

二段硫化对聚丙烯酸酯橡胶 结构与性能的影响

吴 驰 陈朝晖 罗东山 王迪珍

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 用 X 射线能量分散谱仪研究了活性氯型聚丙烯酸酯橡胶 (ACM) 在二段硫化过程中氯元素和硫元素质量分数的变化及二段硫化条件对 ACM 的物理性能、耐热老化性、耐热油老化性、压缩永久变形性的影响。结果表明: 二段硫化过程中, 橡胶中氯质量分数不断减小, 硫质量分数先升后降, 交联键中的多硫键转变为双硫键、单硫键或碳-碳键, 交联结构趋于稳定; 二段硫化可改善体系的耐热性、耐热油性及耐压缩永久变形性。

关键词 聚丙烯酸酯橡胶, 二段硫化, 耐热性, 耐油性, 压缩永久变形

对于含活性氯的聚丙烯酸酯橡胶 (ACM), 目前常使用羧酸钾 (或钠) 盐 (皂) 和硫黄并用作交联剂。皂/硫黄在交联过程中在含氯单体与丙烯酸酯之间, 通过脱氯化钾或氯化钠与脂肪酸生成多硫键或在碱性条件下与含氯单体生成羟基而缩聚, 形成醚键交联。皂/硫黄交联体系进行二段硫化后, 可改善活性氯型 ACM 的耐热性和耐压缩永久变形性^[1]。本实验研究了二段硫化过程中交联键结构的变化, 以及不同时间和温度条件下的二段硫化对 ACM 的物理性能、耐热氧化性能、耐 ASTM 1[#] 和 ASTM 3[#] 热油性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

ACM, 牌号为 Akron A R-801, 日本东亚油漆公司产品, 硫化活性单体为活性氯型; 主要配合剂硬脂酸钾、硬脂酸钠、硫黄和快压出炉法炭黑均为橡胶工业一般原材料。

1.2 设备与工艺

在 $\Phi 154.2$ mm 开放式炼胶机上混炼,

25 t 平板硫化机上用模具进行一段硫化, 硫化温度 170 $^{\circ}\text{C}$, 硫化时间 10 min。样品从模具中取出后在烘箱中进行二段硫化。

1.3 分析与测试

1.3.1 X 射线能量分散谱仪 (EDS) 分析^[2]

将冷冻击断后的硫化胶样品用乙醇在丙酮抽提器中抽提 3 h 后, 移至真空干燥箱中干燥至质量恒定。用日本日立公司产 HUS-SGB 型真空镀膜机在样品表面喷碳, 再移至日立公司产 S-550 型扫描电子显微镜下作 EDS 分析。

EDS 分析的原理如下: 在扫描电子显微镜中, 具有一定能量的电子束射在样品上, 可激发出各相应元素具特征能量的 X 射线, 以此特征可进行成分分析。图 1 为 EDS 定量分析示意图。横坐标表示特征 X 射线的能量, 可指示出相应的元素, 而根据相应峰的面积计算出的强度, 可用以确定该元素的质量分数。再用计算机对影响特征 X 射线强度的各种已知因素进行校正, 对要定量的元素扣除背景部分 (图 1 中阴影线部分) 再积分图 1 中黑色部分, 所得积分值为该元素的特征 X 射线的强度计量, 表征该元素在样品中的质量分数。

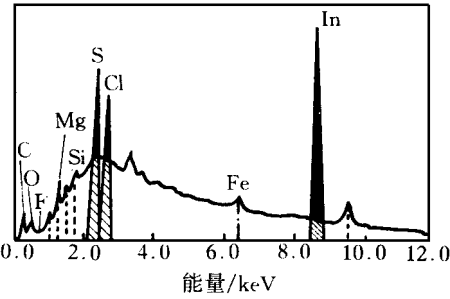


图1 EDS定量分析示意图

1.3.2 测试方法

- (1)耐油性能的测定。按 GB/T 1690—92 进行测定, 温度 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$, 浸泡时间 72 h, 采用 ASTM 1[#]和 ASTM 3[#]油。
- (2)压缩永久变形的测定。恒定变形下

的压缩永久变形按 GB 1683—81 进行测定, 试样圆柱体底面直径 $(10 \pm 0.2)\text{ mm}$, 高 $(10 \pm 0.2)\text{ mm}$, 压缩率 30%, 温度 150°C , 时间 22 h。

(3)热空气老化性能的测定。按 GB 3512—83 进行测定, 温度 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$, 时间 120 h。

(4)拉伸性能的测定。按 GB/T 528—92 进行测定, 用 2[#]裁刀冲切试样。

2 结果与讨论

2.1 二段硫化过程中 ACM 交联结构的变化

采用不同的二段硫化条件处理后, 用 EDS 测得的氯元素与硫元素质量分数变化见表 1。

表1 ACM 硫化胶中硫和氯的质量分数在不同二段硫化条件下的变化

条 件				相对质量分数				条 件				相对质量分数				条 件				相对质量分数			
温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	硫	氯
150	0	8 715	9 112	170	0	8 715	9 112	190	0	8 715	9 112	150	0	8 715	9 112	170	0	8 715	9 112	190	0	8 715	9 112
	0.25	9 908	7 860		0.25	10 939	7 259		0.25	10 875	6 686		0.25	10 875	6 686		0.25	10 875	6 686		0.25	10 875	6 686
	0.5	10 292	6 350		0.5	10 955	6 071		0.5	9 117	5 134		0.5	9 117	5 134		0.5	9 117	5 134		0.5	9 117	5 134
	1	11 536	5 489		1	10 047	5 369		1	8 142	3 982		1	8 142	3 982		1	8 142	3 982		1	8 142	3 982
	2	10 980	4 564		2	9 652	4 283		2	7 078	2 543		2	7 078	2 543		2	7 078	2 543		2	7 078	2 543
	4	11 109	3 972		4	8 080	3 072		4	6 564	1 789		4	6 564	1 789		4	6 564	1 789		4	6 564	1 789
	8	9 813	2 890		8	6 864	2 184		8	6 106	1 255		8	6 106	1 255		8	6 106	1 255		8	6 106	1 255
	12	7 315	2 832																				

注: 一段硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times 10\text{ min}$ 。表中硫、氯元素相对质量分数为 X 射线能谱图中硫、氯的净积分面积, 具体计算方法见实验部分。试样测试前均用乙醇抽提 3 h, 然后真空干燥 4 h 以上。

由表 1 可见, 在所列 3 个温度下, 延长二段硫化时间, 氯质量分数不断减小, 说明氯元素不断从活性单体中释出。初期释放得较快, 后来逐渐减慢。硫质量分数初期增大得较快, 尔后减慢, 再延续则会降至比开始二段硫化时还要低的水平。可能是由于经第一段模具硫化后, 在第二段硫化开始时, 剩余的硫黄参与了反应。最初以多硫键为主, 随着反应时间延长, 交联键中的硫质量分数逐渐减小, 体系硫质量分数亦减小。二段硫化温度越高, 这种变化越快。

2.2 二段硫化条件对 ACM 物理性能及热氧老化性能的影响

不同二段硫化条件的 ACM 硫化胶老化前后的主要物理性能见表 2。由表 2 可见, 二段硫化可使 100%定伸应力和拉伸强度增大。不论是否进行二段硫化, 经 $150^\circ\text{C} \times 120\text{ h}$ 的热空气老化, 各项性能均很接近。

对于未进行二段硫化以及二段硫化条件为 $150^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ 的 ACM, 在 150°C 的热空气中仍存在着多硫键向双硫键、单硫键或碳-碳键的转变, 结构趋于稳定; 对于二段硫化条件

为 170 ℃×4 h 和 190 ℃×4 h 的 ACM,因在硫化过程中已完成上述交联键的转变,已是稳定结构,故再进行热空气老化后,其性能变化不大。无论是否进行二段硫化,在老化的过程中都可以完成上述结构的转变,这种橡胶高温下的耐热性仅次于氟橡胶和硅橡胶,经不同条件的二段硫化,其老化后的性能均处于同一水平。

表 2 二段硫化条件对 ACM 性能的影响

性 能	未二段 硫化	二段硫化(4 h)		
		150 ℃	170 ℃	190 ℃
邵尔 A 型硬度/度	75	76	76	76
100%定伸应力/ MPa	4.8	4.8	5.9	6.3
拉伸强度/MPa	12.2	13.2	13.9	14.2
扯断伸长率/%	260	270	220	200
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	21.0	20.8	18.3	18.3
150 ℃×120 h 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	80	77	78	78
100%定伸应力/ MPa	5.0	5.0	4.9	5.1
拉伸强度/MPa	14.6	14.6	14.6	14.7
扯断伸长率/%	220	230	220	210
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	19.2	19.3	19.1	19.1

ACM 在压缩率为 30% 时,经 150 ℃×22 h 压缩后的永久变形如表 3 所示。由表 3 可见,随着二段硫化温度的升高,压缩永久变形减小。在 190 ℃下延长二段硫化时间,压缩永久变形会进一步减小。高温二段硫化使 ACM 硫化胶结构更趋稳定,经二段硫化后,一方面使体系中以耐热的碳-碳键交联结构

表 3 二段硫化条件对 ACM 压缩永久变形的影响

二段硫化条件	压缩永久变形/%
未二段硫化	57.1
150 ℃×4 h	46.1
170 ℃×4 h	42.5
190 ℃×4 h	35.7
190 ℃×8 h	30.8
190 ℃×12 h	30.3

为主,另一方面较稳定的结构减少了橡胶在压缩状态下的交联,因而有较好的弹性恢复能力,使压缩永久变形减小。

2.3 二段硫化条件对 ACM 耐热油老化性能的影响

不同条件的二段硫化对 ACM 耐热油性的影响见表 4。由表 4 可见,耐热油性的变化与经热空气老化后性能的变化相似。100%定伸应力和拉伸强度虽有所降低,但仍维持在 4 和 12 MPa 以上。

表 4 二段硫化条件对 ACM 耐热油性的影响

性 能	未二段 硫化	二段硫化(4 h)		
		150 ℃	170 ℃	190 ℃
浸 ASTM 1 [#] 油				
邵尔 A 型硬度/度	72	74	72	73
100%定伸应力/ M Pa	4.1	3.9	4.1	4.6
拉伸强度/M Pa	12.2	12.5	13.3	14.0
扯断伸长率/%	250	240	260	240
体积变化率/%	－2.0	－0.6	－1.2	－1.3
浸 ASTM 3 [#] 油				
邵尔 A 型硬度/度	62	62	62	64
100%定伸应力/ M Pa	4.2	4.1	4.5	4.7
拉伸强度/M Pa	12.0	12.1	12.8	13.5
扯断伸长率/%	300	300	270	240
体积变化率/%	+21.1	+21.4	+21.7	+21.6

3 结论

(1)活性氯型 ACM 二段硫化过程中,体系中的氯质量分数不断减小,而硫质量分数经历了由增大到减小的过程。这一变化是由一段硫化后残余的活性氯不断释出,多硫键在高温下断裂,向单硫键或碳-碳键转变所致。

(2)高温二段硫化使交联键结构趋于稳定,使 ACM 的耐热性、耐油性,尤其是耐压压缩永久变形性提高。

参考文献

1 Spelta A L. Designing the structure of acrylic elas-

tomeK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1989, 42 (7): 569

版社, 1989. 497~503

收稿日期 1997-06-24

2 邓 勃, 宁永成, 刘密新. 仪器分析. 北京: 清华大学出

Influence of Post Vulcanization on Structure and Properties of ACM

Wu Chi, Chen Zhaohui, Luo Dongshan and Wang Dizhen
(South China University of Science and Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The proportion variation of Cl and S elements during the post vulcanization of ACM and the influence of the post vulcanization conditions on the physical properties, heat resistance, hot oil resistance and compression set of ACM were analysed on EDS (X-ray Energy Dispersive Spectrometer). The results showed that the proportion of Cl decreased constantly, the proportion of S increased at first and decreased later, the polysulfide bonds converted to disulfide bonds, monosulfide bonds or carbon-carbon bonds, and then the crosslink structure tended to be stable; the heat resistance, hot oil resistance and compression set of ACM compound could be improved by post vulcanization.

Keywords ACM, post vulcanization, heat resistance, oil resistance, compression set

上海制成二苯基硅橡胶

上海树脂厂特种树脂研究所开发的二苯基硅橡胶已通过中试鉴定。

该产品以纯度并不高的国产二苯基二氯硅烷为主要原料,采用暂时性触媒和均相聚合工艺,合成出不同苯基质量分数的高温 and 室温硫化硅橡胶。聚合体均匀透明,苯基质量分数、相对分子质量等可以根据不同需要进行调节。

该产品的工艺流程合理,产品质量稳定,中试产品二甲基二苯基甲基乙烯基硅橡胶和二甲基二苯基室温硫化硅橡胶经化工部西北橡胶塑料研究设计院、电子工业部第 18 研究所、航天工业总公司八一—研究所和七零三研究所使用,得到认可。其主要技术性能指标符合空间环境使用要求。高温硫化硅橡胶主要技术性能指标接近国际同类产品先进水平;室温硫化硅橡胶实际使用效果达到国际同类产品先进水平。

(摘自《中国化工报》,1997-05-29)

1997 年 7 月橡胶行业主要产品产量

1997 年 7 月份橡胶行业主要产品产量(见表 1)增加的有轮胎(包括子午线轮胎)、自行车外胎、摩托车外胎和输送带,其中增幅较大的是子午线轮胎(51.60%)和自行车外胎(10.81%)。其余产品均有不同程度的下降,降幅较大的是手推车外胎(32.15%)和胶鞋(27.36%)。

表 1 1997 年 7 月橡胶行业主要产品产量

产品产量	本月产量	7 个月累计	
		产量	同比增长/%
轮胎外胎/万条	515.34	4 080.00	9.23
子午线轮胎	115.23	749.33	51.60
手推车外胎/万条	60.32	532.13	-32.15
自行车外胎/万条	1 227.68	7 493.97	10.81
摩托车外胎/万条	106.61	949.14	0.97
输送带/万 m ²	677	4 564	6.71
胶管/万标米	635	5 227	-8.12
胶鞋/万双	2 430	21 669	-27.36
炭黑/万 t	3.52	25.09	-0.74

(华 乡 供稿)