

产品应用

丙烯酸酯橡胶加工配合助剂

吕咏梅

(中石化集团南京化工厂, 江苏 南京 210038)

1 背景资料

丙烯酸酯橡胶简称 ACM, 是以丙烯酸酯为主单体经共聚而得的弹性体, 其主链为饱和碳链, 侧基为极性酯基; 由于特殊结构赋予其许多优异的特点, 主要用于汽车工业而被誉为“高性能汽车胶”。

ACM 制品用于生产数十种汽车配件, 其中应用最多的是各种高温耐油密封件, 根据国家统计局公布的 2003 年汽车的产量为 449 万辆, 汽车保有量约为 2200 万辆, 发展速度远远超出国家“十五”规划, 预计 2005 年汽车产量将达到 500 万辆, 汽车保有量将达到 2500 万辆。目前国内主要轿车、客车和载重货车平均每辆车消费 ACM 约为 0.8kg 左右, 按国家汽车工业发展速度预测, 2005 年汽车生产需要 ACM 将达到 0.5 万 t, 社会维修量需要消耗 ACM 将达到 0.75 万 t; 因此预计我国 2005 年国内汽车工业对 ACM 的需求将达到 1.25 万 t, 尚不包括国内用于出口的密封件制品对 ACM 的消耗, 未来 3~5 年内将是我国 ACM 需求的高峰期。随着我国汽车工业的迅猛发展, 展现出良好发展前景, 成为国内倍受关注和积极发展的高新材料之一。

目前国内有数家企业生产 ACM, 但是远远不能满足国内市场需求, 主要依赖进口满足国内需求, 更值得注意的是由于 ACM 的配合和加工的特殊性, 不同厂家生产的 ACM 具有不同的配合和加工要求, 而国内 ACM 制品生产企业对加工和配合研究重视不够, 影响了我国 ACM 的推广应用, 因此加快对 ACM 配合加工中助剂应用问题显得比 ACM 合成与生产更为重要和迫切。

2 配合加工助剂

2.1 硫化剂

ACM 的硫化剂要根据引入聚合物的官能团来确定, ACM 的共聚单体可分为主单体、低温耐油单体和硫化点单体等三类单体。主单体, 常用的主单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯等; 低温耐油单体, 主要有丙烯酸烷氧醚酯、丙烯酸甲氧酯、丙烯酸聚乙二醇甲氧基酯、顺丁烯二酸二甲氧基乙酯等; 硫化点单体, 为了使 ACM 方便硫化处理, 其中目前工业化应用的主要有含氯型的氯乙酸乙烯酯、环氧型甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油酯、双键型的 3-甲基-2-丁烯酯、亚乙基降冰片烯; 羧酸型的顺丁烯二酸单酯或衣糠酸单酯等。

ACM 典型的硫化点及硫化剂配合见表 1。

表 1 ACM 的典型硫化点及硫化剂配合

硫化点	硫点单体	
氯	2-氯乙基乙烯基醚	皂/硫黄
	氯乙酸乙烯酯	多胺、有机酸、铵盐
活性氯	氯代乙酸环醇酯	三嗪/二硫代氨基甲酸盐
	烯丙基缩水甘油醚	有机酸铵盐、二硫代氨基甲酸盐
环氧基团	烯丙基缩水甘油醚	咪唑/酸酐、异氰脲酸/季铵盐
	亚乙基降冰片烯	硫黄/促进剂、过氧化物
双键	顺丁烯二酸单酯	聚胺/碱类促进剂、季铵盐
羧基		

目前市场上销售的 ACM 产品主要是活性氯型产品, 活性氯型 ACM 最常用的硫化剂组成的硫化体系有:

- ①皂/硫黄并用硫化体系, 该体系工艺特点是工艺性能好、硫化速度较快, 胶料的贮存稳定性好, 但是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, 采用该体系硫化胶的热老化性能好, 压缩永久变形小, 但是工艺性能稍差, 有时会出现粘模现象, 混炼胶贮存期较短, 硫化程度不高, 一般需要二次硫化; ③TCY(1, 3, 5-三巯基-2, 4, 6-均三嗪)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, 工艺性能一般, 但是对模具腐蚀性较大, 混炼胶的贮存时间短, 易焦烧。

环氧型 ACM 常采用多胺、有机羧酸铵盐、二硫代甲酸盐、季铵盐/脲硫化剂; 为了提高反应速率, 改善反应选择性, 可采用适当的促进剂, 如各种路易氏碱或酸等都是有效的。采取多胺或二胺基甲酸盐类硫化体系, 胶料的焦少时间短; 而有机羧酸铵类体系, 虽然抗焦烧能力得到改善, 但是硫化速度较慢, 而采用邻苯二甲酸酐/咪唑、胍/硫黄的硫化体系硫化环氧型 ACM, 可以有效克服这些缺点。有文献报道采用季铵盐/脲, 硫化速度快、硫化胶性能好。

羧酸盐型 ACM 可以采用异氰脲酸/三甲基十八烷基溴化铵、三聚硫氰酸/二丁基二硫代氨基甲酸锌或季铵盐/环氧化物为硫化体系; 而双键型的硫化剂和硫化体系的选择可以采用通用型二烯烃类橡胶的硫化体系。

近年来对 ACM 共混胶的硫化剂进行大量研究, 如 N, N'-二(亚肉桂基-1, 6-己二胺)可用于 ACM/氟橡胶并用配方; TCY 硫化体系可用于 ACM/丁腈橡胶并用配方; ACM/氯醚橡胶并用的胶料可以采用硫化促进剂 NA-22 硫化等。

2.2 填充补强剂

ACM 是非结晶性橡胶, 纯生胶的机械强度仅有 2MPa 左右, 必须添加补强剂才可以使用, 试验证明, ACM 胶料采用高耐磨炭黑、快压出炭黑、半补强炭黑和喷雾炭黑较好, 一般随着炭黑粒子变细, 补强性能提高, 但是压缩变形也变大。ACM 不宜使用酸性补强填充剂, 如槽法炭黑和气相法白炭黑等。

经过试验和应用表明, 高耐磨炭黑是 ACM 最理想的填充补强剂。主要由于高耐磨炭黑属于硬质炭黑, 粒子细, 比表面积大, 结构性好, 与橡胶分子链间的相互作用强, 补强性能高; 填充后硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度明显提高; 对于同一种高耐磨炭黑, 填充量不同时, 性能变化也

十分明显, 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度随填充量的增加而增大, 永久变形减小。试验表明, 当填充量 20phr 时, 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度都偏低, 而填充量达到 80phr 时, 虽然有较高的定伸应力和撕裂强度, 但是扯断伸长率明显下降, 硬度增加太大, 最佳的填充量在 40~60phr 之间, 有较好力学性能, 此外胶料随着炭黑量增加, 硫化速度也明显提高。

油封用胶料一般是浅色的, 所以填充补强剂可用中性或偏碱性的沉淀法白炭黑、沉淀硅酸钙、硅藻土、滑石粉等白色填料, 其他产品只起到惰性填料的作用, 仅白炭黑具有较强的补强作用。但是白炭黑的 pH 值会严重影响硫化速度, 所以选择白色填料时应小心从事, 白炭黑的 pH 值越高, 则硫化速度越快, 从而导致交联密度增大; 在使用高 pH 值范围的白炭黑时必须注意混炼时的生热状况, 当胶料温度超过 150℃时, 胶料粘度有急速升高危险, 致使白炭黑与 ACM 在成型后不易牢固结合在一起, 因而补强效果不好。为了解决这个问题, 通常加入硅烷偶联剂对提高界面结合度是十分有效的, 可以使用的为胺类、乙烯类、环氧类硅烷偶联剂, 在实际操作中常用硅烷偶联剂 KH-550 和 Si69, 用量一般为 0.5~3.0 份, 随着硅烷偶联剂用量增大, 胶料的强度和硬度增大, 扯断伸长率和回弹性降低。

为了增加胶料的耐磨性, 可以加入石墨粉、二硫化钼、碳纤维等润滑性填料。其中碳纤维用量为 5~10 份时还可以起到提高胶料拉伸强度和耐热老化的作用, 但是应用成本比较高; 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, 用量较大时候对硫化同样会产生不良影响。

2.3 防老剂

ACM 本身具有良好的耐热老化性能, 在常规下使用不需要添加防老剂。但是考虑到 ACM 的主要制品需要长期在高温和油中使用, 一般 ACM 的密封制品工作环境较高, 温度一般在 150~170℃, 因此需要添加一定量的防老剂。防老剂选择要求在高温条件下不挥发、油环境中不被抽出的防老剂品种。

目前国外主要采用是美国尤尼罗伊尔公司防老剂 Naugard 445 和日本 Ouchi Shinko 公司的

防老剂 Nocrac[#] 630F, 目前国内销售的主要是防老剂 Naugard 445。该品种是二苯胺类橡胶防老剂, 保护橡胶免受热和氧的破坏。主要特点是低挥发性, 在高温下也可提供极佳的保护; 添加量很少时也很有效; 不会产生气泡; 对硫化影响很少或不影响硫化, 是丙烯酸酯橡胶中最好的耐热抗氧化剂。

由于进口产品有时购买困难, 国内加工企业选用喹啉类防老剂 RD、二苯胺类防老剂 BLE 或者高效对苯二胺类防老剂 4010NA 和 4020, 但是由于 ACM 对防老剂性能要求并不高, 主要要求在高温下不挥发、油环境下不抽出, 因此选择普通型防老剂时候没有选择价格较高的高效对苯二胺类防老剂 4020, 一般防老剂丁、RD 和 BLE 亦可以使用, 但是这几个品种在 150℃条件下具有良好的防老化性能, 但是当温度达到 175℃时候, 它们老化性能明显下降, 使 ACM 耐高温性能不能得到充分发挥。值得关注的是国内遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂开发的 ACM 高温条件下专用的橡胶防老剂 TK-100, 由苯胺化合物等为原料经过多元复合而成, 经过大量使用证明防老剂 TK-100 对活性氯型 ACM 具有优异的耐高温老化性能, 特别适合在高于 150℃的条件下使用; 适应于活性氯型 ACM 所常用的不同硫化体系; TK-100 的防老化性能随用量增加而增强, 在一般条件下用量在 3~6 份为宜, 存在着比其他防老剂用量大等缺点。

2.4 增塑剂

使用增塑剂不仅可以改善 ACM 耐低温性能, 还可以改善耐油性和胶料的流动性能, 选择增塑剂, 要着重考虑增塑剂在试验油中的抽出性、在热空气中的挥发性及粘度降低的影响。因此一般不适合选择低相对分子量的挥发性增塑剂, 在高温下会被分解挥发而且会被热油从胶料中抽出, 既容易在高温硫化下起泡, 也会使制品在高温油中工作时失效。一般 ACM 添加 5~10 份聚酯类增塑剂, 分析所用增塑剂的效果的方法是, 胶料在高温热老化后的重量变化评价高温下的挥发性; 胶料浸油后的体积变化确定其被油抽出情况。

2.5 润滑剂

ACM 在采用开放式炼胶机加工时, 容易产生大量的热, 即使通过冷却水冷却, 仍然粘辊较严

重, 给操作带来极大不便, 因此需要添加一定数量的润滑剂来改善加工性能, 皂/硫黄硫化体系中的皂具有一定的外润滑剂作用, 硬脂酸对胶料具有润滑作用, 但是用量超过 1.5 份时, 会对胶料产生延迟硫化的作用。实验证明添加一定量白矿物油、聚乙二醇、甲基硅油等中性润滑剂, 都能明显改善胶料的粘辊性, 并降低了胶料的粘度, 提高流动性, 而且对 ACM 胶料的耐寒性也有良好的作用; 尤其是甲基硅油效果更为明显, 但是含白矿物油和甲基硅油的硫化胶料, 容易被油类物质抽出, 并且使用甲基硅油作为润滑剂, 其成本也会增大, 相比之下, 聚乙二醇从性价比上比较合理。

许多资料报道, 单硬脂酸山梨糖醇酐酯作为中性润滑剂, 对硫化没有延迟影响, 可以改善胶料粘辊性和降低粘度; 硬脂酰胺类可以改善脱模性; 缩水甘油型环氧树脂不仅对 ACM 有增塑作用, 而且可以降低胶料粘度, 改善压缩变形而不影响耐低温和耐油性; 少量的低分子量聚乙烯(1~3 份)可以提高胶料压出速度和制品表面光滑性, 改善模腔中的胶料流动性; 在选择润滑剂时候要注意不致影响胶料的自粘性和与金属粘合性, 对金属骨架油封胶料至关重要。

2.6 防焦剂

ACM 与其他胶相比易产生焦烧现象, 最常用的防焦剂是 N-环己基硫代钛酰亚胺(防焦剂 CTP); 日本东亚油漆公司推出的防焦剂磺酰亚胺的衍生物对含氯型和环氧型 ACM 均有好的防焦性能; 在 ACM 胶料中添加 0.5~1 份 N-间苯撑双马来酰亚胺在加工温度(120℃)下有防焦作用, 而在硫化温度下(140℃以上)又具有活化硫化作用, 起到硫化调节剂的作用。

2.7 金属氧化物

含氯硫化活性单体的 ACM 中活性氯原子与 TCY 在硫化或热老化反应中易于脱氯而产生氯化氢, 氯化氢对硫化反应有抑阻作用, 促进聚合物降解并对金属产生较强的腐蚀作用。因此加入一定量的金属氧化物在硫化体系中, 一方面可以中和硫化过程中产生的 HCl, 抑制逆反应进行, 促进硫化反应, 也可以提高硫化胶的耐热性; 另一方面通过吸收 HCl, 可以减轻或者消除由于 HCl 的析出而对金属模具产生腐蚀, 因此金属氧化物成为影响胶料硫化程度和胶料性能的重要添加剂。

试验对 CaO 、 ZnO 、 MgO 、 PbO 等几种常用的金属氧化物对硫化性能影响进行比较发现, 胶料中添加了金属氧化物后, 普遍提高了硫化速度和硫化胶的硬度, 但是定伸拉力、拉伸强度和撕裂强度的变化则随着金属氧化物种类和用量的不同而异。其中 ZnO 和 MgO 对提高拉伸和撕裂强度的效果较为明显, 优于 CaO 和 PbO , 但是定伸应力不如 CaO 。扯断伸长率以 MgO 的较高和较平稳, 对于压缩永久变形而言, 4 种金属氧化物加入均有明显好处。另外添加金属氧化对 ACM 胶料的耐热空气稳定性是有帮助的。金属氧化物在交联中所起的作用可以从 TCY 交联 ACM 的反应机理上得到解释, 因为 TCY 交联 ACM 的反应一般认为是亲核取代反应, 金属氧化物的加入, 促进了阴离子的形成速度, 为亲核取代反应创造了有利条件, 提高了硫化胶的交联度。

2.8 其他

在硫化过程中添加三乙醇胺、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等硫化活化剂, 可以克服白炭黑对硫化的不利影响, 缩短胶料焦烧时间, 提高拉伸强度和定伸应力等。

近年来, 新型配合剂也不断在 ACM 胶料中应用, 如加工助剂 FL (德国 KETTLITZ 公司产品)、橡胶内脱模剂模得丽 955P 和分散剂 Z-78 (北京橡胶工业研究设计院产品) 的应用对 ACM 胶料混炼功率消耗降低、流动性的提高、压缩永久变形性的改善和含胶率的减少都十分有利。

3 结束语

随着我国汽车工业的发展, 对 ACM 的数量、品种和性能都提出了更高的要求, 尽管目前国内 ACM 的生产厂家较少、能力较小, 但是我国经过多年来研究开发, 积累了一定的应用经验, 今后国内在完善 ACM 合成技术的同时, 要加快 ACM 应用技术和助剂配合等方面研究, 生产出更多更好的 ACM 制品满足国内市场需求。

安全使用“脱硫罐”的几点建议

近年来, 有不少生产再生胶的厂家经常来信

询问有关脱硫罐的使用方法, 其中使用“上下口脱硫罐”的企业问的最多, 根据多年来的经验本人在这里提出几条建议, 以供大家参考:

1. 脱硫罐的种类。目前, 社会上有好几种脱硫罐, 不同的脱硫罐及安全系数是不同的, 在利益的驱动下有的企业会夸大安全系数, 有的把设备说成完美无缺, 甚至说成“天下第一”, 这是不正确的, 任何事物只能是完善和提高, 因此用户在选购时要多听多看一些, 这有益于决策。

2. 关于快开门的使用。国家劳动部门对“快开门”装置有严格的标准, 并制订了快开门的适应范围, 如上海市劳动局对压力在 1.6MPa 以上的设备不准使用“快开门装置”, 如要使用必须加装安全装置, 以确保设备的安全。但有些地区对“快开门装置”在认识及执行上, 有不同的看法, 因此“快开门、上下口脱硫罐”更要注意安全操作, 要做到: 第一, 经常检查液压件磨损程度, 密封效果, 一旦发现有异常时应及时检修, 不能拖延, 以免发生事故, 造成不必要的人员伤亡。第二, 对“上下口脱硫罐”下料时, 进料口不准打开, 当出料完毕要及时合上, 不要让上下口串风, 以免空气中氧气遇罐内高温发生火警现象。第三, 在夏天, 由于温度较高, 出料后要及时摊开。“一面出料, 一面进行炼胶”的流水作业不存在胶料脱硫后堆放引发自燃的问题, 但若企业安全意识不足, 胶料堆放过久就有可能引起自燃, 造成损失。第四, 热态下的脱硫罐严禁敲打, 设备上灰尘应扫除为宜。

3. 放气时压力表必须到“0”位。有些单位职工由于赶产量, 抓时间, 压力表的指针还没有到“0”位, 就打开罐口, 这样容易造成工伤, 是很不应该的。操作人员要严格遵守规程, 就可避免此类事故发生。

4. 加强对职工的安全教育, 提高工作能力。据本人了解, 有的企业非常重视对职工的安全教育, 订立了包括《安全生产须知》、《设备保养维修知识》、《操作规程》等制度, 如天津万达集团再生胶有限公司, 走进这家企业让人感觉到工作、生产都是井井有条的。这里要强调的是企业的法人要有这种意识, 要善于加强对职工的教育, 更要愿意拿出一部分资金, 安排出一些时间让职工受教育, 这样做有利于企业, 有利于职工, 也有利于维护企业的权益。

徐培福