

橡胶配合加工技术讲座

第 6 讲 乙丙橡胶(EPR)(续一)

安宏夫

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

EPR 的内聚能低, 分子链上无庞大侧基, 因而能在较宽的温度范围内保持分子链的柔性和弹性。EPR 的基本性能见表 1。

表 1 EPM 的基本性能

项 目	数 值
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.86 ~ 0.87
结晶度(X 射线法)	0
比热容/[$\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]	2.2
导热系数/[$\text{kW} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]	3.6×10^{-4}
热扩散系数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	1.9×10^{-3}
线膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	1.8×10^{-4}
体积电阻率(20 $^\circ\text{C}$)/($\Omega \cdot \text{cm}$)	5×10^{16}
介电强度/($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	30 ~ 35
介电常数(1 kHz, 20 $^\circ\text{C}$)/($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)	2.2 ~ 2.4
脆性温度/ $^\circ\text{C}$	-95
玻璃化温度/ $^\circ\text{C}$	-60
相对空气透过率/ [$\text{cm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{M Pa})^{-1}$]	987
折光率(20 $^\circ\text{C}$)	1.476 ~ 1.481

注: 其它几种橡胶的相对空气透过率为: NR 987; IIR 133; SBR(结合苯乙烯质量分数为 0.23) 640。

3.3 结构与特性的关系

EPR 的性质取决于其分子结构的变化。这些结构上的参数主要包括: 乙烯、丙烯摩尔比, 单体单元及其序列结构, 相对分子质量及其分布, 第三单体种类及其摩尔分数等。

3.3.1 乙烯丙烯摩尔比及单体单元分布

EPR 中的乙烯、丙烯单体摩尔比对其生胶和混炼胶性能、加工行为和硫化胶物理性能均有影响。一般情况下随着乙烯摩尔分数增大, 生胶、混炼胶和硫化胶的拉伸强度提高, 常温下的耐磨耗性能增强, 胶料的加工性

能改善。当乙烯摩尔分数小于 0.70 时, 随着乙烯摩尔分数增大, 链的柔顺性和低温弹性提高, 但硫化胶的抗压缩永久变形和耐热性能下降。当乙烯摩尔分数大于 0.70 时, 随着乙烯摩尔数增大, 加工性能和耐寒性能下降。一般认为乙烯摩尔分数为 0.60 左右时胶料的加工性能和硫化胶的综合物理性能最好, 故乙烯摩尔分数多数都控制在这一范围。

3.3.2 相对分子质量及其分布

用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的 EPR 的平均相对分子质量为: $M_w = 20$ 万 ~ 40 万, $M_n = 5$ 万 ~ 15 万, 用粘度法测得的粘均相对分子质量为 $M_v = 10$ 万 ~ 30 万。

EPR 的重均相对分子质量与门尼粘度密切相关。其门尼粘度 [ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$] 值一般在 25 ~ 90 范围内, 个别也有达到 105 ~ 110 的, 特高门尼粘度者需经充油后方可使用。随着相对分子质量的增大, 其生胶、混炼胶及硫化胶的拉伸强度、弹性、硬度和填充程度均有所提高, 但混炼和挤出等加工性能变差。门尼粘度低于 50 时可在开炼机上加工, 高于 50 时最好在密炼机中加工。

EPR 的相对分子质量分布指数 (M_w/M_n) 一般在 3 ~ 5 之间, 大多数在 3 左右。分布更宽的 EPR 实际上是两种以上不同相对分子质量 EPR 的混合物。相对分子质量分布宽的 EPR 具有较好的开炼机混炼行为和压延性能。提高低相对分子质量的分子摩尔比会改善混炼胶的包辊性能, 但会导致硫化胶的交联密度和物理性能下降, 胶料加工性能变差, 塑炼时门尼粘度下降程度亦较大; 当

相对分子质量高到某极限值以上时,若不加增塑剂便不能进行加工。

3.3.3 第三单体

EPDM 所用非共轭二烯类第三单体的种类及含量,对其硫化速度和硫化胶的物理性能均有直接的影响。目前工业上采用的3种第三单体的结构及其特性见表2。第三单体种类对硫化速度的影响还与硫化体系有关,见表3。从表3可以看出,采用硫黄硫化体系时,ENB型的硫化速度最快,DCPD型的硫化速度最慢,HD型居中;而采用过氧化物硫化时,DCPD型硫化速度最快,EBN型居中,HD型最慢。就耐热性能而言,ENB型高于HD型,HD型高于DCPD型;耐臭氧性能:DCPD型高于ENB型,ENB高于HD型。

表2 EPDM用第三单体的比较

单体种类	主要特征	支化
ENB	硫化速度快,硫化胶拉伸强度高,永久变形小	少量
HD	中等硫化速度,不易焦烧,硫化胶压缩永久变形小	无
DCPD	硫化速度慢,硫化胶永久变形小,有臭味,成本低	高

表3 第三单体对硫化速度的影响

硫化速度	硫黄硫化	过氧化物硫化
最快	ENB	DCPD
一般	HD	ENB
最慢	DCPD	HD

第三单体质量分数用碘值(100g胶中所含碘的质量)表示,第三单体质量分数高者碘值也高,硫化速度快,其硫化胶的定伸应力高,生热和压缩永久变形减小,但胶料的焦烧时间缩短。EPR的碘值范围为6~30,大多数则是在15左右。碘值为6~10其硫化速度较慢,可以与BR并用,但不能与高不饱和橡胶并用;碘值为15左右的为快速硫化型EPR;碘值为20左右的为高速硫化型EPR;碘值在25~30超高速硫化型EPR,可以任

何比例与二烯烃类高不饱和橡胶并用。具体应用时应依据制品的性能要求加以选择。与其它胶种并用应特别注意选用具有适宜碘值的EPR,以实现同步硫化。

4 性能

4.1 一般物理性能

EPR的生胶为一种半透明的白色-琥珀色固体。未脱除残余催化剂金属时,在空气中常呈现淡绿色。在物理形态上EPM的冷流动性较EPDM高,不利于贮存和成型,久存时易发生流动或彼此粘结。EPR的密度为 $0.86 \sim 0.88 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,比其它所有橡胶都小,故单位体积的成本低。

4.2 弹性和低温性能

EPR的弹性,尤其是低温弹性接近于NR,优于SBR。分子中乙烯摩尔分数大于0.45的EPR其最低回弹温度低于 -45°C ,所以在 0°C 以下相当宽的范围内仍为良好的弹性体,其最低回弹温度与分子结构中的乙烯摩尔分数有关,如图1和2所示。

从图1和2可以看出,在一定的乙烯摩尔分数范围内(< 0.80),随着乙烯摩尔分数增大其弹性增大,最低回弹温度降低。乙烯

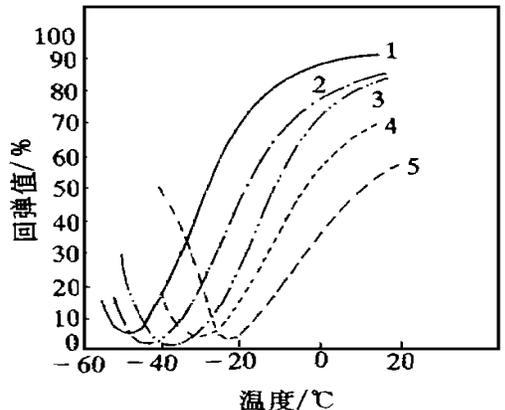


图1 不同乙烯摩尔分数的EPM(相对分子质量为20万~40万)的弹性-温度曲线

1—0.73, 2—0.62, 3—0.52,
4—0.44, 5—0.30

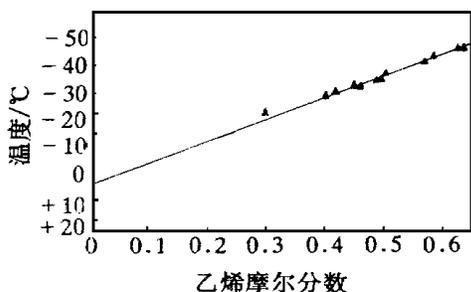


图 2 最低回弹温度与乙烯摩尔分数的关系

摩尔分数为 0.50~0.60 的 EPR 的低温性能最佳。EPR 在低温下一般不结晶, 故弹性较好, 压缩永久变形较小, 其最低使用温度可达 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更低。

4.3 高填充性

EPR 属于非结晶性橡胶, 其纯胶硫化胶的拉伸强度很低, 使用价值不大, 故必须加入填料进行补强。经过填充补强后的胶料, 其硫化胶的力学性能和使用价值大幅度提高, EPR 可以大量填充油类和填料(高达 200 份), 高门尼粘度 EPR 经高填充后, 不仅降低了成本, 而且对物理性能的影响不大, 但是引起弹性降低的程度比 NR 稍大一些。

4.4 化学性能

EPR 的化学稳定性极高, 其耐老化性能优于其它一切通用橡胶。

4.4.1 耐臭氧老化性能卓越

EPR 具有卓越的耐臭氧老化性能, 这是其它二烯烃类橡胶所不具备的显著特点。EPR 耐臭氧老化性能还受第三单体种类的影响, 其中以 ENB 型或 DCPD 型较好。

4.4.2 耐候性能

EPR 的耐候性能优异, 能在恶劣的气候条件下长期使用, 如可在严寒、炎热、干燥及潮湿的环境下长期使用, 而性能不会发生显著的变化。含炭黑的 EPR 硫化胶在阳光下曝晒 3 d 而不发生龟裂, 物理性能变化也很

小, 这是其它不饱和橡胶所没有的宝贵性能之一。不同品种 EPR 之间的耐候性差异方面是 EPM 优于 DCPD-EPDM, 而 DCPD-EPDM 又优于 ENB-EPDM。但 EPR 显色制品需加入紫外线吸收剂, 以防紫外线的催化氧化降解作用。

4.4.3 耐热及耐热氧老化性能

EPR 的耐热及耐热氧老化性能优于其它通用橡胶, 其制品的长期工作温度可达 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最高工作温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其生胶开始缓慢地分解, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其硫化胶的物理性能下降速度亦缓慢, 故 EPR 在 $180\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内仍能在相当长的时间内保持物理性能的稳定性。通常 EPR 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时只能短期使用或间歇使用。用过氧化物硫化的 EPM 则能在更为苛刻的条件下工作。

但是, EPM 属软化(降解)型老化, 而 EPDM 则为结构化(交联)老化, EPR 会因热老化后伸长率减小而变硬。

4.5 耐化学药品性能

EPR 对各种极性化学药品, 如醇、酸(乙酸、盐酸等)、强碱(氢氧化钠)、某些特殊介质(如强氧化剂: 过氧化氢、次氯酸和过溴酸钠及含氯或含氟的有机化合物)、洗涤剂、动植物油、酮和某些酯类均具有很高的抗耐性, 长期接触后橡胶的性能变化不大; 但对脂肪族和芳香族溶剂, 如汽油、苯、二甲苯等, 以及矿物油的抗耐性较差; 在浓酸的长期作用下, 其硫化胶的物理性能下降。

4.6 电绝缘性能

EPR 的电绝缘和耐电晕性能极为优越, 其体积电阻率高达 $10^{16}\sim 10^{17}\ \Omega\cdot\text{cm}$, 击穿电压和介电常数较高, 耐电晕放电性能和耐电龟裂性能优于 IIR、氯磺化聚乙烯、聚乙烯和交联聚乙烯。EPR 的吸水性能很小, 浸水后电性能变化也很小, 长期浸水后, 在水中的电气性能也很稳定。EPR 浸水后的电性能变化见表 4。

表 4 EPR 浸水后的电性能变化

电性能	浸水前	浸水后	
		(75 °C×10 d)	
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.03×10^{17}	2.48×10^{16}	
击穿电压/($\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$)	32.8	40.8	
介电常数(1 kHz, 20 °C)/($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)	2.27	2.48	
介电损耗因子(1 kHz, 20 °C)	0.0023	0.0085	

4.7 耐热水和蒸汽性能

EPR 的耐热水和蒸汽性能优良,可长期浸泡于自然水域或高温热水中,其吸水性很差,浸水后的性能变化也很小。但其耐过热水性能受硫化体系影响,采用过氧化物和有效硫化体系比用硫黄硫化体系的硫化胶耐过热水性能优越。当采用硫黄硫化时,EPR 的耐过热水性能甚至还不如硫黄硫化的 IIR 好。

EPR 的耐蒸汽性能比其耐热性能还优越。其耐高压蒸汽性能优于其它通用橡胶。EPR 与 IIR 耐过热水性能比较见表 5。各种橡胶的耐高压饱和蒸汽性能比较见表 6。

表 5 EPR 与 IIR 耐热水性能比较

项 目	EPR			IIR
	A	B	C	C
硫化体系	A	B	C	C
体积变化率/%	0.3	0.6	13.8	6.8
邵尔 A 型硬度/度	57	61	48	50
硬度变化/度	-2	-2	-22	-13
拉伸强度/MPa	12.4	9.6	7.4	7.3
拉伸强度变化率/%	-2	-33	-30	-37
扯断伸长率/%	575	420	325	605
扯断伸长率变化率/%	-11	-41	-19	-26

注:试验条件:125 °C 过热水中浸泡 20 个月。A—二硫化吗啡啉(Sulfasan R)/促进剂 TMTD 硫化体系;B—过氧化物硫化体系;C—硫黄硫化体系。

5 配合

5.1 硫化体系

EPR 的硫化方法有多种,如:硫黄硫化,有机过氧化物硫化,醌、肟硫化以及树脂硫化等。不同硫化体系胶料的硫化性能和适用的生胶品种都不一样。在具体选用时应根据

表 6 各种橡胶的耐高压蒸汽性能比较

橡胶名称	作用时间/h	外 观
EPDM	96	无变化
EPM	72	无变化
氟橡胶 26-41	48	硬脆
氟橡胶 246	48	硬脆
氟橡胶 23-11	8	表面稍粘
聚四氟乙烯	20	表面粘
甲基乙烯基硅橡胶	4	粘
氟硅橡胶	8	粉末
IIR	48	表面稍粘
NBR	8	硬脆
NR	24	粘

EPR 的生胶品种、硫化胶物理性能要求、加工操作安全性、喷霜以及成本等因素综合考虑。各种硫化体系的组成、交联键类型及胶料特性见表 7。

EPM 一般不用硫黄硫化体系进行硫化。只有经过氯化改性后的氯化二元乙丙橡胶才可以采用硫黄硫化体系进行硫化。但有机过氧化物硫化体系却几乎成为 EPM 实际采用的唯一的硫化体系。

EPDM 对上述各种硫化体系皆可使用,但在工业上最普遍使用的硫化体系主要还是硫黄硫化体系,不仅其硫化胶综合性能较好,硫化工艺简单,而且成本低。过氧化物硫化体系也是 EPDM 不可缺少的一种硫化体系,它可赋予硫化胶某些更好的物性。其它硫化体系不仅技术较为复杂,而且成本较高,除特殊需要之外一般不用。

5.1.1 硫黄和硫黄给予体硫化体系

硫黄硫化体系具有硫化速度适中,操作安全,综合物理性能最佳,与二烯烃类橡胶共硫化性好等优点,是 EPDM 最广泛使用的最主要的硫化体系。但是,硫黄在 EPR 中的溶解度较小而不宜多用,一般应控制其用量在 1~2 份范围内,超过 2 份时硫化胶的耐热性能下降,高温压缩永久变形增大。随着硫黄用量增大,胶料的焦烧时间缩短,硫化速度加快;硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度增大,扯断伸长率降低。促进剂需采用强型或

表 7 EPDM 用硫化体系交联键类型及胶料特性

硫化体系	组成举例	交联键类型	特性
硫黄硫化体系	1) 硫黄 1.5, 促进剂 M 0.5, 促进剂 TMTD 3.0; 2) 硫黄 2.0, 促进剂 M 1.5, 促进剂 TMTD 0.8, 促进剂 TDD 0.8; 促进剂 DPTT 0.8	C-S _x -C	硫化速度快 拉伸强度高, 蒸汽硫化时不喷霜; 硫化速度快, 拉伸强度高, 易焦烧 平板和蒸汽硫化不喷霜
半有效硫化体系	硫黄 0.5, 硫化剂 DTDM 2.0, 促进剂 TMTD 3.0, 促进剂 ZDBC 3.0, 促进剂 ZDMC 3.0	C-S ₁₋₂ -C	中等硫化速度, 在非过氧化物硫化中耐热老化性能最好, 压缩永久变形最小, 蒸汽硫化稍有喷霜
过氧化物硫化体系	DCPD(Dicup 40KE) 7.0; TAC(氰脲酸三烯丙酯) 1.5	C-C	硫化速度快 耐热老化性能优越, 压缩变形小 平板和蒸汽硫化不喷霜
树脂硫化体系	溴化烷基酚醛树脂(SP1055) 15		硫化速度慢 耐热老化性能优良, 高温性能好

超强型促进剂, 较好的主要有秋兰姆类, 如 TMTD 和 TMTM, 并且应与噻唑类, 如 M 和 DM 等并用, 这样可提高硫化速度, 改善硫化胶性能, TMTD 和 TMTM 的用量一般以 1.5 份为宜, 小于 0.5 份效果不好; M 或 DM 的用量为 0.5 份较好, M 的用量增大可提高定伸应力与耐热性, 但焦烧时间缩短。工业上几乎都是采用两种或多种促进剂并用, 以避免各种促进剂单用时超过其喷霜极限, 并能发挥其协同效应, 如在 TMTD(或 TMTM)+M 中并用 PZ, BZ, CZ, AT 或 TRA 等均可避免出现喷霜。通过增大硬脂酸的用量还可进一步提高硫黄硫化体系的促进剂用量或提高交联密度和单硫、双硫键生成数目。增大氧化锌用量则可提高交联密度和抗返原性能, 改善动态疲劳和耐热性能。

用于注射模压和传递模压硫化的低压缩永久变形的快速硫化体系为: 促进剂 ZDMC 2 份; 促进剂 ZDBC 2 份; 促进剂 CZ (CBS) 2 份; 促进剂 TMTM 2 份; 硫黄 1.2 份。表 8 列出了一般硫黄硫化体系的组成。EPDM 还可采用硫黄给予体部分代替硫黄组成各种硫黄-硫黄给予体硫化体系进行硫化, 见表 9。所用的硫黄给予体主要是秋兰姆类化合物。工业上广泛使用的快速、无喷霜硫黄给予体硫化体系组成为: 促进剂 M 1.5 份; 促进剂 TMTD 0.8 份; 促进剂 TeDDC 0.8 份; 多硫化二戊亚甲基秋兰姆

0.8 份。另外, 采用硫黄给予体 OTOS 的硫化体系, 胶料长期贮存后几乎无喷霜现象, 还可以提高交联密度, 改善抗返原性和耐热老化性能, 降低高温压缩永久变形。

表 8 一般硫黄硫化体系 份

配合剂	1	2	3	4
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 M	1.0	1.0	0	0
促进剂 DM	0	0	1.0	0
促进剂 CZ	0	0	0	1.0
促进剂 TMTD	1.5	0	0	0
促进剂 TMTM	0	1.5	1.5	1.5

表 9 ENB-EPDM 用硫黄-硫黄给

配合剂	1	2	3	4
硫黄	1.5	0.75	0.75	0.75
硫化剂 DTDM	0	0	1.5	0
促进剂 DPTT	0	1.5	0	0
促进剂 M BSS	0	0	0	1.5

选用硫黄或硫黄给予体硫化体系应注意以下影响因素: EPDM 第三单体按 ENB, HD, DCPD 顺序, 其硫化速度依次减慢, 焦烧时间依次延长; 第三单体摩尔分数增大或促进剂的用量提高时, 胶料的硫化速度加快而焦烧时间缩短; 充油 EPR 硫化体系的配合剂用量应增大, 否则硫化速度会减慢。

5.1.2 过氧化物硫化体系

(1) 种类和性质

适用于 EPR 的过氧化物按化学结构分类主要有二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、

烷基酰基过氧化物和过氧酯化合物等类型。各种过氧化物的性质见表 10。

表 10 有机过氧化物种类和性质

名 称	相对分子质量	有效官能团数	半衰期温度/℃		硫化胶中气味	纯度	外观	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	配合用量/份
			1 min	10 h					
过氧化苯甲酰(BPO)	342	1	130	74	无	0.50	膏状	31.1	2.42
1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷(3M)	302	1	148	90	微	0.40	液状	33.2	3.02
2,5-二甲基-2,5-(二苯甲酰过氧)己烷(2,5Z)	386	1	162	100	—	0.90	粉状	—	3.86
1,4-(双叔丁基过氧)二异丙苯(P-F)	333	2	175	113	微	0.40	粉状	—	1.69
过氧苯甲酸叔丁酯(叔丁基过氧苯甲酸酯)(P-Z)	194	1	170	104	—	0.98	粉状	—	1.94
过氧化二异丙苯(DCP)	270	1	171	117	大	0.40	粉状	40.6	2.70
叔丁基异丙苯过氧化物(PC)	208	1	176	120	中	0.90	液状	—	2.08
2,5-二甲基-2,5-(二叔丁基过氧)己烷(2,5B)	290	1	179	118	微	0.40	粉状	36.3	2.90
二叔丁基过氧化物(PD)	146	1	186	124	挥发性大	0.40	液状	—	1.46
2,5-二叔丁基过氧-2,5-二甲基-3-乙炔(3H)	286	2	193	135	微	0.40	粉状	36.7	1.43

各种过氧化物作橡胶的交联剂时,最重要的性质是半衰期温度、有效官能团数和活性氧摩尔分数等特性值。

半衰期温度是过氧化物在一定温度下分解速率的表征。这是有关过氧化物的选用、配合和确定加工条件及硫化条件的重要依据。选用时主要考虑加工安全性和硫化温度、时间等因素,而这些因素又与过氧化物的结构和特性有直接关系。1 min 半衰期温度低者活性高,硫化速度快,但加工安全性差,易发生焦烧或过硫,否则相反。为获得加工稳定性,则需选择分解速率适中的过氧化物。通常的加工温度低于 10 h 半衰期的温度,而在 1 min 半衰期温度下进行硫化时,硫化时间取该温度下半衰期的 5~10 倍。

在各种过氧化物中,从综合性能看,过氧化二异丙苯(DCP)是 EPM 较适合的交联剂,在 153℃×70 min 硫化条件下,对 EPM 的交联效率为 28%~40%。

为了获得最好的交联效果和较好的硫化特性,过氧化物通常有一适宜用量。用量不

足,硫化胶强度、硬度等物理性能较差;用量过高,往往会有部分过氧化物残留在橡胶中而对耐热性、耐老化性和抗压永久变形性产生不利影响。因此,对每一种特定的过氧化物确定适宜的用量是极为重要的。

研究表明,无填料时,每 100 g EPM 中加入 0.01 mol 的有效活性氧时,其交联效率达到最高,硫化胶亦具有较高的交联密度。倘若以此量为基准,则每 100 g EPM 的各种过氧化物的适宜用量 G 可由下式给出:

$$G = 0.01M / (CP)$$

式中 M ——过氧化物的摩尔质量, g;

P ——有效官能团数;

C ——过氧化物稀释纯度(质量分数)。

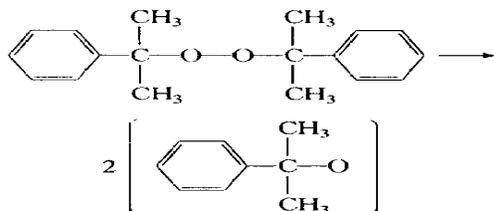
EPDM 用量一般为 EPM 的 70%~80%。

(2) 过氧化物交联机理

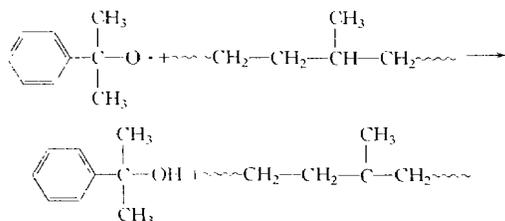
EPM 和 EPDM 的过氧化物交联皆按自由基机理进行,过氧化物在硫化温度下先分解生成自由基,再夺取大分子中 β 碳原子上的氢原子生成大分子自由基,最终是大分子

自由基之间结合生成 C—C 交联键。以过氧化二异丙苯为例, EPM 的交联过程如下:

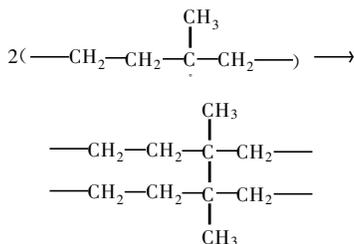
(1) 在一定温度下, 过氧化物均裂, 生成枯氧自由基。



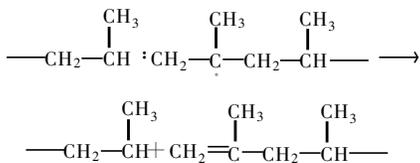
(2) 枯氧自由基夺取 EPM 分子链上氢原子, 生成枯醇和橡胶自由基。



(3) 橡胶自由基偶联形成交联。



除以上主要反应外, 还有一些副反应发生, 其中最主要的是发生在大分子主链上的 β -断裂反应, 它会降低过氧化物的交联效率, 即:



对于 EPM 分子链来说, 分子失去氢原子而形成大分子自由基的能力按下列顺序递变: 次甲基 (HC—) 高于亚甲基 (H₂C=) 高于甲基 (H₃C—)。故随着 EPR 分子中叔碳原子的增多, 即丙烯摩尔分数的增大, 形

成大分子自由基的数目也随之增多, 这有利于提高交联速度; 但也使发生 β -断裂几率增大, 导致交联效率降低。

EPDM 过氧化物硫化的交联部位除在叔碳原子位置外, 主要发生在侧基的二烯烃部位, 因烯烃形成自由基的能力远大于叔碳原子, 故烯烃自由基间交联是 EPDM 过氧化物交联的主要形式。只是第三单体类型不同, 与过氧化物自由基反应形成烯烃自由基的能力也不同, 交联效率相差较大。但无论何种第三单体, 其交联效率均比 EPM 高, 这是由于叔碳原子交联居于次要地位所致。

用过氧化物硫化的 EPDM, 其碘值通常为 8~12, 碘值过高会使副反应加剧而降低交联效率。

5.1.3 共交联剂

用有机过氧化物硫化 EPM 时加入少量硫黄作共交联剂, 可抑制 β -断裂而提高交联效率, 改善硫化胶性能。如 DCP 硫化体系中添加 0.3 份硫黄可显著提高硫化胶的拉伸强度和定伸应力, 并降低压缩永久变形。此外, 用作 EPM 过氧化物硫化体系共交联剂的物质还有自由基稳定剂类 (对苯醌二肟、二亚硝基苯、甲基-N, N'-双(苯基马来酰亚胺)、*p*, *p'*-二苯甲酰对醌二肟等)、不饱和有机酸类 (顺丁烯二酸酐、富马酸、2-甲基丁二酸等) 和多官能团单体类 (二乙烯基苯、己二酸二乙烯酯等) 物质, 它们可与大分子自由基发生加成反应, 形成稳定的中间自由基, 然后再进行交联, 从而抑制了主链断裂反应, 提高了交联效率。其用量一般为 0.5~10 份。

EPDM 过氧化物硫化体系同时添加少量硫黄并不能起到提高交联效率的作用, 而以其它非硫类共交联剂的效果好。如在 EPDM 低温硫化的过氧化物硫化体系中, 采用的共交联剂主要有各种金属羧酸盐类, 如松香酸钴 (铁或铬)、环烷酸钴 (锌或铁)、脂肪酸钴 (锰或镍); 还有对苯醌二肟、二甲基丙烯酸乙酯、N, N'-二苯基-4, 4'-双马来酰亚胺等有机多官能团化合物。

(未完待续)