

丙烯酸酯橡胶的共混改性

刘玉强
(昆明大学, 云南 昆明 650118)

摘要: 介绍了不同型号的丙烯酸酯橡胶(ACM)之间以及 ACM 与 NBR、氯醚橡胶、硅橡胶和氟橡胶共混改性对胶料各项性能的影响。指出通过共混改性可使 ACM 胶料的拉伸强度、扯断伸长率等物理性能以及耐热性、耐寒性、耐油性等得到不同程度的改善; 同时还指出了不同共混胶料在加工方面应注意的问题以及其适用领域。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 共混改性; NBR; 氯醚橡胶; 硅橡胶; 氟橡胶

中图分类号: T Q333. 97 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)03-0177-04

丙烯酸酯橡胶(ACM)是一种耐热、耐油性优良且成本适中的特种橡胶, 主要应用于汽车工业, 有“车用橡胶”之称。以日本为例, ACM 在汽车工业中的消耗量占其总消耗量的 90%。ACM 在汽车用橡胶制品中的应用状况见表 1^[1]。随着汽车工业的发展, ACM 在汽车工业中的应用将进一步扩大, 同时要求 ACM 的综合性能不断完善, 即不仅在较高温度下耐油性好, 而且要求其耐寒性、压缩永久变形、耐水性及加工贮存稳定性好, 并尽可能降低成本。橡胶共混改性方法与橡胶合成方法相比, 具有效率高、周期短、成本低、无环境污染等优点。ACM 共混改性是改善其性能之不足, 提高其性能价格比的有效方法。本文就 ACM 的共混改性进行介绍。

1 不同类型 ACM 之间的共混改性

ACM 按其耐寒性不同可分为标准型(脆性温度-12℃)、耐寒型(脆性温度-24℃)、超耐寒型(脆性温度-35℃)等。不同类型的 ACM, 一方面由于其主链结构的差异, 物理性能各有特点; 另一方面, 由于其极性相近, 故相容性、共硫化性较好, 且价格相近, 其共混不受经济条件限制。标准型 ACM 的耐热、耐油及

物理性能较好, 但耐低温性能差; 超耐寒型 ACM 耐寒性虽好, 但耐油性较差, 胶料拉伸强度低, 压缩永久变形较大, 因此这两类 ACM 共混胶料综合性能将得到改善。表 2 为这两类 ACM 共混前后胶料的性能对比^[2]。从表 2 可以看出, 以 10 份超耐寒型的乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)替代标准型 ACM, 胶料的拉伸强度、扯断伸长率和耐低温性能均得到改善, 耐油性保持原有水平。对要求耐热、耐油性好, 且耐低温的应用领域, 如汽车油冷却管, 不同类型的 ACM 共混胶料所具有的良好综合性能可以满足

表 1 ACM 在汽车用橡胶制品中的应用状况

项 目	散热管	油冷却管	油封、膜片
性能要求	耐冷却剂、耐热、耐臭氧等	耐油、耐热、耐臭氧	耐油
使用材料			
过去	SBR	NBR/CR	NBR, ACM
现在	SBR, EPDM, CR	NBR/CR, ECO, NBR/CSM, ACM	NBR、ACM、硅橡胶、FKM
将来	EPDM、ACM、硅橡胶、SEP、VMQ	ECO、ACM、硅橡胶	ACM, FKM, HNBR
未来性能要求	提高耐热性、耐水性	提高耐热性、耐低温性	提高耐热性、耐油性, 降低 FKM 成本

注: ECO—氯醚橡胶; CSM—氯磺化聚乙烯橡胶; FKM—氟橡胶; SEP—硅橡胶/乙丙橡胶; VMQ—甲基乙烯基硅橡胶; HNBR—氢化丁腈橡胶。

作者简介: 刘玉强(1963-)男, 云南文山州人, 昆明大学副教授, 学士, 主要从事橡胶制品的教学、科研工作。

表 2 ACM/AEM 共混胶料性能

项 目	ACM/AEM 共混比	
	100/0	90/10
拉伸强度/MPa	11.6	12.6
扯断伸长率/%	260	280
邵尔 A 型硬度/度	70	70
脆性温度/℃	-21	-23
ASTM 3 [#] 油浸渍后(150℃×70h)		
体积变化率/%	21	21

足其要求。

2 ACM/NBR 共混改性

ACM 和 NBR 均为耐热、耐油橡胶,通过共混可以改善 ACM 胶料的强伸性能、加工性能并降低成本。在耐热油性方面,ACM 硫化胶在热油中溶胀后,拉伸强度几乎不变,但会出现软化现象,表现为胶料扯断伸长率提高;而 NBR 硫化胶与之相反,即溶胀后胶料拉伸强度明显下降,硬度增大,扯断伸长率大大减小。通过共混后硫化胶总的表现为硬度增大、扯断伸长率下降。ACM 与 NBR 共混,由于这两种橡胶硫化机理、硫化剂种类及用量均不相同,共混胶主要困难为硫化不同步,NBR 硫化速度较 ACM 快得多,导致 ACM 相中的促进剂向 NBR 相中迁移。

Antal I 等^[3]对 ACM/NBR 共混进行了研究,结果表明,通过掺入 NBR,ACM 的强伸性能及耐低温性能均有所改善,并改进了加工性能,降低了成本。NBR 用量在 30 份以下,对 ACM 的物理性能没有明显损伤。该共混胶中 ACM 采用的硫化剂为邻甲基双胍,而 NBR 可采用硫黄/促进剂 DM/氧化锌或硫黄/促进剂 TMTD/氧化锌硫化体系。

Coran A Y^[4]提出了提高 ACM/NBR 共混胶硫化程度的方法,即先将共混胶在 190~200℃下进行动态预硫化,之后再继续填充其它配合剂制成共混胶,在 160℃下进行硫化反应制成硫化胶。动态预硫化前加入共混胶中的硫化剂为 ACM 的硫化剂,动态预硫化后再加入 NBR 的硫化剂。该共混硫化胶中组分除各自产生交联外,ACM 与 NBR 还产生了共交联,共交联后共混胶料的性能得到很大改善。

王修勇、李克友^[5]对国产 ACM/NBR 共混(共混比 70/30)进行了研究,结果表明,采用生胶共混工艺简单,加工性能良好,硫化胶耐热、耐油性好,不仅降低了成本,而且改善了胶料性能(共混胶料物理性能见表 3),具有良好的应用前景和推广价值。

表 3 ACM/NBR 共混胶性能

项 目	共混比 70/30
拉伸强度/M Pa	12.1
扯断伸长率/%	296
扯断永久变形/%	8
邵尔 A 型硬度/度	66
120℃×72 h 老化后	
拉伸强度变化率/%	8.5
扯断伸长率变化率/%	-51.7
邵尔 A 型硬度变化/度	14
30 [#] 机油浸渍后(120℃×72 h)	
拉伸强度变化率/%	13.3
扯断伸长率变化率/%	-30.7
邵尔 A 型硬度变化/度	15

3 ACM/ECO 共混改性

ECO 与 ACM 结构相似,故相容性较好,且这两种橡胶交联基团均为活性氯,硫化体系相同,共混后不会引起胶料物理性能下降。ECO 耐热性不亚于 ACM,且具有较好的强伸性能和耐寒性。ACM/ECO 共混可改善 ACM 胶料耐寒性、耐水性、弹性和拉伸强度^[6]。如果以 20 份 ECO 替代 ACM,其硫化胶脆性温度由-22℃下降到-37℃,硫化体系采用氧化锌、氧化镁和 2-羟基咪唑啉。

Stanescu C, Bucharest 等^[7]研究了 ACM/ECO 共混(共混比为 70/30),结果表明,共混胶料的硬度和拉伸强度比 ACM 胶料提高 10%~15%,扯断伸长率、压缩永久变形相同,175℃×70 h 老化后,共混胶料性能与 ACM 胶料相近。另外共混胶料的工作温度范围从-10~+175℃(ACM 胶料)扩大到-50~+175℃。

唐坤明^[8]对国产 ACM/ECO 共混进行了研究,结果表明(胶料性能结果见表 4),共混胶料的各项物理性能与 ACM 和 ECO 胶料性能的加和值相当,耐油性能和耐水性能好于 ACM 胶料,耐热性能好于 ECO 胶料。ACM/ECO

表 4 ACM/ECO 共混胶性能

项 目	ACM/ECO 共混比	
	100/ 0	70/ 30
拉伸强度/ MPa	13. 9	14. 2
扯断伸长率/ %	232	212
邵尔 A 型硬度/ 度	70	76
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	20	24
压缩永久变形/ %	57. 3	61. 3
150 ℃× 70 h 老化后		
拉伸强度变化率/ %	- 9	- 32
扯断伸长率变化率/ %	3	19
邵尔 A 型硬度变化/ 度	2	1
20 #机油浸渍后(150 ℃× 70 h)		
拉伸强度变化率/ %	- 15	- 26
扯断伸长率变化率/ %	32	29
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 3	- 6
质量变化率/ %	1. 7	1. 0
体积变化率/ %	5	3
120 ℃× 24 h 过热水浸渍后		
拉伸强度变化率/ %	- 9	- 13
扯断伸长率变化率/ %	3	0
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 8	- 9
质量变化率/ %	16. 2	15. 8
体积变化率/ %	18	19
100 ℃× 24 h 过热水浸渍后		
拉伸强度变化率/ %	2	0
扯断伸长率变化率/ %	9	13
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 9	- 8
质量变化率/ %	11. 0	10. 1
体积变化率/ %	15	9

注: 配方其它组分为: 防老剂 D 2; 四氧化三铅 2. 5 (100 份 ACM 的为 0); 高耐磨炭黑 50; 硬脂酸 1. 5; N, N'-二亚肉桂基-1, 6-己二胺 2. 5。*B 型试样, 压缩率 20%。

共混胶适合于制造高耐寒性的耐热工业橡胶制品, 如汽车油冷却管等。

4 ACM/硅橡胶共混改性

硅橡胶具有优良的耐高、低温性能, 但耐油性不佳, 与具有“冷脆热粘”现象的 ACM 共混, 可使 ACM 的耐热性、耐寒性均得到提高, 获得耐热性、耐低温性和耐油性之间的平衡。但由于 ACM 为强极性橡胶、而硅橡胶为弱极性橡胶, 且 ACM 交联基团为活性氯或环氧基, 故共混胶相容性差, 且硫化速度慢。

Santra R N 等^[9] 用红外光谱研究了共混胶之间的化学作用, 提出了 3 种化学反应模型, 并得出随着混炼温度的升高, 胶料化学作用增强、相容性提高的结论。

日本合成橡胶公司对 ACM/硅橡胶共混进行了混容性及共硫化的研究^[10], 开发了共混胶(简称 QA)。共混胶采用的硫化剂为 1, 4-双叔丁基过氧化异丙苯, 助硫化剂为 N, N-间亚苯基双马来酰亚胺。QA 胶性能见表 5。由表 5 可以看出, 共混胶耐寒性和耐热性均得到较大提高, 且对油浸泡稳定性好, 并随时间的延长愈显出良好的耐油性, 综合性能优良。该共混胶是迄今为止性能价格比最佳的材料, 其在汽车制造中的适用部件达 12 种之多, 且使用范围和用量将日趋增大, 如可制造汽车油封、O 形圈、垫圈及胶管等。

表 5 ACM/硅橡胶共混胶性能

项 目	QA	ACM	硅橡胶
拉伸强度/ M Pa	8. 9	12. 3	7. 1
扯断伸长率/ %	280	260	200
邵尔 A 型硬度/ 度	71	68	72
脆性温度/ ℃	- 43	- 27	< - 70
175 ℃× 500 h 老化后			
拉伸强度变化率/ %	- 9	31	- 2
扯断伸长率变化率/ %	- 31	- 69	- 33
邵尔 A 型硬度变化/ 度	7	2. 5	3
SF 机油浸渍后(150 ℃× 500 h)			
拉伸强度变化率/ %	- 18	- 6	- 12
扯断伸长率变化率/ %	- 9	- 20	- 16
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 8	- 7	- 12
体积变化率/ %	10. 3	6	19

5 ACM/FKM 共混改性

FKM 具有优异的耐高温、耐油性能, 可在 250 ℃下长期使用, 但其耐汽车发动机油(含极性添加剂胺化合物)不如 ACM, 且成本大大高于 ACM。ACM/FKM 共混可以克服各自缺点, 得到性能介于 ACM 和 FKM 之间的新型耐热、耐油材料, 且可降低成本。

日本 GAMEX 公司开发了这类共混胶(商品名 FAE-123)^[11]。该共混胶耐热性符合汽车用橡胶材料 F 级(ACM 为 D 级), 耐候性优良, 成本低, 加工性能相当于 SR。

Mitsuru Kishine 等^[12] 之后又开发了新的 ACM/FKM 共混胶(简称 AG), 并与 ACM 和 FKM 胶料性能进行了比较(AG 系列胶性能见表 6), 其耐热性和压缩永久变形优于 ACM, 耐

表 6 AG 系列胶基本性能

项 目	AG-1530	AG-1330	AG- 1500
100%定伸应力/ MPa	3. 9	3. 6	2. 7
拉伸强度/ MPa	9. 4	8. 9	11. 8
扯断伸长率/ %	260	240	440
邵尔 A 型硬度/ 度	74	71	77
密度/ (Mg·m ⁻³)	1. 45	1. 36	1. 46
低温性(Gehman 扭转试验)			
θ ₂ / °C	- 8. 7	- 9. 2	5. 0
θ ₁₀ / °C	- 17. 8	- 18. 6	- 2. 5
IRM 903 油浸渍后(150 °C× 48 h)			
体积变化率/ %	32	40	8
Mobile 1 油浸渍后(150 °C× 168 h)			
拉伸强度变化率/ %	- 9	- 28	2
扯断伸长率变化率/ %	- 29	- 35	- 16
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 12	- 12	- 6
体积变化率/ %	13	16	4

低温性能和耐油性能优于 FKM, 成本介于两者之间, 并且胶料加工性能好, 工艺安全, 可在要求耐发动机油、耐寒同时又要求低成本的领域中应用, 如汽车工业或其它工业领域中密封制品(O 形圈、垫片、密封件等)、挤出制品(轴套、胶管)及提升阀座、隔膜、胶辊、胶带、电线表皮等。张军等^[13]也对此类共混胶进行了研究, 结果表明共混胶料具有良好的综合性能且成本低于 FKM。

6 结语

ACM 与其它胶料共混, 不仅加工简单, 成本低廉, 而且可使 ACM 的部分物理性能及耐热性、耐寒性、耐油性等得到较大提高, 是新材料开发的一条有效途径。它不仅有广泛的应用前景(可扩大 ACM 的应用领域), 而且具有理论研究价值。针对国内外的研究开发情况, 我国应在充分利用已有研究成果的基础上, 进行

ACM 共混胶的实际应用研究工作, 拓宽国内橡胶材料的品种范围、扩大应用领域, 以满足各行业(尤其是汽车行业)对新材料的迫切需要。

参考文献:

[1] 赵 震. 国外丙烯酸酯橡胶发展概况[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(2): 136.

[2] 潘广勤, 李克友. 聚丙烯酸酯橡胶合成与共混的进展[J]. 弹性体, 1996, 6(3): 38.

[3] Antal I. 聚丙烯酸酯橡胶与其它耐油橡胶的并用[J]. 王根兴译. 橡胶译丛, 1980(1): 60.

[4] Coran A Y. New elastomers by reactive processing[J]. Rubber Chemistry and Techology, 1990, 63(4): 599.

[5] 王修 勇, 李克友. 聚丙烯酸酯橡胶与丁腈橡胶并用的研究[J]. 弹性体, 1992, 2(4): 34-36.

[6] ЛЫКОВА Г А. 丙烯酸酯橡胶与氯醇橡胶共混胶的性能[J]. 陈根度译. 橡胶参考资料, 1987(11): 720.

[7] Stanescu C, Bucharest. 聚丙烯酸酯橡胶与氯醇橡胶和氟橡胶并用对其硫化胶物理和化学性能的影响[J]. 橡胶参考资料, 1980(10): 678.

[8] 唐坤明. 聚丙烯酸酯橡胶/氯醚橡胶共混物性能的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(4): 209.

[9] Santra R N, Roy S, Bhowmick A K, *et al.* Studies on miscibility of blends of ethylene methylacrylate and polydimethylsiloxane[J]. Polymer Engineer and Science, 1993, 33(20): 1 352.

[10] Itsuki Umeda, Takemura Y, Watanabe J, *et al.* Properties of new silicone/ acrylic rubber[J]. Rubber World, 1989, 201(3): 20.

[11] 木村秀树. 通过丙烯酸酯橡胶与氟橡胶复合开发高耐热、高耐油橡胶[J]. 刘爱堂译. 橡胶参考资料, 1996, 26(10): 25.

[12] Mitsuru Kishino, Tsuyoshi Noguchi. Heat-resistant elastomers[J]. Rubber World, 1999, 219(5): 40.

[13] 张 军, 徐秀宝. 氟橡胶/丙烯酸酯橡胶共混物性能[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(1): 30.

收稿日期: 2000-09-22

新型硫化机入市

中图分类号: TQ330. 4⁺7 文献标识码: D

成都国光电气总公司日前开发出 CVMS-2 型橡胶条连续微波硫化机。CVMS-2 型橡胶条连续微波硫化机能使橡胶内外迅速均匀升温至硫化温度, 克服传统橡胶硫化存在的不足, 具有

硫化时间短、均匀性好、质量高、节约能源、减少环境污染、占地少、节约投资、易于自动化连续生产等优点。该机主要指标达到国外同类机型水平, 价格是进口产品的 1/5, 在密封件厂推广应用, 效果良好。

(摘自《中国化工报》, 2000-11-16)