 份,制品的光亮度好。820 增硬再生剂的塑性好,再生橡胶制品硫化后的硬度高,定伸应力高,可用于 V 带、力车胎外胎、高硬度胶管及某些鞋底板材等硬度较高制品的生产,并能减少炭黑用量,用量一般为 4 份左右。820 增粘剂可显著提高再生橡胶粘性,改善制品的工艺,分散好,可少用或不用增粘树脂,不会像松香一样促进老化,可大量使用。820 变色抑制剂可抑制煤焦油导致的变色及表面喷出。

徐戎生

辊温自动控制省力省心

双星轮胎总公司子午线轮胎二厂压延车间炼胶工序实现了炼胶机辊温自动控制,解决了温度不稳定这一影响胶料质量的关键因素。

在国内,开炼机炼胶主要依靠人工测量胶料温度,通过手动调节水阀来控制炼胶温度,由于这种方法新员工很难掌握,不停的测量胶温也给生产带来不便,很难保证炼胶质量的稳定性,影响到胶料半成品质量。为此,该厂设备技术人员对压延、挤出开炼机进行了大胆创新改造,使开炼机自动控温取得了阶段性突破。这一创新实施后,不仅大大降低了开炼工的劳动强度,提高了工艺执行水平,而且将原来的胶料温度波动由原来的最低 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 缩小为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,为双星子午线轮胎炼胶质量上台阶奠定了基础。

张艾丽 石发江