

热预处理时间对 ACM/CM 共混胶性能的影响

郝良赐, 刘长顺, 代欣, 邓涛*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 本文考察了 CM 不同预交联程度对 ACM/CM 共混胶性能的影响。结果表明, 共混胶硫化特性的最高转矩随着 CM 相预硫化程度的增加而增大, 这表明预硫化使 CM 相在共混后交联速度加快, T_r 的变化规律得到验证, 其与 ACM 相交联速度进一步匹配。共混胶拉伸强度先增大后减小, 当预硫化程度为 30% 时, 拉伸强度最大为 13.5 MPa, 超过 30% 后开始下降。经过 100 °C × 72 h 热空气老化后, 当预交联程度为 20% 时扯断伸长率最大为 194%, 超过 20% 后开始下降。在 100 °C × 72 h 的热油老化后, 定伸应力随着预交联程度增加越来越大, 且体积变化率越来越小, 但拉伸强度不断下降。

关键词: ACM/CM; 热预处理; 交联密度; 老化

引用论文: 郝良赐, 刘长顺, 代欣, 等. 热预处理时间对 ACM/CM 共混胶性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(7):45-48.

中图分类号: TQ333.97, TQ333.92

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2026)07-0045-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.07.010

丙烯酸酯橡胶 (ACM) 是以丙烯酸酯单体为主要基本原料, 与氯代醋酸乙烯酯、丙烯腈等通过共聚而成的弹性体。它的主链结构是饱和的分子, 侧链是极性酯基。由于其特殊的结构, 丙烯酸酯橡胶 (ACM) 被广泛应用于一些需要耐热油和高温的密封橡胶制品, 如汽车油封。ACM 不仅具有优异的耐热性, 而且具有耐臭氧性、耐热性和抗紫外线性^[1]。在合成橡胶中, ACM 比硅橡胶和氟橡胶更便宜, 并且在耐热性、耐油性和耐热氧老化性方面又比丁腈橡胶优异, 丙烯酸酯橡胶是一种性价比更高的高温耐油特种橡胶^[2-3]。

氯化聚乙烯橡胶 (CM) 通过高密度聚乙烯 (HDPE) 经氯化工艺制备, CM 分子的主链与 HDPE 相似。具有优良的耐热、耐油、耐化学、阻燃等性能。它的主分子链上没有双键, 所以它是一种饱和橡胶。由于含有极性基团, 破坏了高密度聚乙烯主链的规律性, 使聚合物的性能发生了变化。此外, 橡胶的氯含量也是一个影响其性能的重要因素^[4-5]。

CM 的分子链中缺乏双键, 具有极低的反应活性, 传统的硫黄硫化体系无法有效地进行硫化, 因此, 过氧化物硫化体系和噻唑类硫化体系可以满足这一需求, 从而实现 CM 的硫化。CM 橡胶硫化体系特点为硫化过程中不会产生副产品, 硫化产品的性能优异。

将 ACM 与 CM 共混, 可以较大程度降低成本,

而且 CM 的氯原子赋予了其较强的极性, 可以有效提高两者的相容性, 本身强度也较高, 可以弥补丙烯酸酯橡胶强度较低的缺点。由于 CM 本身硫化速度慢, 与 ACM 硫化速度相差较大, 导致在硫化过程中两相硫化速度不匹配, 影响共混胶的性能。

所以本文对共混胶中的 CM 在 165 °C 先进行热预处理不同的时间, 使其提前硫化, 探索不同热预处理时间对共混后共混胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

ACM, 九江杜威橡胶科技有限公司; CM, 潍坊亚星化学股份有限公司; 其余配料均是常见的工业品。

1.2 主要实验设备

实验用仪器和设备如表 1 所示。

1.3 实验配方

(1) ACM101X 100, 炭黑 N330 50, 白炭黑 15, CaCO₃ 10, MgO 5, DOP 10, TCY 2.5, BZ 2.5。

(2) CM135B 20, 炭黑 N330 50, 白炭黑 15, CaCO₃ 10, MgO 5, DOP 10, TCY 2.5, BZ 2.5。

作者简介: 郝良赐 (2000—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性方面的研究。

* 为通讯联系人

表 1 实验仪器及设备

仪器名称	型号	生产厂家
开炼机	X(S)K-160	上海双翼橡塑机械有限公司
密炼机	XSM-1/20-80	上海科创橡塑机械设备有限公司
无转子硫化仪	M-3000A	台湾高铁公司
平板硫化机	LCM-3C2-G03-LM	深圳佳鑫电子设备科技有限公司
气压自动切片机	GT-7010-AR	台湾高铁公司
电子拉力机	JDL-2500N	天发试验机械有限公司
老化箱	GT-7017-M	台湾高铁公司

1.4 实验方案

CM 热预处理时间对 ACM/CM 共混胶力学行为影响的实验方案如表 2 所示。

表 2 CM 热预处理时间

名称	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CM 预交联程度 /%	0	10	20	30	40
CM 热预处理时间 /s	0	287	404	505	609

1.5 试样制备

分别按照实验配方 (1) 和 (2) 采用常规工艺用密炼机制备 ACM 混炼胶和 CM 混炼胶。将 CM 混炼胶在 165 °C 下分别预硫化实验方案中的不同时间, 再将预硫化之后的 CM 混炼胶与 ACM 混炼胶按照质量比 20:80 的比例在开炼机上混合均匀, 下片, 停放 24 h, 最后将混合的共混胶在平板硫化仪硫化, 硫化条件 165 °C /10 MPa× 不同的硫化时间。

1.6 分析与测试

1.6.1 硫化特性

按 GB/T 16584—1996 测试, 硫化条件为 165 °C × 10 MPa×5 个不同的测试时间。

1.6.2 力学性能

拉伸性能采用电子拉力试验机按照 GB/T 528—2008 进行测试, 拉伸速度为 500 mm/min, 测试温度为室温; 撕裂性能采用电子拉力试验机按照 GB529 标准测试, 测试温度为室温。

1.6.3 硬度测试

硬度为邵氏 A 硬度, 按 GB/T531.1—2008 测定。

1.6.4 热氧老化

老化温度 100 °C, 老化时间 72 h。

1.6.5 热油老化

老化温度 100 °C, 老化时间 72 h, 介质 42# 液压油。

1.6.6 平衡溶胀法测交联密度

溶剂为甲基丙烯酸甲酯, 溶胀时间 24 h。

2.1 硫化特性

CM 热预处理时间对共混胶硫化特性的影响如表 3 所示。由表可知, 随着 CM 相热预处理的时间增加, 共混胶的最低转矩不断增大, 这是因为热预处理使 CM 初步交联, 使共混胶未硫化时交联密度不断增大, 流动性下降。而且随着 CM 相的热预处理的时间增加, 可以看出 t_{90} 在不断下降, 这表明热预处理可以使 CM 提前交联, 这也使其在共混后的交联中可以与 ACM 相交联速度相匹配, 这也加快了整体的交联速度。

表 3 CM 热预处理时间对 ACM/CM 共混胶的硫化特性的影响

序号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
$M_H/(dN \cdot m)$	13.27	12.52	13.42	13.28	13.27
$M_L/(dN \cdot m)$	1.88	1.90	1.95	2.29	2.36
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	11.39	10.62	11.47	10.99	10.91
t_{10}/min	0.33	0.35	0.35	0.35	0.38
t_{90}/min	21.35	20.56	20.59	20.40	20.35

2.2 物理机械性能

CM 热预处理时间对 ACM/CM 硫化胶物理机械性能的影响结果如表 4 所示。由表可得, 随着 CM 热预处理的时间增加, 硬度不断上升, 宏观表明热预处理提高了共混胶整体的交联密度。拉伸强度、定伸应力随着 CM 热预处理时间的增加先增加后减小, 预硫化程度为 30% 时最大, 为 13.5 MPa, 增加主要是因为 CM 热预处理时间的增加提高了体系整体的交联密度, 使体系内交联网络更为紧密, 交联密度的增加表现在宏观物理机械性能上是整体模量的上升, 这也表明在热预处理之后两相硫化速度相近, 使得两相的模量得以匹配。然而之后开始下降主要是因为 CM 预交联程度过大, 其一导致两相在之后的共混过程中难以共混均匀, 其二是导致 CM 的预交联程度过大, 使得两相之间的共交联点减少, CM 的预交联反而成为了应力集中点, 导致在该位置发生断裂, 使断裂伸长率下降, 共混胶拉伸强度下降。

2 结果与讨论

表 4 CM 热预处理时间对 ACM/CM 硫化胶物理机械性能的影响

编号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
硬度 / 邵 A	82	83	83	84	84
拉断强度 / MPa	12.5	13.4	12.6	13.5	12.4
扯断伸长率 / %	234	240	252	206	208
50% 定伸应力 / MPa	2.5	2.4	2.4	3.0	3.0
100% 定伸应力 / MPa	5.2	5.3	5.1	6.7	6.3
200% 定伸应力 / MPa	10.5	11.7	10.4	12.4	11.9
撕裂强度 / kN/m	29.9	26.2	24.0	27.8	29.9
扯断永久变形 / %	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0

2.3 共混胶的凝胶体积分数

共混胶在甲基丙烯酸甲酯中溶胀 24 h 后的 V_r 如表 5 所示。从表中可以看出, 随着 CM 相预交联程度的增加, 共混胶整体 V_r 增大, 这也表明 ACM/CM 共混胶的交联密度增加, 这说明对 CM 进行热预处理可以使 CM 进行提前交联, 使两相交联速度提高, 从而提高了整体的交联密度。

表 5 CM 热预处理时间对 ACM/CM 硫化胶的 V_r 的影响

序号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
V_r / %	22.72	22.96	23.90	23.30	24.77

2.4 共混胶的老化后性能

2.4.1 热氧老化前后性能

100 °C × 72 h 热氧老化后的共混胶物理机械性能如表 6 所示。由表可得, 在经过热氧老化后, 模量整体上升明显, 但从模量来看, 随着 CM 的预交联程度增加, 定伸应力增加, 这主要是因为 CM 相交联密度相差较大, 而这也导致体系内出现较多的应力集中点, 所以在预交联程度超过 20% 后, 扯断伸长率有较为明显的下降, 这也导致拉断强度下降明显。

表 6 热氧老化后 ACM/CM 共混胶物理机械性能

编号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
硬度 / 邵 A	86	87	87	87	87
拉断强度 / MPa	15.1	11.8	13.0	12.6	15.1
扯断伸长率 / %	198	160	194	156	182
扯断伸长率变化率 / %	-15.38	-33.19	-23.02	-24.27	-12.50
50% 定伸应力 / MPa	3.5	3.5	3.5	4.2	4.1
100% 定伸应力 / MPa	7.4	7.5	7.2	8.6	9.1
撕裂强度 / kN/m	32.2	33.2	31.5	33.5	30.1
扯断永久变形 / %	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

2.4.2 共混胶热油老化

100 °C × 72 h 在 42# 液压油下热油老化之后的物理机械性能如表 7 所示, 随着 CM 的预交联程度增加, 50% 定伸应力和 100% 定伸应力都有较为明显的上升

趋势, 且体积变化率逐渐减小, 这表明随着 CM 相与交联程度的增加, 共混胶整体的交联密度增加, 使得液压油小分子难以进入共混胶内, 使其体积变化率逐渐减小。但是由于 CM 相交联程度的增加, 两相的共交联程度下降, 使两相之间的连接能力下降, 且 CM 由于用量少, 反而成为了应力集中点, 这也导致其在预交联程度超过 20% 后, 扯断伸长率出现较为明显的下降, 导致共混胶整体耐热油性能下降。

表 7 热油老化后 ACM/CM 硫化胶物理机械性能

编号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
硬度 / 邵 A	86	87	87	88	87
拉断强度 / MPa	13.3	13.6	11.7	12.8	12.4
扯断伸长率 / %	194	179	201	155	154
50% 定伸应力 / MPa	3.8	4.1	3.5	4.0	4.2
100% 定伸应力 / MPa	7.3	8.3	6.7	8.6	8.1
扯断永久变形 / %	5	5	5	5	5
体积变化率 / %	-4.1	-4.0	-3.5	-2.8	-3.6

3 结论

研究通过改变共混胶中 CM 相的预硫化程度, 考察 ACM/CM 共混胶的性能。随着 CM 相热预处理的时间增加:

(1) 共混胶的最低转矩不断增大, 且 V_r 不断增大, 表明交联密度不断增大。

(2) 共混胶拉断强度、定伸应力先增加后减小, 预硫化程度为 30% 时最大, 为 13.5 MPa。

(3) 共混胶 100 °C × 72 h 热氧老化后, 定伸应力增加, 交联程度超过 20% 后, 扯断伸长率有较为明显的下降。

(4) 共混胶 100 °C × 72 h 在 42# 液压油下热油老化之后, 50% 定伸应力和 100% 定伸应力都有较为明显的上升趋势, 且体积变化率逐渐减小。

参考文献:

- [1] 吴绍吟, 马文石. 丙烯酸酯橡胶的加工与性能 [J]. 特种橡胶制品, 1999(03):3-7.
- [2] 谢长雄. 丙烯酸酯橡胶的性能和应用 [J]. 合成材料老化与应用, 2000 (3):28-30.
- [3] 曾飞. 4 种丙烯酸酯橡胶的性能比较 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(11):76-78.
- [4] 林浩. 氯化聚乙烯及其硫化体系的研究 [J]. 新疆石油学院学报, 1999, 11(1):18-24.
- [5] Zhang Z X, Li YN, Chen Q, et al. Thermal, morphological, and physical mechanical properties of (chlorinated polyethylene rubber)/(chloroprene rubber) blends [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2015, 21(1):18-23.

The influence of heat pretreatment time on the properties of ACM/CM blended rubber

Hao Liangci, Liu Changshun, Dai Xin, Deng Tao*

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: This paper investigates the influence of different degrees of precrosslinking of CM on the properties of ACM/CM blended rubber. The results indicate that the peak torque of the vulcanization characteristics of the blended rubber increases with the increase in the precrosslinking degree of the CM phase, suggesting that precrosslinking accelerates the crosslinking rate of the CM phase after blending. The variation pattern of V_r is verified, further matching the crosslinking rate of the ACM phase. The tensile strength of the blended rubber first increases and then decreases. When the precrosslinking degree is 30%, the tensile strength reaches a maximum of 13.5 MPa, and begins to decrease after exceeding 30%. After hot air aging at 100°C for 72 hours, the maximum elongation at break is 194% when the precrosslinking degree is 20%, and begins to decrease after exceeding 20%. After hot oil aging at 100 °C for 72 hours, the modulus at a fixed extension becomes larger and larger with the increase in precrosslinking degree, and the volume change rate becomes smaller and smaller, but the tensile strength continuously decreases.

Key words: ACM/CM; thermal pretreatment; crosslinking density; aging

(R-03)

大橡塑仿真技术为数智化转型赋能

Dalian Rubber & Plastics simulation technology empowers digital and intelligent transformation

在推动数智化变革过程中，大橡塑聚焦仿真技术与优化设计在全流程中的深度融合，积极融入 IPD 变革，在橡胶机械、石化装备等领域推动设计与仿真的一体化协同，构建了覆盖结构、流体、传热及多场耦合的多维度仿真能力，先后攻克了非牛顿流体流动等行业技术难题，为核心产品的创新开发提供了有力支撑。

随着大造粒机组的大型化和在细分领域的精准适配，对机组的设计提出了更高的要求。在 45 万 t/ 年混炼挤压造粒机组国产化研制过程中，面对大量全新、超大型结构及高难度的非牛顿流体与热流构耦合仿真课题，仿真团队按照“仿真驱动设计”的要求，完成了大量仿真分析与优化任务，为提前预测潜在问题优化方案提升研发质量与成功率奠定了基础。由于该机组体积庞大，导致切粒小车承载负荷高且受力不均。团队对车轮接触截面形状进行仿真计算，经多次迭代，成功将车轮应力降幅到规定值以内，有效避免了后期机组运行中可能因车轮强度引起的设备故障。

新型聚乙烯造粒机组是今年的重点产品，通过仿真计算，优化热油流道布局后，热油流道温差下降 7℃，并联流道流量分配更均匀，为混炼工艺提升和开车阀的结构性设计更改提供了有力的数据支撑。在吹膜及单螺杆挤出机研制中，创造性开发了计算拟合工具，将复杂的理论公式转化为简化的 Excel 表格，结合数据拟合与图表数字化工具，实现产量、转速与压力关系的快速计算与拟合，将原本需数天的计算时间缩短至几小时，有效节省了软件采购成本，减少了工艺试验次数。同时，团队紧跟技术发展趋势，积极利用 AI 大模型探索解决研究难点，系统总结形成内部仿真知识库，沉淀大量关键仿真经验与固化计算方法，显著提升了分析效率，使仿真结果更贴合实际工况，为设计优化提供了精准指导。

摘编自“大橡塑”

(R-03)