

# 新型加工助剂 DF 对 ACM 胶料交联网络结构的影响

陈朝晖, 范洪, 王迪珍

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 研究了自制的新型加工助剂 DF 对聚丙烯酸酯橡胶 (ACM) 交联网络结构的影响, 并与常规加工助剂硬脂酸和进口加工助剂 WB 进行了对比分析。试验结果表明, 3 种加工助剂的酸值大小依次为硬脂酸、DF 和 WB。加工助剂的酸性延迟了碱金属皂/硫磺硫化体系的硫化进程, 使硫化反应速度减慢, 硫化程度降低。加工助剂对一段硫化 ACM 硫化胶交联密度的影响程度大小依次为硬脂酸、DF 和 WB。在相同的二段硫化时间内, 随着加工助剂用量的增大, ACM 硫化胶的压缩永久变形增大, 增幅最大的是硬脂酸, WB 和 DF 二者接近。

**关键词:** 加工助剂; 聚丙烯酸酯橡胶; 交联网络结构; 交联密度; 压缩永久变形

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>7; TQ333.97 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)03-0146-05

采用自制的新型加工助剂 DF 不仅可以使聚丙烯酸酯橡胶 (ACM) 的加工性能得到明显改善, 同时对 ACM 硫化胶的物理性能影响较小<sup>[1]</sup>。

本工作研究了加工助剂 DF 对 ACM 胶料交联网络结构的影响, 并与常规加工助剂硬脂酸和进口加工助剂 WB 进行了对比分析。

## 1 实验

### 1.1 原材料

加工助剂 DF, 脂肪酸与多元醇的缩聚产物, 外观为淡黄色小颗粒, 无毒、无污染, 自制; ACM, 牌号为 Super AR-01, 硫化活性单体为活性氯, 属标准耐寒型, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 40~45, 吉林市油脂化学工业公司产品; 加工助剂 WB, 牌号为 WB212, 德国 STRUKTOL 公司产品; 硬脂酸、高耐磨炉法炭黑、硬脂酸钠、硬脂酸钾和硫黄均为国产橡胶工业原材料。

### 1.2 基本配方

ACM 100; 高耐磨炉法炭黑 40; 硬脂酸钠 3.5; 硬脂酸钾 2.5; 硫黄 0.5; 加工助剂 变量。

### 1.3 性能测试

#### (1) 酸值

精确称取 1 g 加工助剂, 加入 80~90 mL 无水乙醇溶解。以酚酞为指示剂, 用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠水溶液滴定至微红色。以每克加工助剂消耗的氢氧化钠溶液量表示酸值。

#### (2) 硫化特性

使用意大利 Campana S R L 公司生产的 RC/4 型硫化仪测定体系硫化曲线。

根据公式<sup>[2]</sup>:

$$-\ln[(F_{\infty}-F)/F_{\infty}] = K(t-t_0)$$

以  $-\ln[(F_{\infty}-F)/F_{\infty}]$  对  $t-t_0$  作图绘制硫化反应动力学曲线, 直线斜率为硫化反应速率常数  $K$ 。式中  $F$  为一段硫化时间  $t$  时的转矩;  $F_{\infty}$  为硫化反应的最大转矩;  $t_0$  为硫化反应诱导期。

在 25 t 电热平板硫化机上进行一段硫化, 硫化温度为 170 °C; 将试样在烘箱中进行二段硫化, 硫化温度为 180 °C, 时间为变量。

#### (3) 平衡溶胀

将硫化胶试样于室温下在乙酸乙酯中溶胀。根据 Flory-Rehner 公式<sup>[3]</sup> 计算硫化胶的表观交联密度 ( $V_r$ )。

#### (4) 平衡应力-应变

采用国产 DXLL-2500 型电子拉力试验机进

作者简介: 陈朝晖(1973-), 男, 广西桂林人, 华南理工大学材料与工程学院讲师, 博士, 主要从事高分子材料成型加工方面的研究与教学工作。

进行测试, 将宽为 6 mm、标线间距为(25 ± 0.5) mm 的哑铃状试样进行拉伸, 横梁拉伸速度为 20 mm·min<sup>-1</sup>。试样经 4 次预拉伸后记录第 5 次拉伸时的应力-应变曲线及有关数据, 按 Mooney-Rivlin 公式<sup>[2]</sup> 计算交联网络参数。

(5) 压缩永久变形

压缩永久变形按 GB 1683—81 进行测试, 试验条件为 150 °C × 22 h, 试样直径为 (10 ± 0.2) mm, 压缩率为 30%。

2 结果与讨论

2.1 酸值

活性氯型 ACM 常采用碱金属皂/硫黄体系进行硫化, 如图 1 所示。其中碱金属皂呈碱性, 在硫化反应中作为氯的受体, 起促进交联反应的作用。若体系中存在酸性物质, 则不利于交联反应进行, 使体系的交联密度下降, 影响交联网络结构的完整性。

经测量, 硬脂酸、加工助剂 DF 和 WB 的酸值

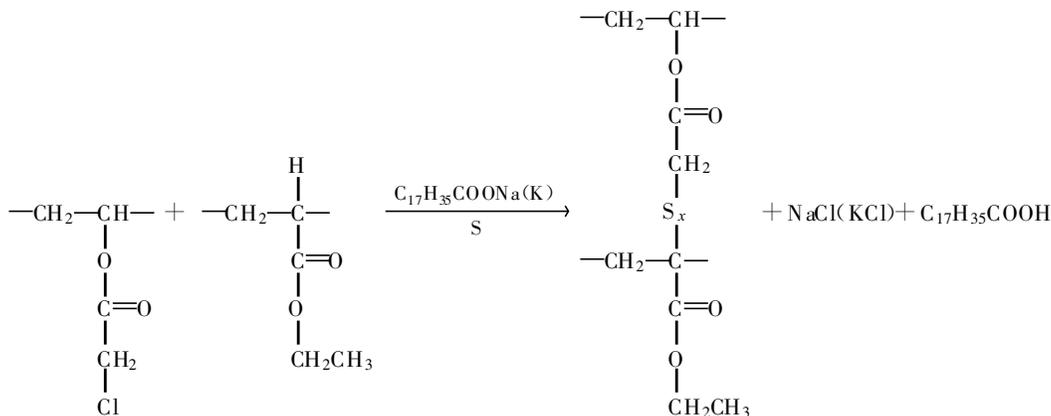


图 1 ACM 与皂/硫黄的交联反应

分别为 281.2, 136.9 和 70.0, 即加工助剂 DF 的酸值约为硬脂酸的 1/2, 而加工助剂 WB 的酸值仅为硬脂酸的 1/4。

2.2 一段硫化特性

3 种加工助剂对 ACM 胶料硫化特性的影响见表 1。由表 1 可见, 随着加工助剂用量的增大,

焦烧时间  $t_{10}$  和正硫化时间  $t_{90}$  均有所延长,  $M_L$  和  $M_H$  均下降, 硫化反应速率常数  $K$  减小。其中以硬脂酸的变化最为明显, DF 次之, WB 最小, 这表明加工助剂的酸值对 ACM 硫化反应特性参数的影响较大。由于酸性抑制了碱金属皂的作用, 使硫化反应速度减慢, 硫化程度降低。

表 1 加工助剂对 ACM 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	硬脂酸			DF			WB		
用量/份	0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
$t_{10}/\text{min}$	2.6	2.9	3.3	3.7	2.9	3.0	3.3	2.7	2.7	2.8
$t_{90}/\text{min}$	6.6	8.1	8.6	9.1	7.6	8.1	8.7	7.0	7.2	7.4
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.7	5.6	5.2	5.1	5.6	5.5	5.4	5.7	5.6	5.6
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	37.1	32.4	26.2	23.1	35.0	32.0	29.4	36.7	36.2	35.5
$K/\text{min}^{-1}$	0.36	0.24	0.21	0.18	0.28	0.23	0.20	0.33	0.32	0.30

2.3 一段硫化交联密度

硫化胶的物理性能与橡胶在硫化过程中形成的网络结构密切相关。由平衡溶胀测试可求得硫化胶的表观交联密度  $V_r$ , 它包括聚合物之间的化学交联和物理缠结、填料与聚合物之间的化学结

合及物理吸附等。由平衡应力-应变测试可求得表征硫化胶网络结构的参数  $C_1$  和  $C_2$ ,  $C_1$  与化学交联有关,  $C_2$  与物理交联及网络缺陷有关<sup>[2]</sup>。

3 种加工助剂对一段硫化 ACM 硫化胶交联密度的影响见表 2。

表2 加工助剂对一段硫化 ACM 硫化胶交联密度的影响

项目	空白		硬脂酸					DF					WB				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
$V_r$	0.211	0.215	0.209	0.205	0.204	0.202	0.213	0.216	0.213	0.210	0.207	0.212	0.213	0.208	0.206	0.204	
$C_1$ /MPa	0.091	—	0.080	—	0.075	0.072	—	0.085	—	0.079	0.076	—	0.089	—	0.086	0.082	
$C_2$ /MPa	0.081	—	0.150	—	0.171	0.192	—	0.139	—	0.161	0.184	—	0.124	—	0.134	0.161	

由表2可见,随着加工助剂用量的增大,ACM硫化胶的 $V_r$ 在助剂用量较小(硬脂酸为0.5份、DF和WB均为1.0份)时出现峰值;ACM硫化胶的 $C_1$ 值减小, $C_2$ 值增大。其中,变化幅度以硬脂酸最大,WB最小,DF居中。这是因为加工助剂改善了炭黑在胶料中的分散,增强了炭黑与ACM胶料之间的物理缠结作用;同时加工助剂的酸性对ACM胶料化学交联产生不利影响,当助剂用量较大时,后一因素对交联密度的影响占主要地位。

#### 2.4 $V_r$ 与二段硫化时间关系

3种加工助剂对ACM硫化胶 $V_r$ 与二段硫化时间关系的影响分别见图2~4。

由图2可见,随着二段硫化时间的延长,无加工助剂的ACM硫化胶 $V_r$ 在二段硫化时间约为2h时出现峰值,之后开始下降,当二段硫化时间超过8h, $V_r$ 变化趋于平缓。这是因为进行二段硫化时,ACM继续发生脱氯反应,一段硫化时尚未反应的游离硫黄可起到交联作用;同时一段硫化时形成的多硫交联键在二段硫化中亦可能部分发生向低硫键转变的过程<sup>[4]</sup>,提高了硫黄对ACM硫化胶的交联效率,从而导致ACM硫化胶交联

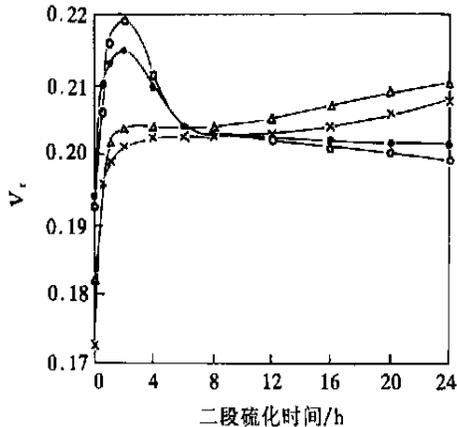


图2 硬脂酸用量对ACM硫化胶 $V_r$ 与二段硫化时间关系的影响

○—0份;●—1.0份;△—2.0份;×—3.0份

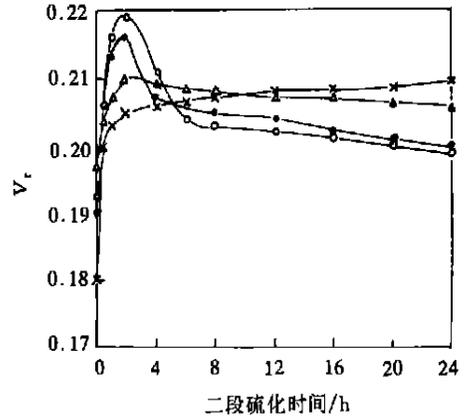


图3 加工助剂DF用量对ACM硫化胶 $V_r$ 与二段硫化时间关系的影响

注同图2

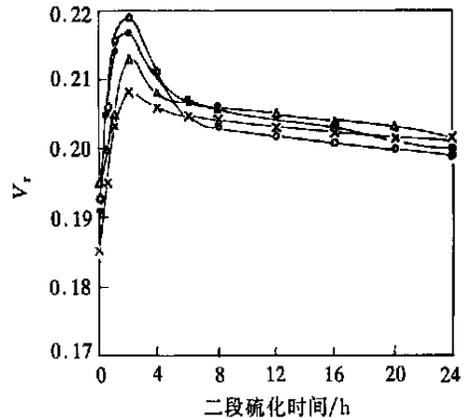


图4 加工助剂WB用量对ACM硫化胶 $V_r$ 与二段硫化时间关系的影响

注同图2

密度增大, $V_r$ 出现峰值。当二段硫化时间较长时,部分键能较低的多硫键因老化发生断裂,导致交联密度降低, $V_r$ 值减小。因此二段硫化实际上是一个硫化与老化竞争的过程,当二段硫化时间较短时,以硫化交联为主;二段硫化时间较长时,以老化为主,因此二段硫化时间不宜过长。

由图2~4可见,当硬脂酸用量为1.0份时,在二段硫化约2h时, $V_r$ 出现峰值,但低于相应

无加工助剂的 ACM 硫化胶; 当其用量超过 2.0 份时,  $V_r$  曲线无峰值出现, 且随二段硫化时间的延长,  $V_r$  略有增大。当加工助剂 DF 用量在 2.0 份以内时, 随着用量的增大,  $V_r$  峰值减小; 当其用量为 3.0 份时,  $V_r$  曲线无峰值。而加工助剂 WB 用量为 1.0~3.0 份时,  $V_r$  均出现峰值, 且随其用量的增大,  $V_r$  峰值减小。

出现上述  $V_r$  的变化规律主要是因为加工助剂的酸值影响了 ACM 胶料的硫化交联反应进程, 使  $V_r$  峰值降低, 甚至不出现峰值。其中以硬脂酸表现得最为显著, DF 次之, 而 WB 对 ACM 硫化胶的交联密度影响较小。

### 2.5 压缩永久变形与二段硫化时间关系

活性氯型 ACM 需要经过高温二段硫化才能获得满意的压缩永久变形值。3 种加工助剂对 ACM 硫化胶压缩永久变形与二段硫化时间关系的影响分别见图 5~7。

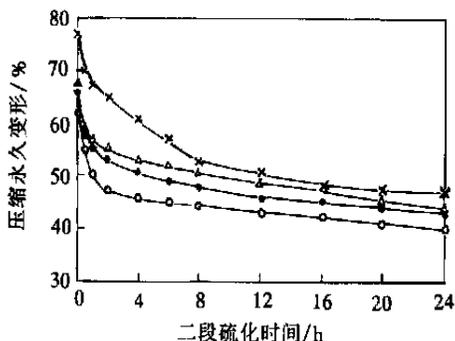


图 5 硬脂酸用量对 ACM 硫化胶压缩永久变形与二段硫化时间关系的影响  
注同图 2

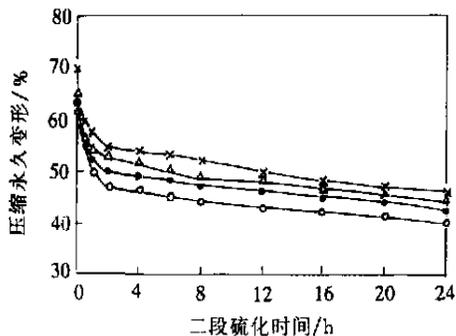


图 6 加工助剂 DF 用量对 ACM 硫化胶压缩永久变形与二段硫化时间关系的影响  
注同图 2

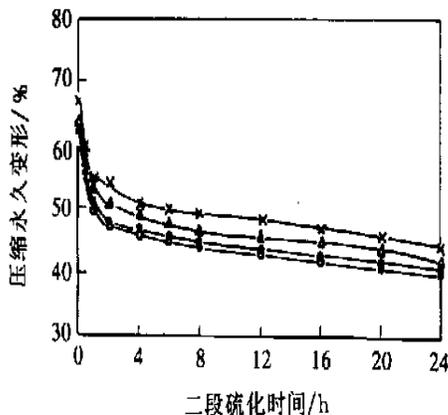


图 7 加工助剂 WB 用量对 ACM 硫化胶压缩永久变形与二段硫化时间关系的影响  
注同图 2

由图 5 可见, 随着二段硫化时间的延长, 无加工助剂的 ACM 硫化胶压缩永久变形先迅速下降, 达到一定时间后变化趋于稳定。这与  $V_r$  随二段硫化时间变化的规律有所不同, 说明压缩永久变形性能不仅与交联密度相关, 同时也与体系交联键类型有着密切的联系。二段硫化初期压缩永久变形值的迅速下降主要是由于 ACM 发生脱氯交联反应, 增大了体系的交联密度, 使胶料弹性恢复能力提高; 随着二段硫化时间的延长, 虽然交联密度因胶料老化而有所下降, 对压缩永久变形性能产生不利影响, 但是胶料体系的交联网络结构中存在着多硫键向低硫键和碳-碳键的转变过程。由于低硫键和碳-碳键键能高于多硫键, 因此交联键在高温条件下的稳定性提高, 有利于提高压缩永久变形性能。在这些因素的综合作用下, 随着二段硫化时间的延长, 压缩永久变形值的变化趋于平稳。

由图 5~7 可见, 使用加工助剂后, ACM 硫化胶的压缩永久变形变化规律与无加工助剂时相似, 即随着二段硫化时间的延长, 压缩永久变形下降。但压缩永久变形达到平衡稳定阶段所需的二段硫化时间则根据加工助剂的种类和用量而有所不同。加工助剂 WB 和 DF 达到平衡阶段所需的时间随其用量的增大而缩短; 而硬脂酸达到平衡阶段所需的时间则随其用量的增大而延长。在相同的二段硫化时间内, ACM 硫化胶的压缩永久变形随着加工助剂用量的增大而增大, 表明加工助剂对压缩永久变形性能产生不利的影响, 这也是因为加工助剂的酸性影响了 ACM 交联反应进程

及交联网络结构的完整性所致。其中压缩永久变形增大幅度以硬脂酸最为显著,而 WB 与 DF 二者结果较为接近。

### 3 结语

在使用加工助剂改善 ACM 胶料加工性能的同时,必须考虑到加工助剂的酸性对 ACM 硫化交联网络结构和物理性能的影响。由于加工助剂的酸性延迟了碱金属皂/硫黄硫化体系的硫化进程,使硫化反应速度减慢,硫化程度下降。因此应合理选择加工助剂的种类,且加工助剂的用量应控制在适宜的范围内。加工助剂 DF 对改善 ACM 胶料的加工性能具有良好的效果,对 ACM

硫化交联网络结构和物理性能的影响程度小于硬脂酸,接近于 WB,因此加工助剂 DF 适合在 ACM 胶料中应用。

### 参考文献:

- [1] 陈朝晖, 范洪, 王迪珍. 新型加工助剂 DF 在 ACM 胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2002, 49(1): 19-25.
- [2] 三田英介, 稻垣慎二, 冈本弘. 活性填充剂配合氯丁橡胶的交联反应[J]. 日本ゴム协会誌, 1994, 67(7): 516-521.
- [3] 李继蓉. 硫化橡胶溶胀指数(SI)测定方法的研究[J]. 橡胶工业, 1988, 35(4): 227.
- [4] 吴驰, 陈朝晖, 罗东山, 等. 二段硫化对聚丙烯酸酯橡胶结构与性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(10): 579.

收稿日期: 2001-09-14

## Effect of processing aid DF on crosslinking network structure of ACM rubber

CHEN Zhao-hui, FAN Hong, WANG Di-zhen

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The effect of a new processing aid DF on the crosslinking network structure of ACM rubber was investigated and a comparison test of DF was made to conventional processing aid (stearic acid) and imported processing aid (WB). The results showed that the acidity values of three processing aids were in order of stearic acid > DF > WB; the acidity of processing aid delayed the curing process of alkali metal soap/sulfur curing system to decrease the curing rate and state; the effects of processing aids on the crosslinking density of the first-stage cured ACM rubber were in order of stearic acid > DF > WB; the effects of the increase of processing aids additional level on the increase of the compression set for the second-stage cured ACM rubber were in order of stearic acid > WB = DF.

**Keywords:** processing aid; ACM rubber; crosslinking network; crosslink density; compression set

### 欢迎订阅《中国橡胶及相关企业名录》

(2001. 10 版)

本名录以《橡胶及相关企业名录》1999 年版为基础,参照其它相关名录,经发函至原单位核实,作了大量的删除和更正,并通过有关行业信息机构收集了大量的相关行业的信息,新增企业 1 000 余家,时间截止 2001 年 10 月。本《名录》收录企业较全,范围较广。除了收录全国各地的橡胶制品生产企业、橡胶制品用原材料、设备及仪器供应厂家外,还收录了全国橡胶科研机构,国外有

关驻华办事机构等。内容包括企业名称、地址、电话、传真、电子信箱、网址、主要产品及产量等项信息。除此之外,本书还增加了企业分类索引,更方便读者查找所需信息。订购办法:定价:120.00 元。联系地址:北京西郊半壁店;邮编:100039;邮局汇款收款单位:北京橡胶工业研究设计院图书馆;银行汇款收款单位:帐户 北京橡胶技术有限公司,开户行和帐号 北京工商银行海淀支行永定路分理处 06534271;联系人:戴雅君,陈静;电话兼传真:(010)68189540。