

预硫化工艺对三元乙丙橡胶发泡材料性能的影响

吴强¹, 伍社毛², 张立群^{1,2}, 邹华^{1,2*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究预硫化温度和时间对三元乙丙橡胶(EPDM)发泡材料结构和性能的影响。结果表明:预硫化温度为110℃时, EPDM发泡材料的硫化速度和发泡速度匹配较好;随着预硫化温度的升高, EPDM发泡材料的泡孔孔径增大, 泡孔数目减小;在110℃预硫化温度下, 随着预硫化时间的延长, EPDM发泡材料的泡孔孔径减小, 泡孔数目增大, 且邵尔C型硬度和拉伸强度提高, 静刚度和动静刚度比降低。

关键词:三元乙丙橡胶;预硫化;发泡速度;硫化速度;泡孔结构;物理性能

中图分类号: TQ330.6⁺7; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)02-0104-05

橡胶发泡材料又称为微孔橡胶、泡沫橡胶或者橡胶海绵, 具有密度小、隔热性和隔音性好等优点, 广泛应用于降噪、缓冲和减震等领域^[1-3]。作为减震橡胶使用的橡胶发泡材料, 其性能指标中的静刚度(K_s)和动静刚度比 $[K_d(\text{动刚度})/K_s]$ 对振动传递和减震效果有较大影响, 在某些应用领域, 要求减震橡胶发泡材料同时具有较低的 K_s 和 K_d/K_s ^[4-8]。

橡胶发泡材料的制备过程中存在着橡胶交联和发泡剂分解两类化学反应, 这两类化学反应遵循一定的匹配关系且相互影响^[9], 但这种匹配关系并不是一成不变的, 而是随着加工工艺和条件的变化而变化^[10-11], 从而给橡胶发泡过程和机理探讨造成困难。橡胶发泡材料的成型工艺基本分为自由发泡法和模压法, 两种方法都涉及到橡胶硫化速度和发泡剂分解速度(简称发泡速度)匹配问题。传统的解决方法是通过在橡胶中加入超速促进剂等来实现橡胶的快速预交联, 从而实现硫化速度和发泡速度的匹配^[12-14]。三元乙丙橡胶(EPDM)由于二烯含量较低, 硫化速度的提升空间有限, 因此单纯通过调整配方来实现硫化速度

和发泡速度的匹配具有一定的困难。

本工作从加工工艺出发, 在模压法的基础上采用预硫化加二次硫化的工艺(两步模压法), 通过预硫化工艺实现 EPDM 发泡材料硫化速度和发泡速度的匹配, 以提高发泡结构的稳定性, 改善 EPDM 发泡材料的综合物理性能。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 4045, 中国石油吉林石化公司产品; 炭黑 N330, 青岛德固赛化学有限公司产品; 发泡剂 OBSH, 德国莱茵化学公司产品。

1.2 基本配方

EPDM 100, 炭黑 N330 40, 发泡剂 OBSH 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 0.5, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 CZ 1, 促进剂 DM 0.5。

1.3 主要设备和仪器

XK550 型开炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; M-2000F型发泡硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 25 t 平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; HT6510C 型硬度计, 广州兰泰仪器有限公司产品; CMT7000 型电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; CSS-55300 型电子万能试验机, 美国 TMS 公司产品; ZSDS-GGP型三通道电液伺服试验机, 长春机械

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0807)

作者简介: 吴强(1986—), 男, 湖北荆门人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事低滞后发泡橡胶的研究。

* 通信联系人

科学研究院有限公司产品;XL-30 型环境扫描电子显微镜(ESEM),美国 FEI 公司产品。

1.4 试样制备

各配方组分在开炼机上按常规工艺进行混炼制得混炼胶,混炼胶在平板硫化机上进行预硫化,预硫化温度分别为 100,110,120,130 和 140 °C,预硫化时间为 18 min,然后进行二次硫化(二次硫化条件为 170 °C × 15 min)制得 EPDM 发泡材料。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性和发泡特性

混炼胶的硫化特性和发泡特性采用 M-2000F 型发泡硫化仪测定,测试温度分别为 100,110,120,130 和 140 °C。

1.5.2 物理性能

邵尔 C 型硬度按照 HG/T 2489—1993《鞋用微孔材料硬度试验方法》进行测试,拉伸性能按照 GB 6344—2008《软质泡沫聚合材料拉伸强度和断裂伸长率的测定》进行测试。

1.5.3 K_s 和 K_d

K_s 采用 CSS-55300 型电子万能试验机进行测定。测试时先以 $2 \text{ kN} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度从零加载到 80 kN,在 80 kN 时静停 1 min,然后以 $2 \text{ kN} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度卸载,完全卸载后静停 1 min,再按上述方法重复预加载 2 次。正式测试时以 $2 \text{ kN} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度从零加载到 80 kN,其中在载荷为 10 和 80 kN 时各停 1 min,记录该载荷下的压缩位移。 K_s 计算公式为

$$K_s = \frac{70}{\Delta_2 - \Delta_1} \quad (1)$$

式中 Δ_1 和 Δ_2 分别为载荷为 10 和 80 kN 时的压缩位移(单位:mm)。

K_d 采用 ZSDS-GGP 型三通道电液伺服试验机进行测定。加载频率为 4 Hz,加载范围为 10~80 kN,在载荷循环 1 000 次后记录最大和最小位移峰值。 K_d 计算公式为

$$K_d = \frac{70}{\Delta_{\max} - \Delta_{\min}} \quad (2)$$

式中 $\Delta_{\max}$ 和 $\Delta_{\min}$ 分别为最大和最小位移峰值(单位:mm)。

1.5.4 ESEM 分析

将试样置于液氮中淬断,并对断面进行喷金处理,然后用 ESEM 对断面进行分析。

2 结果与讨论

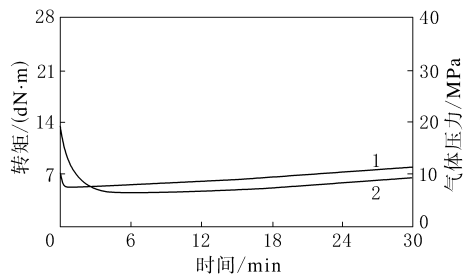
2.1 预硫化温度对硫化速度和发泡速度匹配的影响

橡胶发泡材料硫化速度和发泡速度的匹配情况可以从以下 3 个方面综合考虑:(1)硫化曲线与发泡剂分解曲线的匹配情况。如果两曲线的走势相近或一致,说明硫化速度和发泡速度匹配良好。(2)硫化时间和发泡时间的关系。当正硫化时间(t_{90})与正发泡时间(p_{90})(发泡剂分解产生压力达到最大压力值 90%时的时间)的差值(Δt)趋于零时,说明发泡速度和硫化速度匹配关系良好; $\Delta t > 0$ 时,则硫化速度低于发泡速度,橡胶基体交联程度较低,对泡孔压力束缚不足,易出现泡孔串通和泡孔破裂现象; $\Delta t < 0$ 时,硫化速度高于发泡速度,橡胶基体交联程度较高,对泡孔具有良好的束缚作用,易形成闭孔结构。(3)橡胶发泡材料的物理性能。通过对橡胶发泡材料的泡孔结构和物理性能等进行分析来考察硫化体系和发泡体系的匹配程度^[9]。

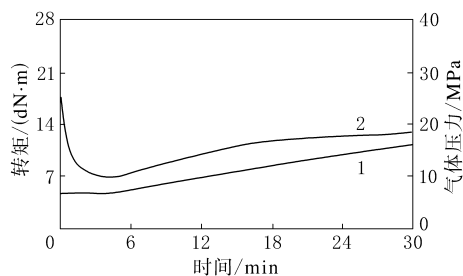
图 1 示出了不同预硫化温度下 EPDM 发泡材料的硫化曲线和发泡曲线。从图 1 可以看出:预硫化温度为 100 °C 时,硫化速度和发泡速度均很低,橡胶基体交联程度过低且发泡剂基本不分解,达不到预硫化的目的;预硫化温度为 110 °C 时,硫化曲线和发泡曲线走势基本相同,发泡速度和硫化速度匹配较好;预硫化温度高于 110 °C 后,发泡速度越来越高于硫化速度,由橡胶发泡机理可知,在这种情况下胶料预交联程度不够,橡胶基体粘度低,发泡剂分解产生的气体压力大,容易冲破泡孔壁,导致发泡不良。

2.2 预硫化温度对 EPDM 发泡材料泡孔结构的影响

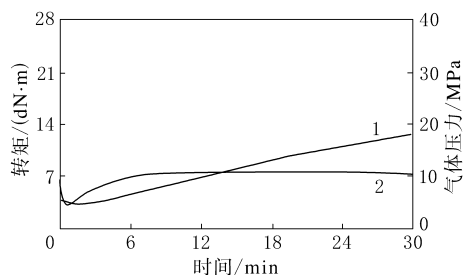
在不同预硫化温度下预硫化 18 min,然后进行二次硫化制得 EPDM 发泡材料,并用 ESEM 进行分析,以考察预硫化温度对 EPDM 发泡材料泡孔结构的影响。



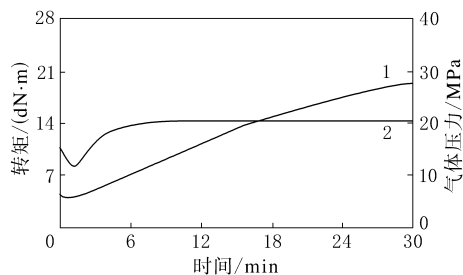
(a) 预硫化温度为 100 °C



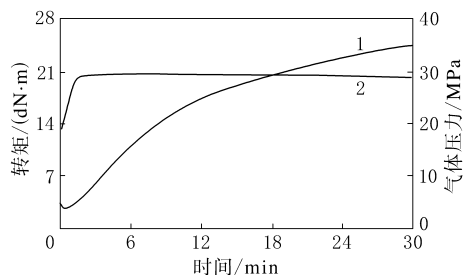
(b) 预硫化温度为 110 °C



(c) 预硫化温度为 120 °C



(d) 预硫化温度为 130 °C

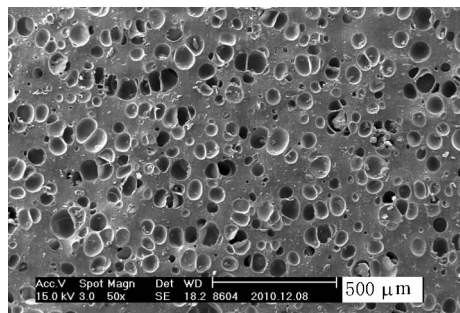


(e) 预硫化温度为 140 °C

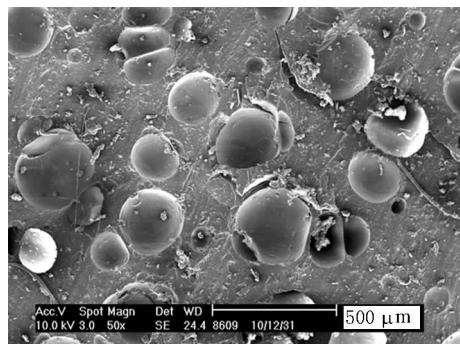
1—硫化曲线;2—发泡曲线。

图1 EPDM发泡材料的硫化曲线和发泡曲线

图2示出了不同预硫化温度下EPDM发泡材料的ESEM照片。



(a) 预硫化温度为 110 °C



(b) 预硫化温度为 140 °C

放大 50 倍。

图2 不同预硫化温度下EPDM发泡材料的ESEM照片

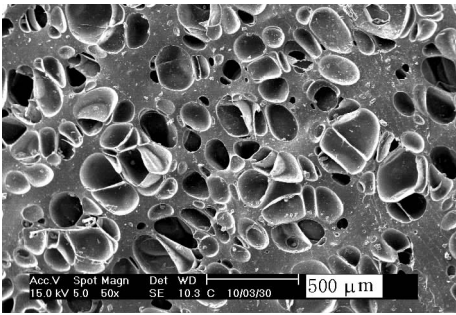
从图2可以看出:预硫化温度为110 °C时,EPDM发泡材料的泡孔细密,且泡孔孔径小(20~30 μm),即通过预硫化使发泡过程始终在具有适当交联密度的橡胶基体中进行,可以得到致密的微孔发泡材料;预硫化温度为140 °C时,EPDM发泡材料的泡孔大而少,且孔径大(30~300 μm),这是由于预硫化温度过高,虽然橡胶基体具有一定的交联程度,但发泡速度远大于硫化速度,发泡剂分解产生的气体冲破泡孔壁使得气体串通聚集,形成了大泡孔,严重时甚至会导致整个发泡材料被胀破。

2.3 预硫化时间对EPDM发泡材料泡孔结构的影响

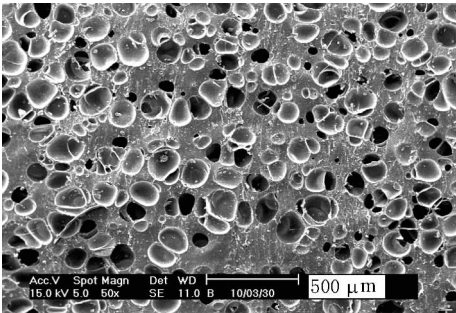
在110 °C预硫化温度下预硫化不同时间,然后进行二次硫化制得EPDM发泡材料,并用ESEM进行分析,以考察预硫化时间对EPDM发泡材料泡孔结构的影响。依照 t_{10} 的计算方法,即 M_L (最小转矩)+ $[M_H$ (最大转矩)- M_L] $\times 10\%$,计算得硫化曲线上 t_{20} , t_{25} 和 t_{30} 分别为16,18和

20 min, 以此作为预硫化时间。

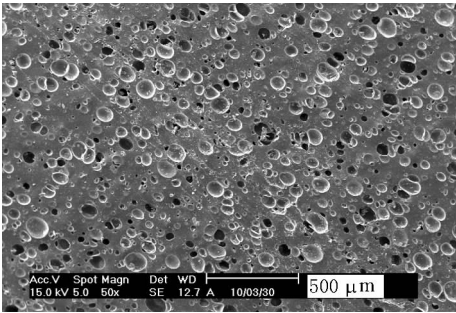
图 3 示出了不同预硫化时间下 EPDM 发泡材料的 ESEM 照片。



(a) 预硫化 16 min



(b) 预硫化 18 min



(b) 预硫化 20 min

放大 50 倍。

图 3 不同预硫化时间下 EPDM 发泡材料的 ESEM 照片

从图 3 可以看出, 随着预硫化时间的延长, EPDM 发泡材料的泡孔孔径逐渐减小, 而泡孔数目逐渐增多, 且泡壁厚度增大, 泡孔的独立性增强, 形成了封闭微孔结构。由此可见, 预硫化时间是影响泡孔结构的重要因素, 预硫化时间过短, 橡胶基体粘度过低, 泡壁强度低, 易形成通孔结构的发泡材料; 预硫化时间过长, 橡胶基体交联程度高而具有高粘度, 很难形成发泡材料; 只有预硫化时间适中, 橡胶基体既有一定的流动性又能提高泡

壁强度, 才能形成泡孔结构良好的发泡材料。

2.4 预硫化时间对 EPDM 发泡材料物理性能的影响

预硫化时间(预硫化温度为 110 ℃)对 EPDM 发泡材料物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 预硫化时间对 EPDM 发泡材料物理性能的影响

项 目	预硫化时间/min		
	16	18	20
邵尔 C 型硬度/度	42	53	66
拉伸强度/MPa	1.2	1.7	2.5
拉断伸长率/%	165	210	207

从表 1 可以看出, 随着预硫化时间的延长, EPDM 发泡材料的邵尔 C 型硬度和拉伸强度均提高。分析认为, 橡胶发泡材料可以看作是橡胶和泡孔的复合体, 随着预硫化时间的延长, 橡胶发泡材料中泡孔尺寸逐渐变小, 泡壁逐渐变厚, 即单位体积内橡胶基体所占的比例增大, 泡孔所占的比例减小, 而泡孔的模量远低于橡胶基体的模量。

表 2 示出了预硫化时间(预硫化温度为 110 ℃)对 EPDM 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响。

表 2 预硫化时间对 EPDM 发泡材料 K_s 和 K_d/K_s 的影响

项 目	预硫化时间/min		
	16	18	20
$K_s/(\text{kN} \cdot \text{mm}^{-1})$	37.8	32.4	22.3
K_d/K_s	2.12	1.85	1.36

从表 2 可以看出, 随着预硫化时间的延长, EPDM 发泡材料的 K_s 和 K_d/K_s 均逐渐降低。分析认为: 预硫化时间短时, EPDM 发泡材料中泡孔大, 泡壁薄, 泡壁模量很低, 抵抗外力变形能力弱, 在载荷为 10 kN 时泡孔已被压缩, 变形量很大, 进一步增大载荷至 80 kN 时, EPDM 发泡材料的变形量增幅小, 因而 K_s 高; 反之, 预硫化时间长时, EPDM 发泡材料泡孔小, 泡壁较厚, 泡壁模量高, 在压缩加载荷初期, EPDM 发泡材料具有一定的抵抗外力变形的能力, 在载荷为 10 kN 时的变形量较小, 进一步增大载荷时, 泡孔逐步被压缩, 变形量继续增大, 也就是载荷为 10~80 kN 时 EPDM 发泡材料的变形量大, K_s 较低。

3 结论

(1)采用预硫化工艺制备 EPDM 发泡材料,可以解决硫化速度和发泡速度的匹配问题,且预硫化温度为 110 ℃时两者匹配较佳。

(2)在预硫化时间一定时,随着预硫化温度的升高,EPDM 发泡材料泡孔孔径逐渐增大,泡孔数目逐渐减少;在预硫化温度一定时,随着预硫化时间的延长,EPDM 发泡材料泡孔孔径逐渐减小,泡孔数目逐渐增多。

(3)在 110 ℃预硫化温度下,随着预硫化时间的延长,EPDM 发泡材料的邵尔 C 型硬度和拉伸强度提高, K_s 和 K_d/K_s 降低。

参考文献:

- [1] 刘璐,胡小明,王晓艳.三元乙丙橡胶发泡材料研究进展[J].中国橡胶,2010,25(21):33-34.
- [2] 鲁德平,管蓉,刘剑洪.微孔发泡高分子材料[J].高分子材料科学与工程,2002,18(4):30-33.
- [3] 董凯,范宏,王永常.聚合物纳米复合材料微孔发泡研究进展[J].科技通报,2007,23(4):562-567.
- [4] 黄良平,程志,宋传江.硫化工艺对橡胶垫板动静刚度比的影响[J].特种橡胶制品,2010,31(6):62-63.

- [5] 李铁,邹华,张立群.三元乙丙橡胶硫化胶力学性能及动静刚度比[J].合成橡胶工业,2005,28(2):105-109.
- [6] 贺春江,杨其全,陈传志,等.测试条件对微孔橡胶垫板动静刚度及动静刚度比的影响[J].合成橡胶工业,2006,29(3):194-196.
- [7] 梁威,杨青芳,薛丹,等.减震用橡胶材料及其应用[J].合成橡胶工业,2006,29(4):313-316.
- [8] 李雪春,贺春江,毛鲲鹏,等.高速铁路板式无碴轨道海绵胶垫的研制[J].橡胶工业,2006,53(1):34-35.
- [9] 吴其晔,阎业海,张振华,等. EPDM 发泡过程中硫化及发泡速度的匹配[J].合成橡胶工业,2000,23(4):226-229.
- [10] Lewis C, Rodlum Y, Misaen B, et al. Effect of Compound Formulation and Processing Conditions on Properties of Extruded EPDM and NR/EPDM Foams [J]. Cellular Polymers, 2003, 22(1): 43-56.
- [11] Fuchs E, Reinartz K S. Optimisation of the Production of Foamed Rubber Goods with a Lab Scale Method[J]. Cellular Polymers, 2000, 19(3): 205-221.
- [12] 孔令香,宗成中,王冰.促进剂在 SBR 海绵胶中的应用[J].橡塑技术与装备,2006,32(5):38-40.
- [13] 芦成,张卫勤,李立星,等. NBR/PVC 发泡材料性能的研究[J].塑料工业,2008,36(1):17-24.
- [14] 周琼,徐颖,丛川波,等. NBR/PVC 共混海绵的研究[J].橡胶工业,2003,50(3):133-137.

收稿日期:2012-08-24

Effect of Prevulcanization Process on Properties of EPDM Foam

WU Qiang, WU She-mao, ZHANG Li-qun, ZOU Hua

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of prevulcanization temperature and time on the structure and properties of EPDM foam were investigated. The results showed that, the vulcanization rate and foaming rate of EPDM foam matched well at the prevulcanization temperature of 110 ℃. With the increase of prevulcanization temperature, the cell size of EPDM foam increased but the cell number decreased. With the increase of prevulcanization time at the prevulcanization temperature of 110 ℃, the cell size of EPDM foam decreased but the cell number increased, and the Shore C hardness and the tensile strength of EPDM foam increased, but the static stiffness and spring rate ratio decreased.

Key words: EPDM; prevulcanization; foaming rate; vulcanization rate; cellular structure; physical property

启事 《第 17 届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售,纸质版每本 200 元,光盘版每张 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话:(010)51338490。