

橡胶无氧二段硫化工艺的研究

梁明松,何 聪,杨大卫,王 丽,郑添来

(厦门翔邦高分子科技有限公司,福建 厦门 361100)

摘要:对采用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系的丁腈橡胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)进行无氧和有氧二段硫化,并对硫化胶的物理性能进行对比。结果表明:在适当温度与时间下进行二段硫化可以在一定程度上改善硫化胶的物理性能,NBR比EPDM硫化胶、硫黄硫化体系比过氧化物硫化体系硫化胶的改善效果更为显著;无氧和有氧二段硫化的硫化胶物理性能差异不大;氮气对流模具法二段硫化的硫化胶质量损失主要源于增塑剂挥发,这在一定程度上影响了硫化胶的物理性能。

关键词:无氧二段硫化;有氧二段硫化;丁腈橡胶;三元乙丙橡胶;质量损失;物理性能

中图分类号:TQ330.6⁺7;TQ333.4/.7

文章编号:1000-890X(2019)07-0537-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0537

二段硫化工艺是指橡胶在较高温度下经快速一段模压硫化至一定硫化程度后,除去原有热源继续加热硫化(不用模具)的工艺。其主要目的是提高硫化胶的硫化程度,增大交联密度和排除硫化反应残余物,从而改善硫化胶的物理性能及抗压缩变形性能等^[1]。二段硫化通常采用在烤箱或者硫化罐中以热空气加热硫化的方式进行。但硫化胶在热空气中继续硫化会伴随着老化的发生,导致其物理性能下降^[2-10]。

本工作研究无氧条件下的橡胶二段硫化,并与热空气条件下的二段硫化进行对比,以期提高硫化胶的物理性能,避免硫化胶在二段硫化过程中发生老化。

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶(NBR),牌号N1052和N1053,南帝化学工业股份有限公司产品;三元乙丙橡胶(EPDM),牌号2470S,4450S和4869C,德国朗盛集团产品;炭黑N550,N774和SPSO,卡博特化工(天津)有限公司产品;增塑剂D-810,长春石油化学股

份有限公司产品;增塑剂PN-150,长春人造树脂厂股份有限公司产品;增塑剂P-600,超惠企业有限公司产品;增塑剂2280,日本太阳石油有限公司产品。

1.2 配方

分别以NBR和EPDM为主体材料、以硫黄和过氧化物为硫化剂的4个胶料配方如下[硫化胶的邵尔A型硬度为(70±5)度]。

NBR70S胶料配方(硫黄硫化体系):NBR(N1052) 60,NBR(N1053) 40,炭黑N550 50,炭黑N774 35,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂D-810 15,防老剂TMQ 2,硫黄S-80(有效成分质量分数为0.8) 0.75,促进剂TMTD-80GE(有效成分质量分数为0.8) 1.88,促进剂CBS-80GE(有效成分质量分数为0.8) 2.19。

NBR70P胶料配方(过氧化物硫化体系):NBR(N1052) 100,炭黑N774 45,炭黑SPSO 30,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂PN-150 5,防老剂TMQ 1,防老剂MB 0.5,防老剂N-445 2,硫化剂DCP(有效成分质量分数为0.4) 3,助交联剂TAC70(有效成分质量分数为0.7) 1.5。

EPDM70S胶料配方(硫黄硫化体系):EPDM(2470S) 70,EPDM(4869C) 60,炭黑SPSO 70,炭黑N774 20,增塑剂P-600 15,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄S-80 0.88,促进剂TMTD-

作者简介:梁明松(1987—),男,贵州遵义人,厦门翔邦高分子科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品的配方设计与优化。

E-mail:mt-ltl@ivyseals.com

80GE 0.63, 促进剂MBT-80GA(有效成分质量分数为0.8) 2.58, 促进剂ZDBC-75GA(有效成分质量分数为0.75) 2.2, 促进剂DPTT-75GA(有效成分质量分数为0.75) 1.07。

EPDM70P胶料配方(过氧化物硫化体系): EPDM(4450S) 100, 炭黑SPSO 50, 炭黑N990 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 增塑剂2280 15, 防老剂TMQ 1, 防老剂MB 0.5, 硫化剂DCP(有效成分质量分数为0.99) 2.5, 助交联剂TAC70 1.75。

1.3 主要设备和仪器

MT2-2型开炼机和200T型平板硫化机, 中国台湾益宗精密股份有限公司产品; TES1384型四路测温仪, 中国台湾泰仕电子工业股份有限公司产品; ELT2000S型无转子硫化仪, 中国台湾畔中科技有限公司产品; UT6060型实验老化箱, 美国赛默飞世尔科技公司产品; d14igitest II型邵氏硬度计, 德商博锐仪器(上海)有限公司产品; UT2070型电子拉力机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; Q50TGA型热重分析(TG)仪, 沃特世科技(上海)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用常规混炼工艺在开炼机上进行混炼(30 min), 薄通3次, 出片, 在实验室停放24 h后在平板硫化机上进行一段硫化, 模具规格按照ASTM D3182选取, 硫化条件为: NBR70P胶料配方 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 6\text{ min}$, 其他3种胶料配方 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 12\text{ min}$ 。

二段硫化: 方法1为在老化箱内硫化(热空气二段硫化), 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$; 方法2为在模具内硫化(无氧二段硫化), 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$ 。硫化胶片在实验室停放24 h后裁样, 进行性能测试。

模具法无氧二段硫化加热方式模拟老化箱烘烤方式以减少试验变量, 采用热氮气替代热空气对试样进行加热硫化, 达到无氧硫化的目的。模具分为预热室和烘烤室(如图1所示), 预热室设计多气体回路, 氮气预先加热后再进入烘烤室; 在氮气进入烘烤室的入口处设置热电偶探头, 监控进入烘烤室内的气体温度, 氮气完成对试样的加

热后, 再经由氮气出口管道排出模具; 氮气出口管道插入水槽中, 以监测气体是否流通及流量的大小。模具法无氧二段硫化试样放置如图2所示。为了保证模具内无氧气, 模具外圈设计了密封槽, 初次试验时在密封槽内放入硅橡胶一同硫化, 以形成密封带; 试样下部垫有足够厚的纸隔板, 以避免其与金属模具直接接触。

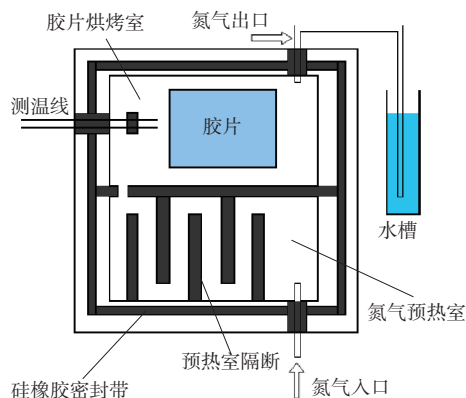


图1 无氧二段硫化的模具结构示意图

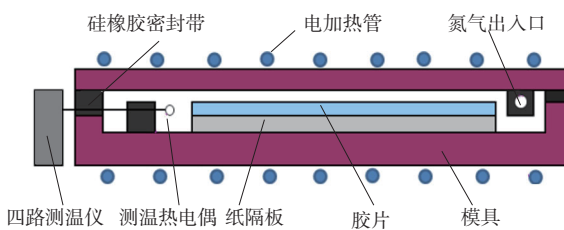


图2 模具法无氧二段硫化试样放置示意

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按照ISO 7619-1—2016进行测试; 拉伸强度按照ASTM D 412—1998a(2002)e1进行测试; 压缩永久变形按照ASTM D 395—2003进行测试, 试验条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

本研究主要考察胶料经过较高温度的快速一段模压硫化, 再经过较低温度的长时间二段硫化(回火反应)后其物理性能的变化。

在二段硫化过程中, 一方面体系中残留的交联剂继续发生交联反应, 硫化胶的交联密度增大, 强度性能提高; 另一方面, 因对高温的敏感性, 硫化胶的交联键断链, 导致其物理性能降低, 同时有

交联键降解后再交联的现象,反应非常复杂,尤其在有氧气存在时。因此,二段硫化的温度和时间应适当,以便在增大交联密度的同时尽量避免老化发生。

表1示出了二段硫化方法对硫化胶物理性能的影响。

表1 二段硫化方法对硫化胶物理性能的影响

项 目	NBR 70S	NBR 70P	EPDM 70S	EPDM 70P
邵尔A型硬度/度				
一段硫化胶	68	63	68	71
无氧二段硫化胶	70	67	68	71
有氧二段硫化胶	71	68	68	71
100%定伸应力/MPa				
一段硫化胶	4.0	3.0	3.5	4.7
无氧二段硫化胶	4.8	3.3	3.9	4.6
有氧二段硫化胶	5.4	3.4	4.4	4.6
拉伸强度/MPa				
一段硫化胶	15.5	17.8	15.4	14.1
无氧二段硫化胶	16.5	18.9	15.3	14.1
有氧二段硫化胶	16.5	18.7	14.8	13.9
拉断伸长率/%				
一段硫化胶	371	396	427	225
无氧二段硫化胶	317	381	391	222
有氧二段硫化胶	297	372	356	227
压缩永久变形/%				
一段硫化胶	20.4	13.3	26.8	9.3
无氧二段硫化胶	10.6	12.5	19.5	9.5
有氧二段硫化胶	11.2	13.4	18.3	9.1

从表1可以看出:二段硫化后,无论是采用硫黄硫化体系还是采用过氧化物硫化体系的NBR硫化胶的邵尔A型硬度均显著提高,EPDM硫化胶的邵尔A型硬度几乎没有变化,这表明胶种效应大于硫化体系效应。

从表1还可以看出:二段硫化后,采用过氧化物硫化体系的EPDM硫化胶的100%定伸应力变化不大,其他3种硫化胶的100%定伸应力呈上升趋势,采用硫黄硫化体系的NBR硫化胶的100%定伸应力大于采用过氧化物硫化体系的NBR硫化胶,这时胶种效应不显著;NBR硫化胶的拉伸强度呈上升趋势,拉断伸长率呈下降趋势,采用硫黄硫化体系的NBR硫化胶受二段硫化的影响较为显著,采用过氧化物硫化体系的EPDM硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率基本不受影响,即硫黄硫化体系的效应大于过氧化物硫化体系;压缩永久变形基

本呈下降趋势,二段硫化对采用硫黄硫化体系的NBR和EPDM硫化胶的压缩永久变形影响显著,而对采用过氧化物硫化体系的NBR和EPDM硫化胶的压缩永久变形影响不明显,这表明硫化体系效应大于胶种效应。

Flory橡胶状态方程式为:

$$\sigma = G(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) = \frac{\rho}{M_c} RT(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \quad (1)$$

式中, σ 为拉伸应力, G 为初始剪切模量, λ 为拉伸比, ρ 为交联密度, M_c 为两交联点之间的平均相对分子质量, R 为理想气体常数, T 为绝对温度。由式

(1)可知, M_c 越小(链间距越小), ρ 越大,则网链的柔性越差,橡胶模量越大,拉伸应力(强度)越高,橡胶变硬并丧失弹性。二段硫化后硫化胶的交联密度增大,致使其邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度提高,拉断伸长率和压缩永久变形降低,这与Flory理论一致。

影响硫化胶二段硫化与交联密度的因素主要有两个。一个是橡胶分子链的交联活性,另一个是橡胶分子链中交联键的类型。由于NBR分子具有相当数量的不饱和双键,交联活性高,因此二段硫化对NBR硫化胶交联密度的持续加成效应显著。EPDM的全饱和分子主链活性非常低,以致二段硫化对其硫化胶交联密度的作用不明显。同时,采用硫黄硫化体系的胶料经一段硫化产生的多硫交联键键能较低,易在二段硫化的加热作用下发生断裂,或向单硫键、双硫键转变,从而提高硫化胶的交联效率,增大交联密度^[1],硫化胶的物理性能变化较大;采用过氧化物硫化体系的胶料一段硫化产生的交联键为稳定的C—C键,其耐热性好,二段硫化时不易发生断裂或重组,硫化胶的物理性能变化较小。因此,二段硫化对采用硫黄硫化体系的NBR硫化胶的交联密度影响最大,NBR硫化胶的各项物理性能变化最为显著;采用过氧化物硫化体系的EPDM硫化胶的物理性能几乎未受二段硫化的影响;采用过氧化物硫化体系的NBR硫化胶和采用硫黄硫化体系的EPDM硫化胶在二段硫化的多种效应共同作用下,其交联密度和物理性能变化无明显规律,这有待于深入研究。

热氧在橡胶分子链裂解和再交联过程中起着相当重要作用:受分子链中不饱和双键的影响,硫化胶极易受热生成橡胶烃自由基 $R\cdot$,其再与氧分子 O_2 反应生成新的高活性烃过氧化物自由基 $R-O-O\cdot$,该自由基极不稳定,会迅速与橡胶分子链发生作用,打断橡胶分子链或使其发生再交联反应^[12]。因此,氧气对硫化胶二段硫化的效应很复杂,还需要进一步探讨。

总体而言,有氧和无氧二段硫化对硫化胶物理性能影响的差异不大。

2.2 质量损失

原来的无氧二段硫化是采用铁桶密封烘烤的方法(桶内充入氮气以确保在无氧状态下进行),如图3所示。采用两种无氧二段硫化的试样均发生质量损失现象,但模具法二段硫化的试样质量损失明显大于铁桶法二段硫化的试样(见表2)。分析认为,模具法二段硫化由于热循环氮气的对流效应,使硫化胶表面的低沸点小分子挥发、排除,而硫化胶内部的小分子又继续迁移到表面,持续不断挥发、排除而最终造成较大的质量损失,铁桶法二段硫化则没有这种热空气对流作用,硫化胶的质量损失率较小。

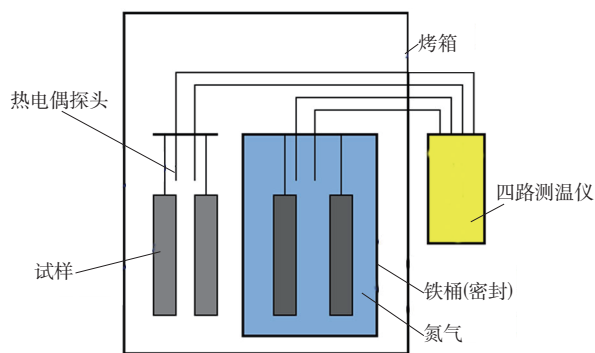


图3 无氧二段硫化的铁桶结构示意图

表2 二段硫化方法对硫化胶质量损失率的影响 %

项 目	NBR 70S	NBR 70P	EPDM 70S	EPDM 70P
模具法二段硫化	1.10	1.84	0.39	0.83
铁桶法二段硫化	0.04	0.07	0.09	0.11

表3示出了模具法二段硫化的硫化胶的质量损失率及其与一段硫化胶的TG分析一阶质量损失率差。

表3 模具法二段硫化的硫化胶的质量损失率及其与一段硫化胶的TG分析一阶质量损失率差

项 目	NBR 70S	NBR 70P	EPDM 70S	EPDM 70P
一段硫化胶质量/g	155.04	175.36	399.17	244.78
二段硫化胶质量/g	153.33	172.13	397.62	242.75
二段硫化胶质量损失率/%	1.10	1.84	0.39	0.83
TG分析二段硫化胶与一段硫化胶一阶质量损失率差/%	1.12	1.89	0.19	0.70

从表3可以看出,模具法二段硫化的硫化胶的质量损失率及其与一段硫化胶的TG分析一阶质量损失率差基本一致,这证实了二段硫化的质量损失主要在于增塑剂挥发。

从表3还可以看出,NBR硫化胶的质量损失率远大于EPDM硫化胶,这与橡胶与增塑剂之间的相容性相关:当两者相容性不是很好时,橡胶分子与增塑剂分子之间没有足够的范德华力或者氢键作用来防止增塑剂小分子向硫化胶表面迁移;而增塑剂小分子向表面迁移是硫化胶降低表面能或体系自由能,以达到更稳定状态的自发趋势,在高温时这种迁移现象表现得更为明显。很明显,EPDM与增塑剂的相容性较好。

为了论证增塑剂损失对硫化胶物理性能的影响,对增塑剂排除的模具法二段硫化和增塑剂不能排除的铁桶法二段硫化的硫化胶物理性能进行了对比试验,结果如表4所示。

从表4可以看出,模具法二段硫化的硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率和压缩永久变形呈减小趋势,这表明模具法二段硫化时硫化胶的确排除了增塑剂,影响了硫化胶的物理性能。

3 结论

(1)在适当温度与时间下进行二段硫化可以在一定程度上改善硫化胶的物理性能,但改善效果视胶种和硫化体系而定:NBR比EPDM、硫黄硫化体系比过氧化物硫化体系的改进效果更为显著。

(2)无氧二段硫化与有氧二段硫化方法对硫化胶物理性能影响差异不大。

(3)采用氮气对流模具法二段硫化的硫化胶会因排除增塑剂小分子而影响其物理性能,但也有利于硫化胶物理性能稳定。

表4 铁桶法和模具法二段硫化的硫化胶物理性能

项 目	NBR 70S	NBR 70P	EPDM 70S	EPDM 70P
邵尔A型硬度/度				
一段硫化胶	68	63	68	71
模具法二段硫化胶	70	67	68	72
铁桶法二段硫化胶	68	66	67	71
100%定伸应力/MPa				
一段硫化胶	4.0	3.0	3.5	3.7
模具法二段硫化胶	4.8	3.3	3.9	4.6
铁桶法二段硫化胶	4.8	3.3	4.1	4.9
拉伸强度/MPa				
一段硫化胶	15.5	17.8	15.4	14.1
模具法二段硫化胶	16.5	18.9	15.3	14.1
铁桶法二段硫化胶	16.0	18.3	15.0	14.5
拉断伸长率/%				
一段硫化胶	371	396	427	225
模具法二段硫化胶	317	381	391	222
铁桶法二段硫化胶	321	362	389	223
压缩永久变形/%				
一段硫化胶	20.4	13.3	26.8	8.3
模具法二段硫化胶	9.3	12.5	19.5	9.5
铁桶法二段硫化胶	10.5	13.8	20.8	11.4

(4) 采用过氧化物硫化体系的EPDM硫化胶二段硫化后物理性能基本没有变化, 此类材料进行一段硫化即可。

参考文献:

- [1] 司徒琛, 赵铁华. 二段硫化条件对氟橡胶力学性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(1): 7-10.

- [2] 翁国文. 二段硫化条件对均聚氯醚橡胶(CO)性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1): 30-32.
- [3] 李志伟, 王迪珍, 程万鹏. 二段硫化条件对其聚型氯醚橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(5): 271-274.
- [4] 蒋化学, 何晓东. 抗硫化返原剂WK-901在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(5): 24-26.
- [5] 王思静, 熊金平, 左禹. 橡胶老化特征及防护技术研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(3): 41-45.
- [6] 李子安, 魏申莉. 测定二段硫化和热老化对橡胶胶料动态性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2009(4): 17-25.
- [7] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
- [8] 张又文, 马良清, 李红伟, 等. 老化对轮胎及轮胎材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 548-551.
- [9] 段友顺, 王彦, 于洋. 氟橡胶耐热氧老化性能的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(7): 768-771.
- [10] 陆波, 杨凯军, 金耀程, 等. 过氧化物/硫黄硫化体系对EPDM硫化橡胶力学性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(1): 59-63.
- [11] 陈朝辉, 王迪珍. ACM橡胶二段硫化交联网络结构的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2001, 30(2): 10-12.
- [12] 丁国芳, 周安伟, 石耀刚, 等. 丁基橡胶阻尼材料的耐热空气老化性能及老化机理研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(4): 202-205.

收稿日期: 2019-03-13

Study on Oxygen-free Post Vulcanization of Rubber

LIANG Mingsong, HE Cong, YANG Dawei, WANG Li, ZHENG Tianlai

(Xiamen Elastec Corp, Xiamen 361100, China)

Abstract: Nitrile butadiene rubber (NBR) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) with sulfur curing system and peroxide curing system were vulcanized by post vulcanization with or without oxygen, and the physical properties of the vulcanizates were compared. The results showed that, post vulcanization at appropriate temperature and time could improve the physical properties of the vulcanizates to a certain extent, and the improvement was more significant for NBR vulcanizate and sulfur cured vulcanizate. There was no significant difference in the physical properties between the vulcanizates post cured with or without oxygen. The mass loss of the vulcanizate cured by post vulcanization using nitrogen convection mold method was mainly due to the volatilization of plasticizer, which affected the physical properties of the vulcanizates to a certain extent.

Key words: oxygen-free post vulcanization; oxygen post vulcanization; NBR; EPDM; mass loss; physical property