

炭黑和硫化条件对环氧型丙烯酸酯橡胶性能的影响

刘 平, 吴亚男, 余敏强

(上海华谊集团技术研究院, 上海 200241)

摘要: 研究炭黑种类和用量以及硫化剂用量、硫化温度、硫化压力和硫化时间对环氧型丙烯酸酯橡胶物理性能的影响。结果表明, 补强填料选择炭黑N330且用量为55份, 硫化剂用量为1.5份, 硫化温度为170℃, 硫化压力为6.0 MPa, 一段硫化时间为20 min, 二段硫化时间为2 h时, 硫化胶的物理性能较好。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 炭黑; 硫化条件; 拉伸强度; 拉断伸长率

中图分类号: TQ333.97; TQ330.38⁺1/5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016) - -04

丙烯酸酯橡胶(ACM)可通过共聚在分子结构中引入少量反应性单体(即硫化点单体),从而达到硫化目的。按硫化点单体类型分类,ACM可分为羧酸型、环氧型、氯型和非共轭二烯型。环氧型ACM具有硫化时间短、不腐蚀模具等优点^[1]。李效玉等^[2]对自硫化型ACM进行了研究。结果表明,在ACM主链上引入起反应的化学基团后,无需加入硫化剂便可自身硫化。夏宇正等^[3]研究了硫化条件对环氧型ACM硫化特性和物理性能的影响。E. Giannetti等^[4]研究了ACM的铵盐硫化机理。H. Y. Mou等^[5]对ACM直接进行原位配位交联的方法进行了研究。

本工作研究炭黑种类和用量以及硫化剂用量、硫化温度、硫化压力和硫化时间对环氧型ACM物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环氧型ACM, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]中心值为35, 上海华谊(集团)公司产品; 苯甲酸铵(防老剂)和硬脂酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 炭黑N220, N330, N550, N660和N770, 青岛德固赛有限公司产品; 防老剂445, 上海广宾贸易有限公司提供。

1.2 基本配方

环氧型ACM 100, 硬脂酸 1, 炭黑(变品种)

作者简介: 刘平(1984—), 男, 安徽安庆人, 上海华谊集团技术研究院工程师, 硕士, 主要从事高分子功能材料合成和加工的研究。

变量, 防老剂445 2, 硫化剂 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160B型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; MM4310C型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLB-dB3200型平板硫化机, 上海迪胜橡塑机械有限公司产品; GT-7016-AR型气压自动切片机和AI-7000M型拉力实验机, 台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

开炼机辊距调至1 mm, 加入环氧型ACM薄通3次, 包辊, 依次加入硬脂酸、防老剂和炭黑混炼均匀, 然后加入硫化剂, 打三角包5次, 下片, 停放18 h。混炼过程中温度控制在70℃以下。

1.4.2 硫化胶

混炼胶硫化分两段。一段硫化在平板硫化机上进行, 二段硫化在烘箱中进行。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试; 拉伸强度和拉断伸长率按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑种类

炭黑N220, N330, N550, N660和N770(基本性质见表1)对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图1所示, 炭黑用量为55份, 硫化剂用量为1.75

表1 不同种类炭黑的基本性质

项 目	炭黑种类				
	N220	N330	N550	N660	N770
平均粒径/nm	23	29	42	60	62
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	115	86	42	32	29

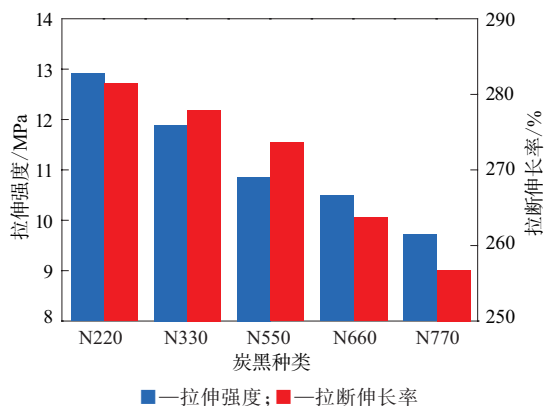


图1 炭黑种类对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响
份,硫化条件为:温度 170 °C,压力 6.5 MP,一段硫化时间 25 min,二段硫化时间 2 h。从图1可以看出,随着炭黑粒径增大,硫化胶的拉伸强度和拉断裂伸长率减小。由于炭黑N220吃料较差,影响加工效率,因此补强填料选择炭黑N330。

2.2 炭黑N330用量

炭黑N330用量对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图2所示,硫化剂用量为1.75份,硫化条件为:温度 170 °C,压力 6.5 MP,一段硫化时间 25 min,二段硫化时间 2 h。从图2可以看出:随着炭黑N330用量增大,硫化胶的拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率呈减小趋势;当炭黑N330用量为55份时,硫化胶的拉伸强度最大。分析认为,

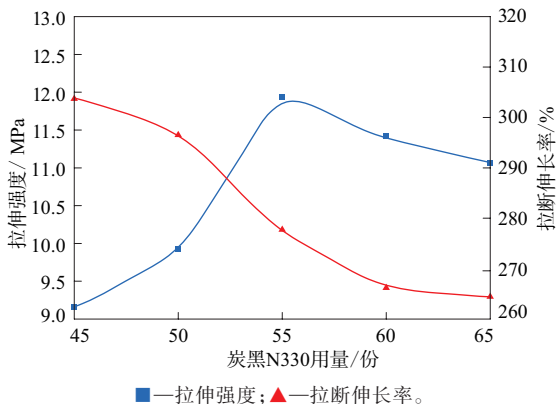


图2 炭黑N330用量对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

随着炭黑N330用量增大,体系中的结合胶含量增大,硫化胶的拉伸强度增大;炭黑N330用量过大后,橡胶大分子间距离增大,分子间作用力减弱,体系中结合胶含量减小,硫化胶的拉伸强度减小;炭黑N330在橡胶基体中形成的网状结构增多,限制了橡胶分子链滑动,导致硫化胶拉断伸长率减小。

2.3 硫化剂用量

硫化剂用量对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图3所示,炭黑N330用量为55份,硫化条件为:温度 170 °C,压力 6.5 MP,一段硫化时间 25 min,二段硫化时间 2 h。从图3可以看出:随着硫化剂用量增大,硫化胶的拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小;当硫化剂用量为1.5份时,硫化胶的拉伸强度最好。这是因为随着硫化剂用量增大,硫化胶的交联程度提高,拉伸强度增大;硫化剂用量超过1.5份后,体系发生过度交联,硫化胶的拉伸强度减小。

2.4 硫化温度

硫化温度对混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 的影响如表2所示,炭黑N330用量为55份,硫化剂用量为1.5份,硫化条件为:温度 170 °C,压力 6.5 MP,一段硫化时间 25 min,二段硫化时间 2 h。从表2可以看出:当硫化温度较高时, t_{10} 过短,这是因为在硫化过程中加压排气时,胶料未充满模具就已经交联定

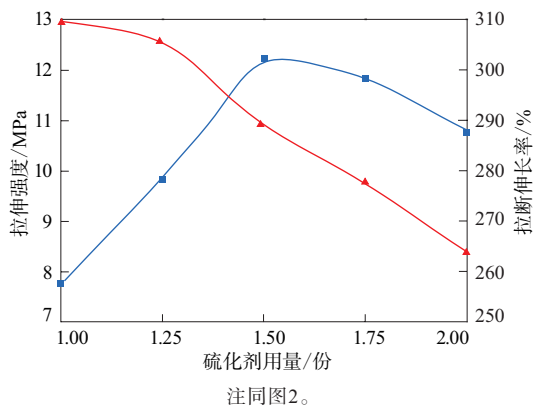


图3 硫化剂用量对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

表2 硫化温度对混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 的影响

项 目	硫化温度/°C				
	160	165	170	175	180
t_{10}/min	4.53	3.60	2.33	1.60	0.75
t_{90}/min	49.35	32.62	18.82	15.62	10.17

型;当硫化温度过低时, t_{90} 较长。综合考虑,硫化温度选为170 ℃。

2.5 硫化压力

一段硫化时,胶料中微量水分、空气及硫化反应产生的气体被释放而产生内压力,因此一段硫化需施加大于胶料内压力的外部压力。硫化压力过高会使胶料裂解,同时增加对设备的要求;压力过低又不能保证胶料充满模具,因此一段硫化时需选择适当的硫化压力。硫化压力对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图4所示,炭黑N330用量为55份,硫化剂用量为1.5份,硫化条件为:温度170 ℃,一段硫化时间 25 min,二段硫化时间 2 h。从图4可以看出:随着硫化压力增大,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率增大;当硫化压力超过6.0 MPa后,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率趋于稳定。

2.6 硫化时间

2.6.1 一段硫化

一段硫化时间对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图5所示,炭黑N330用量为55份,硫化剂用量为1.5份,硫化条件为:温度170 ℃,压力6.0 MPa,二段硫化时间 2 h。从图5可以看出:随着一段硫化时间延长,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率先增大后趋于稳定。因此,为节约能源,一段硫化时间选20 min为宜。

2.6.2 二段硫化

一段硫化过程中,硫化剂与环氧基团反应形成胺类交联键。在高温和一定时间下,胺类交联键转变成亚胺,因此可通过二段硫化进一步提高

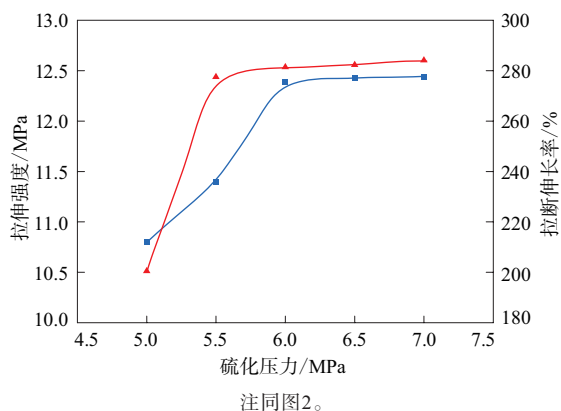


图4 硫化压力对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

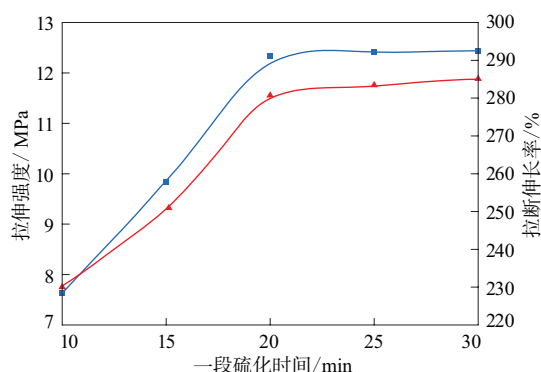


图5 一段硫化时间对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

硫化胶的交联程度。二段硫化的目的主要有两方面:一是使一段硫化后剩余的未反应交联基团完成反应;二是除去一段硫化中产生的交联反应残留物,减少成型过程中产生多余气体^[6]。二段硫化时间对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图6所示,炭黑N330用量为55份,硫化剂用量为1.5份,硫化条件为:温度170 ℃,压力6.0 MPa,一段硫化时间 20 min。从图6可以看出:随着二段硫化时间延长,硫化胶的拉伸强度先增大后趋于稳定;拉断伸长率先增大后略有减小。因此二段硫化时间选2 h为宜。

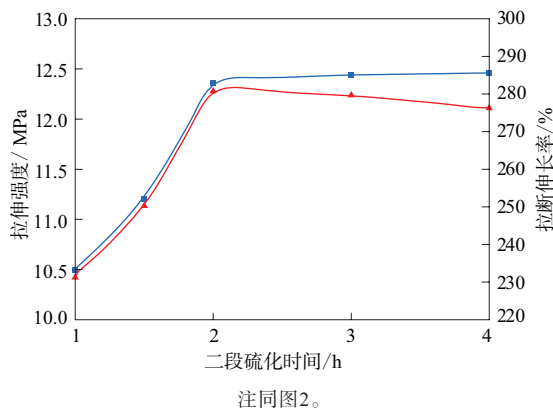


图6 二段硫化时间对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

3 结论

补强填料选择炭黑N330且用量为55份,硫化剂用量为1.5份,硫化温度为170 ℃,硫化压力为6.0 MPa,一段硫化时间为20 min,二段硫化时间为2 h时,硫化胶的物理性能较好。

参考文献:

- [1] 任秀艳.丙烯酸酯橡胶合成及应用[D].长春:长春工业大学, 2012.
- [2] 李效玉,许临,夏宇正,等.自硫化型丙烯酸酯橡胶的合成[J].合成橡胶工业,1998,21(5):289-291.
- [3] 夏宇正,史世兵,李效玉,等.环氧型丙烯酸酯橡胶的硫化[J].合成橡胶工业,1998,21(6):350-352.
- [4] Giannetti E, Mazzocchi R, Fiore L, et al. Ammonium Salt Catalyzed Crosslinking Mechanism of Acrylic Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1983, 56(1):21-30.
- [5] Mou H Y, Xue P F, Shi Q F, et al. A Direct Method for the Vulcanization of Acrylate Rubber through in Situ Coordination Crosslinking[J]. Polymer Journal, 2012, 44:1064-1069.
- [6] 刘伟,孙向南,王声媛,等.二段硫化对氟橡胶性能的提高及耐热性的影响[J].特种橡胶制品,2006,27(3):32-35.

收稿日期:2014-07-11

Effect of Carbon Black and Curing Conditions on Properties of Epoxidized ACM

LIU Ping, WU Ya'nan, YU Minqiang

(Shanghai Huayi Group Technology Research Institute, Shanghai 200241, China)

Abstract: The effect of the species and addition level of carbon black, addition level of curing agent, curing temperature, curing pressure and curing time on the properties of epoxidized acrylic rubber (ACM) was investigated. The results showed that, when the addition level of carbon black N330 was 55 phr, the addition level of curing agent was 1.5 phr, the curing temperature was 170 °C, the curing pressure was 6.0 MPa, the one-stage curing time was 20 min, and two-stage curing time was 2 h, the physical properties of vulcanizate were the better.

Key words: ACM; carbon black; curing condition; tensile strength; elongation at break