

丙烯酸酯橡胶的配合

唐坤明, 唐坤珍

(四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂, 四川 遂宁 629013)

摘要: 介绍了国内丙烯酸酯橡胶的生产和应用状况, 对应用中常见的配合技术问题进行了分析探讨, 提出了相应的措施和方法, 即严格控制生胶质量, 选择中性或偏碱性补强填充剂, 采用皂/硫黄并用、N,N'-二(亚肉桂基-1,6-己二胺)硫化体系或硫化剂 TCY 作为硫化体系, 并注意选择适当的防老剂、加工助剂和功能性助剂以提高胶料的耐热老化性和加工性能。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 配合; 生胶质量; 配合助剂

中图分类号: TQ333.97 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)09-0568-04

丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优异的耐油、耐热、耐臭氧、抗紫外线等性能, 从20世纪60年代末开始, 随着高速汽车的发展而在美国、日本等工业先进国家获得较为广泛的应用。

近年, 随着我国汽车工业、摩托车工业、电力工业的快速发展以及进口车辆、机具的增多, 对ACM的需求已越来越大。据国家机械工业局规划发展司介绍, 国产汽车中采用ACM的车种为12种, 2000年汽车装车和维修需要ACM 5 000 t。电力行业现在也已经逐步使用ACM代替NBR制造变压器的密封件, 以提高使用寿命。特别是现在国内的电网改造给ACM提供了较大的市场, 使ACM的应用快速增长。很多行业已逐步采用ACM替代NBR以提高制品的性能, 或替代价格昂贵的氟橡胶以降低成本, 或与氟橡胶并用以改善加工性能。

为了满足国内市场对ACM的需求, 国家有关部门已将ACM列入了积极发展的品种之列, 一些科研院所和大专院校等都加入到这一领域进行研究和技术开发, 研究成果报道增多, 给ACM的应用打下了一定的理论基础。

从80年代末开始, 国内先后建立了几套ACM工业化生产装置, 部分满足了国内市场需求。

作者简介: 唐坤明(1952-)男, 四川遂宁人, 四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂工程师, 学士, 主要从事聚丙烯酸酯橡胶的合成和应用研究工作。

ACM的配合和加工具有特殊性, 各厂家生产的ACM具有不同的配合和加工要求, 给ACM的推广应用造成一定难度。我国的橡胶制品企业多为中小型企业, 技术力量薄弱, 也影响了ACM的推广应用。

为了使ACM在我国尽快得到推广应用, 解决好配合加工中的技术问题成为当前一项迫切任务。为此, 我们将所了解的用户在实际应用中遇到的配合技术问题进行了分析探讨, 现介绍如下。

1 ACM配合中的常见问题及产生原因

在ACM胶料的配合中, 比较常见的技术问题主要有: ①胶料性能不稳定; ②拉伸强度太低; ③压缩永久变形和扯断永久变形大; ④回弹性差, 有的胶料硫化后近似于硬质塑料; ⑤耐磨性差; ⑥耐高温老化性差; ⑦浅色胶料难以配合和硫化, 彩色制品在硫化时变色。

出现上述问题的原因是多方面的, 主要影响因素有以下几点:

(1) 生胶质量低或不稳定

生胶质量低或不稳定是影响胶料性能的最重要原因。合成时如果生胶的平均相对分子质量控制不当或相对分子质量分布不合适, 均可导致胶料质量低劣。不同批次生胶的相对分子质量和相对分子质量分布波动是很正常的, 不可能不产生波动, 但如果波动幅度过大, 则会导

致胶料性能的大幅波动。这种生胶自身的缺陷仅靠调整配合工艺来纠正或调节是无济于事的。

(2) 胶料与相应的配合要求脱节

世界上生产 ACM 的厂家因所用原材料的品种及比例不同,合成的工艺条件不同,使得产品结构存在一些差异。各厂家均针对自己的产品特点开发了比较适用的配方,并在其宣传资料或样本中公布。这些配方往往针对性较强,通用性不高。如果把不同厂家之间的产品和配方简单地交叉使用,效果可能不好。

(3) 胶料与配合助剂不配套

国外针对 ACM 开发了一些专用硫化剂、防老剂、增塑剂等配合助剂,采用这些助剂较易达到调节胶料性能的作用。而国内缺乏这些特性产品,代用品有时效果相差很大,难以配合出符合高要求的胶料。

(4) 助剂或原辅材料的质量差异

ACM 所应用的某些助剂或原辅材料因规格、型号、产地等不同而在性能上存在较大差异,这种差异直接影响胶料的性能。例如国内常用的普通硫黄和硫化剂的活性(或有效成分)低于部分进口产品,同等用量的效果差别很大,常因硫化程度低而影响胶料的性能。

在浅色制品中,因所用白炭黑的生产厂家或批号不同,而使胶料性能差异很大,这主要是由于白炭黑的酸碱度不同和微观结构的差异造成的。酸碱度影响了硫化剂着色剂的效果,许多用户因对此缺乏了解,遇到问题无法解决。

(5) ACM 选型不当

不同规格型号的 ACM 在性能上有较大差别。在应用中如果选型不当,可能造成胶料的一些性能“过剩”或“不足”。低温环境下使用的胶料如果选用耐热型 ACM,则胶料在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下无法使用。相反,在对低温性能要求不高的情况下选用耐寒 ACM,则既降低了胶料的耐热和耐油性,又增加了使用成本。

(6) ACM 自身存在缺陷

任何一种橡胶在应用性能上都有局限性,ACM 也不例外。ACM 在常温下回弹性差(但随温度升高回弹性增大,这对于油封材料是极

有利的),压缩永久变形较大,耐磨性和强度低于 NBR,活性氯型产品对模具有腐蚀性,易焦烧且硫化时不易熟化。在配合中要完全克服这些缺陷可能性不大,但通过适当的配合可减少这些缺陷。

2 解决配合问题的基本措施和方法

2.1 严格控制生胶质量

目前市场上销售的 ACM 无论是进口产品还是国产产品均存在较大的质量差异,因此应选择信誉较高的正规生产厂家的产品,并对进厂的每批 ACM 进行实测,这是防止购入劣质胶的最有效方法。

2.2 补强填充剂的选择

ACM 不宜使用酸性补强填充剂,如槽法炭黑、气相法白炭黑等,必须使用中性或偏碱性填充剂。

常用的炭黑有:高耐磨炭黑、快压出炭黑、半补强炭黑和喷雾炭黑等,其中高耐磨炭黑和快压出炭黑的补强效果较好,胶料硬度较高,但回弹性较差,压缩永久变形较大。半补强和喷雾炭黑补强效果稍差,但胶料的回弹性较好,压缩永久变形小。可以将不同品种的炭黑配合使用,以调节胶料的性能指标。

浅色制品可用中性或偏碱性的沉淀法白炭黑、绢英粉、碳酸钙、滑石粉、陶土和硅藻土等作为填充剂,其中白炭黑的补强效果较好,其余品种均较差,一般只起惰性填料的作用。

在使用白炭黑时,应重视白炭黑的酸碱度和不同微观结构对胶料性能造成的重大差异,这是浅色胶料难配合的最主要原因。白炭黑是无机物,与橡胶在结构及形态方面差异较大,致使白炭黑与 ACM 在成型后不易牢固地结合在一起,因而补强效果不好。为了克服这一问题,可以加入硅烷偶联剂以提高界面的结合强度。常用的硅烷偶联剂有 KH-550 和 Si69 等,用量一般为 $0.5\sim 3.0$ 份。随着硅烷偶联剂用量的增大,胶料的强度和硬度增大,扯断伸长率和回弹性降低。用硅烷偶联剂处理白炭黑时,应注意分散均匀,最简便的方法是将硅烷偶联剂加入白炭黑中迅速搅拌,然后装入塑料袋中密封

(或直接在袋中混合),利用硅烷偶联剂与白炭黑作用时放出的热使其挥发扩散而达到均匀的目的。密闭存放 24 h 后再使用较为合适。

在配制彩色胶料时,应选择中性或偏碱性的颜料。酸性颜料易与硫化剂发生作用而失效,同时对硫化效果有不良影响。ACM 的硫化温度为 180 °C 甚至更高,有些有机颜料在如此高温下易分解,因而不宜使用。常用的颜料有铁红、铁黄、群青和酞青兰等。

为了增强胶料的耐磨性,可加入石墨粉^[1]、二硫化钼、碳纤维等润滑性填料。其中碳纤维用量为 5~10 份时还可起到提高胶料拉伸强度和耐热老化性的作用,但应用成本较高。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,用量过大将对硫化产生不利影响。

炭黑补强胶料的性能明显优于白色填料,有些用户忽视了这一特点,较多地配制彩色胶料,这是不可取的。但白色配合是未来的发展趋势,应引起国内厂家的重视。

2.3 硫化体系的选择

因合成 ACM 时选用的硫化点单体不同而需要不同的硫化体系进行交联。选择适用的硫化体系是保证胶料充分硫化的前提条件。

目前,在国内市场上销售的 ACM 绝大多数为活性氯型产品,环氧型产品很少。活性氯型产品可以取消二次硫化,关键是硫化体系和硫化条件的选择。

活性氯型 ACM 可用多种硫化体系硫化,最常用的有以下几种:

(1)皂/硫黄并用硫化体系

皂/硫黄并用硫化体系的特点是工艺性能较好,硫化速度较快,胶料的贮存稳定性较好,对模具的腐蚀性较小。但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

采用该体系的硫化胶的热老化性好,压缩永久变形小,但工艺性能稍差,有时稍有粘模现象,混炼胶贮存期较短,对模具的腐蚀性较大,

且一段硫化程度不高,一般需经二段硫化。

(3)TCY(1,3,5-三巯基-2,4,6-均三嗪,也称三聚硫氰酸)硫化体系

该硫化体系硫化速度快,可以取消二段硫化。硫化胶热老化性好,压缩永久变形小^[2],工艺性能一般,但对模具的腐蚀性较大,混炼胶的贮存时间短,易焦烧。这种硫化剂的使用效果受其质量影响很大,对于纯度不高的产品即使增大其用量,使用效果仍很差,因此,使用时一定要注意。

以上 3 种硫化体系各有特色,应根据实际应用情况选择不同的硫化体系,使之达到满意的结果。

目前国内应用较为普遍的是皂/硫黄并用硫化体系。N,N'-二(亚肉桂基-1,6-己二胺)硫化体系可用于 ACM/氟橡胶并用的配方。TCY 硫化体系可用于 ACM/NBR 并用的配方^[3]。与氯醚橡胶并用的胶料可用促进剂 NA-22 硫化^[4]。选择过氧化物作硫化剂是针对早期氯型或环氧型 ACM,对活性氯型 ACM 不适用,硫化效果很差。

2.4 防老剂的选择

根据胶料的耐温要求选择适用的防老剂是保证胶料获得良好的老化性能的重要条件。ACM 本身具有良好的耐热老化性,不添加防老剂即可使用,但如果制品需要长期在高温条件下使用,还应添加防老剂。

适用于 ACM 的防老剂要求在高温下不易挥发,在油中不易被抽出。美国和日本均开发有适合 ACM 的防老剂,如美国的 Naugard 445 和日本的 Noerac #630F。

以前,国内缺少适合 ACM 使用的专用防老剂,除少量使用防老剂 445 进行试验外,工业上应用较多的是防老剂 D, BLE 和 4010 等。这些防老剂在 150 °C 条件下具有良好的防老化作用,但当温度达到 175 °C 时,防老化作用明显下降,造成胶料的耐高温老化性差。

为了弥补国内防老剂的不足,四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂生产了适合 ACM 在高温条件下使用的专用防老剂 TK100。该防老剂适用于不同耐寒等级和不同硫化体系的活性氯型

ACM^[5], 适用温度为 150 ~ 200 °C。

2.5 加工助剂和功能性助剂的选择

为了减轻胶料混炼时粘辊和硫化时粘模的现象, 可在胶料中加入 1 ~ 3 份甲基硅油或石蜡, 添加胶易素、模得丽等也有此功效, 但用量过高可能干扰硫化。

为了减轻胶料对模具的腐蚀性, 可加入少量氧化物吸酸, 如氧化镁等。

为了克服酸性白炭黑对硫化的不利影响, 可加入二乙醇胺等中和, 或用活化剂对白炭黑进行处理。

加入增塑剂 TP-95 等可降低胶料的脆性温度, 以改善胶料的低温性能, 但胶料的强度降低。

胶料的硬度可用聚酯类增塑剂调节, 常用的有 QS-1 (上海橡胶制品研究所产品) 等。

ACM 制品需在高温及油中长期工作, 因此一定要考虑助剂的适应性。

3 结语

随着我国科技和工业的发展, ACM 已成为不可缺少的胶种, 具有广阔的应用前景, 发展国

产 ACM 具有重要的战略意义。多年来, 通过各界的不懈努力, 国产 ACM 已基本具备工业应用的条件, 积累了一定的应用经验。虽然在 ACM 应用中还有不少问题需要解决, 技术水平还有待提高, 但毕竟有了比较坚实的基础, 这是国产 ACM 赖以生存和发展的重要条件。只要生产厂家和用户以及科研机构共同努力, 不断完善各项相关技术, 国产 ACM 定能为我国的工业发展作出应有的贡献。

参考文献:

- [1] 唐坤明, 黄克俊, 李成奇. 石墨在聚丙烯酸酯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 1995, 42(12): 723.
- [2] 唐坤明. 硫化剂 TCY 在活性氯型聚丙烯酸酯橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 594.
- [3] 马文石, 吴绍吟. TCY/硫黄对 ACM/NBR 并用胶的交联作用[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(4): 1.
- [4] 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.
- [5] 唐坤明. 防老剂 TK100 的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(1): 12.

收稿日期: 2001-03-16

吸水膨胀橡胶生产技术开发成功

中图分类号: TQ331; TQ322 4+4 文献标识码: D

北京化工大学最近开发出吸水膨胀橡胶生产技术。吸水膨胀橡胶是功能性高分子材料。该产品是非极性橡胶与极性亲水组分的结合体, 特点是保持橡胶的高弹性和耐压变形性, 与非极性表面(如沥青、塑料、橡胶)和极性表面(如水泥砂浆)均有良好的浸润密合性, 可反复快速吸收水而膨胀, 并有稳定的保水性能。该工艺技术是以吸水组分与橡胶共混法生产 3 种类型吸水橡胶, 生产过程无“三废”排放, 产品可广泛应用于隧道、地铁、地下室、泳池、海上采油密封, 同时还可用于汽车、医药、食品包装等领域。

(摘自《中国化工报》, 2001-07-23)

生胶价格陷入低谷

中图分类号: TQ332 文献标识码: D

美国《轮胎和配件》2001 年第 5 期 6 页报道:

目前生胶价格为 120 美分 $\cdot \text{kg}^{-1}$, 陷入了 30 年来的最低谷。轮胎生产商消耗的生胶约占生胶总消耗量的 2/3, 他们目前正在审慎地评价各大工业化国家轿车需求量的下降。泰国、印度尼西亚和马来西亚希望通过卡塔尔维持高价, 但是到目前为止尚未获得成功。而他们的竞争对手越南和柬埔寨则正在扩大生产, 而且一直维持低价。NR 生产国寄希望于中国市场, 中国一旦加入 WTO, 将进口更多的生胶。

(涂学忠摘译)