

三元乙丙橡胶压缩永久变形的研究

孟宪德 郝炳京 吴 驰 纪奎江

(青岛化工学院橡胶系 266042)

包风英

(青岛橡胶工业研究所 266021)

摘要 研究了不同硫化体系、防老剂及试验温度对4种牌号的三元乙丙橡胶的压缩永久变形的影响。结果表明:采用过氧化物DCP硫化体系硫化的三元乙丙橡胶ESPRENE553牌号硫化胶,可获得较低的压缩永久变形,且随试验温度的升高呈现近似线性增大的程度也较小;加入3份防老剂MB,可进一步降低其压缩永久变形。防老剂RD、防老剂2246及30号机油均可使三元乙丙橡胶压缩永久变形增大。

关键词 三元乙丙橡胶, 压缩永久变形, 过氧化二异丙苯, 防老剂MB

为了获得既具有良好的耐热氧老化性能,又具有较低的压缩永久变形的三元乙丙橡胶(EPDM)硫化胶,国内外进行了不少研究^[1~4]。本文旨在进一步探讨不同品种的EPDM的硫化体系、软化剂、防老剂、硫化时间及硫化温度对其压缩永久变形的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶EP86X、EPT4045、ESPRENE553,此3种牌号三元乙丙橡胶均为日本产品;三元乙丙橡胶TER044/E为意大利产品;氯磺化聚乙烯(CSM)3303为吉林化学工业公司产品。助剂有:硫黄,过氧化物DCP,促进剂TT, TETD, DM, CZ, EZ, 氧化锌, 三氧化二锑, N, N'-间苯甲撑双马来酰亚胺(HVA-2), 防老剂MB, RD, 2246等,均为工业产品。

1.2 试样制备

将三元乙丙橡胶生胶在XK-160型开炼机上薄通5~6次之后,按顺序加入活性剂、防老剂、炭黑、软化剂和硫化剂,再薄通5~6次后下片。混炼胶经停放后,按用LH-Ⅱ型硫化仪所测得的硫化时间在160℃温度下进行

试样硫化。

1.3 性能测试

混炼胶化学应力松弛性能测试系使用YS-I型应力松弛仪,试验温度为130℃。试样的工作部分长度为40mm,在伸长25%之下进行试验。

交联密度的测定系使用819型交联密度测定仪,试验温度为30℃,以甲苯作溶剂。用橡胶溶胀的体积分数 φ_2 的大小来表征交联密度的大小。 φ_2 按下式计算:

$$\varphi_2 = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{mV_s}{mV_b} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - 1 \right] / \gamma}$$

式中 γ ——配方中橡胶的重量百分数;

mV_s ——橡胶溶胀前的毫伏值;

mV_b ——橡胶溶胀后的毫伏值。

压缩永久变形按GB1683-81标准方法测定,试验温度从室温开始至150℃。

2 结果与讨论

2.1 不同牌号的三元乙丙橡胶压缩永久变形性能

不同牌号的三元乙丙橡胶有着不同的性能和用途。采用过氧化物DCP和硫黄硫化体系分别对三元乙丙橡胶EPT4045, EP86X,

ESPRENE553 和 TER044/E 进行硫化,其硫化胶的压缩永久变形数值如表1所示。从表中可以看出,用过氧化物硫化体系的不同牌号三元乙丙橡胶压缩永久变形的大小顺序为: EP86X > TER044/E、EPT4045 > ESPRENE553;而用硫黄硫化体系仍然是 EP86X 为最高。

表1 不同牌号的三元乙丙橡胶
压缩永久变形

生胶牌号	硫化体系	压缩率为30%时的压缩永久变形, %	
		150℃×22h	室温×96h
ESPRENE553	DCP	40	5
ESPRENE553	硫黄	88	8
EP86X	DCP	57	8
EP86X	硫黄	95	18
EPT4045	DCP	43	6
EPT4045	硫黄	87	12
TER044/E	DCP	43	7
TER044/E	硫黄	84	13

注:基本配方 EPDM 100,CSM 5.0,三氧化二锑 5.0,氧化锌 5.0,防老剂 MB 1.5,30号机油 15,硫化体系(过氧化物 DCP 4.0,HVA 2.0,或促进剂 CZ 0.8,促进剂 DM 4.0,促进剂 EZ 1.5,硫黄 0.5)。

2.2 不同硫化体系对三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

不同的硫化体系使得三元乙丙橡胶具有不同的交联键类型、不同的交联密度和弹性。不同硫化体系硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形的数值表明(见表2):过氧化物 DCP 硫化的压缩永久变形最小,它优于秋兰姆无硫硫化体系(表中4号)和低硫高促硫化体系(表中2,3号)。这一点,与不同硫化体系的三元乙丙橡胶硫化胶的化学应力松弛的测定结果(见图1)相一致。

2.3 硫化时间与试验温度对三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

图2~5为表2中的不同硫化体系硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形与硫化时间、试验温度的关系。各图中的上半部分 ϕ_2 为三元乙丙橡胶硫化胶的交联密度(用橡胶溶胀

表2 不同硫化体系硫化的三元
乙丙橡胶压缩永久变形

配合剂及压缩 永久变形	硫化体系编号				
	1	2	3	4	5
DCP	3.0	—	—	—	1.0
促进剂 CZ	—	0.7	—	—	—
促进剂 TT	—	2.5	0.8	2.0	1.0
促进剂 TETD	—	—	—	5.0	—
促进剂 DM	—	—	4.0	—	—
促进剂 EZ	—	—	1.5	—	2.0
硫黄	—	0.4	0.5	—	0.2
HVA-2	1.0	—	—	—	—
压缩永久变 形, %	60	91	91	90	87

注:压缩永久变形试验条件为 150℃×22h,压缩率为 20%。

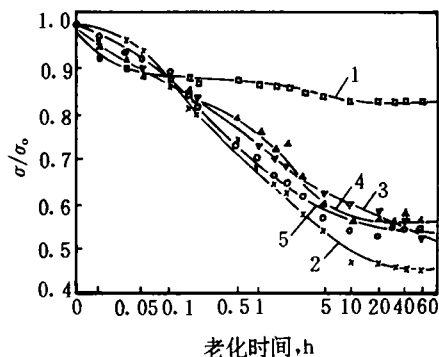


图1 不同硫化体系硫化的三元乙丙橡胶
在 130℃ 的化学应力松弛

注:图1数字的编号与表2中的编号相同; σ_0 为初始应力; σ 为 t 时间的拉伸应力

体积分数表示)与硫化时间的关系。由图中可见,在所试验的硫化时间范围之内,硫化时间对交联密度的影响较小,因而对压缩永久变形的影响也不明显。但是,不同硫化体系的硫化胶压缩永久变形是随着试验温度的提高近似呈线性增大的关系,其中用过氧化物 DCP 为硫化体系的硫化胶的增大幅度低于用其它硫化体系者(见图2~5)。这可说明在高温下,三元乙丙橡胶硫化胶在交联密度一定的条件下,其在高温下的压缩永久变形主要受其耐老化性能高低的影响,这一点也可从图1中得到证明。

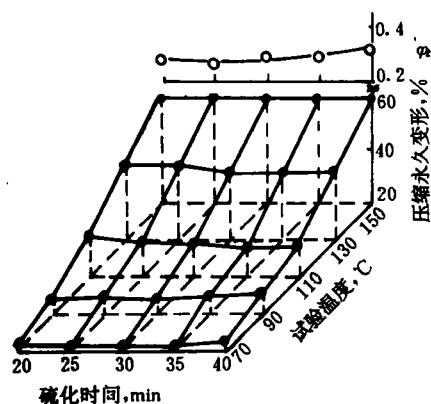


图 2 1 号硫化体系硫化胶的压缩永久变形与硫化时间、试验温度的关系

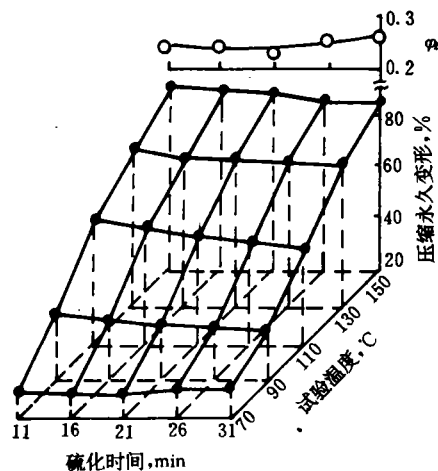


图 3 2 号硫化体系硫化胶的压缩永久变形与硫化时间、试验温度的关系

2.4 软化剂对三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

软化剂主要从以下几方面对三元乙丙橡胶硫化胶的压缩永久变形产生综合性影响, 其一可改变硫化胶的弹性; 其二可改变硫化胶的交联密度; 其三是在高温下的挥发性。30 号机油对过氧化物 DCP 硫化体系硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响如图 6 所示。由图中可看出, 不同用量 30 号机油的加

入均使三元乙丙橡胶压缩永久变形增大, 并且在用量为 10 份时出现极大值。

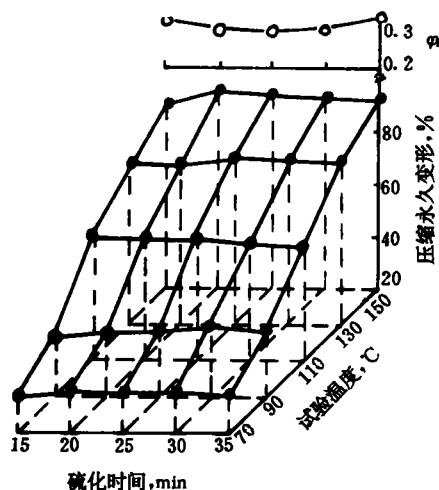


图 4 3 号硫化体系硫化胶的压缩永久变形与硫化时间、试验温度的关系

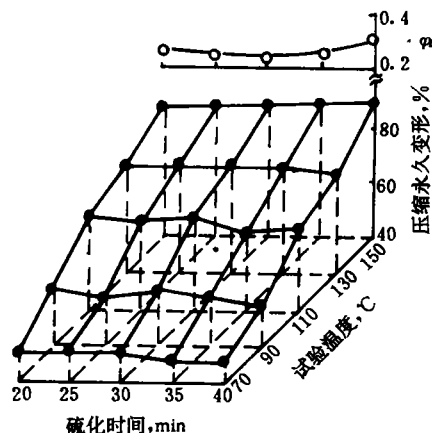


图 5 4 号硫化体系硫化胶的压缩永久变形与硫化时间、试验温度的关系

2.5 防老剂对三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

不同防老剂品种及用量(或并用量)对用过氧化物 DCP 硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,

使用防老剂 MB 的三元乙丙橡胶压缩永久变形降低,而使用防老剂 RD, 2246, 均使压缩永久变形增大。

3 结论

(1) 用过氧化物 DCP 硫化的不同牌号的三元乙丙橡胶压缩永久变形的大小顺序为: EP86X > TER044/E, EPT4405 > ESPRENE553。

(2) 用过氧化物 DCP 硫化的不同牌号的

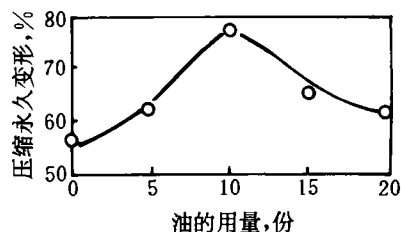


图6 30号机油对用过氧化物DCP硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

表3 防老剂对用过氧化物DCP硫化的三元乙丙橡胶压缩永久变形的影响

防老剂用量及压缩永久变形											
防老剂 MB, 份	—	1	3	—	—	—	—	1	1	—	—
防老剂 RD, 份	—	—	—	1	3	—	—	2	1	1	1
防老剂 2246, 份	—	—	—	—	—	1	3	—	—	1	2
压缩永久变形, %	65	60	58	77	71	77	82	72	65	72	74

注: 压缩永久变形的试验条件 150℃×22h。

三元乙丙橡胶具有较低的压缩永久变形, 并且随试验温度的升高呈近似线性增大的程度也低于表2中的采用2, 3, 4号硫化体系者。

(3) 防老剂 MB 可使三元乙丙橡胶的压缩永久变形降低, 而防老剂 RD、防老剂 2246 及 30 号机油则可使压缩永久变形增大。

参考文献

- 1 米世浩, 特种橡胶制品, [1], 41(1991)。
- 2 日特开昭 64-2614。
- 3 Meerbeck, A. Van & Louvain-ia-Neuve, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 36[2], 1062(1983)。
- 4 Jelencic, J. et al., *ibid*, 43[12], 1091(1990)。

收稿日期 1994-01-11

Study on Compression Set of EPDM

Meng Xiande, Hao Bingjing, Wu Chi and Ji Kuijiang

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Bao Fengying

(Qingdao Research Institute of Rubber Industry 266021)

Abstract The effects of polymer grade, curing system, softener, antioxidant and test temperature on the compression set of ethylene-propylene terpolymer rubber (EPDM) were studied. The data showed that the compression set was lower for ESPRENE 553 cured with dicumyl peroxide (DCP) and would be further improved by adding 3 parts of 2-mercapto benzimidazole (MB). The compression set of EPDM would increase by the addition of antioxidant RD, antioxidant 2246 and No. 30 engine oil.

Keywords EPDM, compression set, dicumyl peroxide, antioxidant MB