

# 耐高温耐老化龟裂氟橡胶/三元乙丙橡胶并用胶的制备与性能研究

李 剑<sup>1</sup>, 田 明<sup>1\*</sup>, 包志方<sup>2</sup>, 张立群<sup>1</sup>, 孙业斌<sup>2</sup>

(1. 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; 2. 无锡宝通科技股份有限公司, 江苏 无锡 214112)

**摘要:**研究硫化体系、氟橡胶(FKM)/三元乙丙橡胶(EPDM)并用比、相容剂马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(MA-g-EPDM)对 FK/EPDM 并用胶物理性能以及耐高温和耐老化龟裂性能的影响。结果表明:随着硫化剂 DCP 用量的增大,FKM/EPDM 并用胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度提高,拉伸伸长率降低;随着 FKM/EPDM 并用比的增大,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率均降低,但耐老化龟裂性能提高;FKM/EPDM 并用比为 30/70、硫化剂 DCP 用量为 3 份时,FKM/EPDM 并用胶具有较好的综合性能;添加相容剂 MA-g-EPDM 不能提高 FKM/EPDM 并用胶的物理性能。

**关键词:**氟橡胶;三元乙丙橡胶;并用胶;耐高温性能;耐老化龟裂性能

**中图分类号:**TQ333.4;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)11-0651-05

三元乙丙橡胶(EPDM)通常只能在 150 °C 以下长期使用,虽然通过合适的配合,其所能承受的温度可以提高到 175 °C,但如果环境温度长期过高,EPDM 会迅速老化龟裂。氟橡胶(FKM)和硅橡胶耐高温性能优异,但 FKM 价格过高,且加工性能差,单独使用来制备大型橡胶制品如橡胶输送带等目前还不现实<sup>[1-2]</sup>。因此,可以将 FKM 与 EPDM 并用来提高 EPDM 的耐高温性能,同时降低成本并改善加工性能。

周童杰等<sup>[3]</sup>对比研究了静态硫化和动态硫化对 FK/EPDM 并用胶性能的影响,结果表明,动态硫化的 FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度优于静态硫化的 FKM/EPDM 并用胶。目前动态硫化只在橡塑共混中得到应用,在橡胶共混物中只是做了一些研究<sup>[4]</sup>,并没有得到广泛应用。余慧等<sup>[5]</sup>研究了硫化体系对 FK/EPDM 并用胶性能的影响,结果表明使用双硫化体系(酚类、过氧化物类并用)时 FKM/EPDM 并用胶的性能比使用单一硫化体系(酚类或过氧化物类)好,但是其研究只针对 FK/EPDM 并用胶的耐油和耐

寒性能,没有考虑耐高温老化性能。

目前,通常通过测试橡胶试样老化后的物理性能来评价橡胶的耐热老化性能,但物理性能并不能完全反映橡胶制品在实际使用过程中的性能优劣。本工作首次提出橡胶耐热老化性能的一种新的评价方法——耐老化龟裂性能评价法,并研究硫化体系、FKM/EPDM 并用比、相容剂马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(MA-g-EPDM)对 FK/EPDM 并用胶物理性能、耐高温和耐老化龟裂性能的影响,以期为 FKM/EPDM 并用胶在大型橡胶制品中的推广应用提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

FKM,牌号 2462,中昊晨光化工研究院有限公司产品;EPDM,牌号 2470,德国朗盛公司产品;MA-g-EPDM,牌号 TRD-359EP,扬州市恒辉化工有限公司产品;炭黑 N990,天津金秋实化工有限公司产品;炭黑 N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;硫化剂 DCP,中国石化上海高桥分公司产品。

### 1.2 试验配方

配方 A:FKM 30,EPDM 70,炭黑 N990

**作者简介:**李剑(1987—),男,湖北咸宁人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事大型输送带用耐高温耐老化橡胶材料的研制。

\* 通信联系人

20,炭黑 N330 20,金属氧化物 15,增塑剂 13,硫化剂 DCP 变量,其他助剂 12。

配方 B:FKM 变量,EPDM 变量,硫化剂 DCP 3,其他组分和用量同配方 A。

配方 C:硫化剂 DCP 3,MA-g-EPDM 变量,其他组分和用量同配方 A。

1.3 试验设备和仪器

SK-160B 型双辊开炼机和 25 t 平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪和高低温拉力试验机,高铁检测仪器有限公司产品;401-A 型高温老化箱、辊筒磨耗机和 LX-A 型邵尔硬度计,江苏明珠实验机械有限公司产品;TENSOR27 型红外光谱仪,德国布鲁克集团产品。

1.4 试样制备

将 FKM 塑炼,然后与 EPDM 混合均匀,依次加入配合剂、炭黑和增塑剂等,最后加入硫化剂 DCP 和硫化助剂,混炼均匀后出片。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为155 ℃×30 min。

1.5 性能测试

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。耐热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试。耐老化龟裂性能测试方法为:硫化胶试样(5 cm×1 cm×2 mm)在高温老化箱中进行老化,老化后试样常温放置 2 h 以上,然后贴在相同直径的圆柱上弯成相同的弧度,观察比较试样表面裂纹数目及大小。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂 DCP 用量

2462 型 FKM 耐高温性能好,可以在 275 ℃以下环境中长期使用,而炭黑 N990 粒径大、结构低,可以改善 FKM 的加工性能,降低 FKM 的压缩永久变形,但是补强效果差。因此,在保证 FKM/EPDM 并用胶物理性能的前提下将炭黑

N330 和炭黑 N990 并用。FKM 常用的硫化剂有胺类化合物、酚类化合物和过氧化物,为了使 FKM/EPDM 并用胶具有与其他通用橡胶较好的粘合性能,硫化体系选用过氧化物硫化剂 DCP。表 1 示出了硫化剂 DCP 用量对 FKM/EPDM 并用胶硫化特性和物理性能的影响。

表 1 硫化剂 DCP 用量对 FKM/EPDM 并用胶性能的影响

| 项 目                | 硫化剂 DCP 用量/份 |       |       |       |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|
|                    | 2.5          | 3     | 3.5   | 4     |
| 硫化仪数据(155 ℃)       |              |       |       |       |
| $M_L/(dN \cdot m)$ | 1.14         | 1.11  | 1.13  | 1.16  |
| $M_H/(dN \cdot m)$ | 11.24        | 12.24 | 15.62 | 16.75 |
| $t_{10}/min$       | 2.82         | 2.70  | 2.63  | 2.67  |
| $t_{90}/min$       | 26.72        | 26.53 | 26.58 | 26.28 |
| 硫化胶性能              |              |       |       |       |
| 邵尔 A 型硬度/度         | 64           | 64    | 71    | 73    |
| 300%定伸应力/MPa       | 8.2          | 9.3   | —     | —     |
| 拉伸强度/MPa           | 12.4         | 14.2  | 17.7  | 17.2  |
| 拉断伸长率/%            | 457          | 432   | 181   | 163   |

从表 1 可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,FKM/EPDM 并用胶的  $M_H$  增大,硫化程度提高;邵尔 A 型硬度和拉伸强度提高,而拉断伸长率逐渐降低。硫化剂 DCP 用量由 3 份增至 3.5 份后,FKM/EPDM 并用胶的拉断伸长率急剧降低,从 432%降至 181%,这是由于硫化剂 DCP 对 FKM 和 EPDM 的硫化速度不一致,硫化剂 DCP 用量过大时,FKM 因硫化速度过快而过交联,EDPM 交联速度较慢导致硫化程度不够。

2.2 FKM/EPDM 并用比

由于 FKM 与 EPDM 在结构上有较大差异,两者间相容性差,共硫化性差,因此 FKM/EPDM 并用比对 FKM/EPDM 并用胶的硫化特性、物理性能和耐热老化性能有很大影响。表 2 示出了 FKM/EPDM 并用比对 FKM/EPDM 并用胶性能的影响。

从表 2 可以看出,老化前,随着 FKM 用量的增大,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率都逐渐降低,这是 FKM 与 EPDM 共硫化性差所致。FKM 在经平板硫化之后还需要热空气硫化,热空气硫化的主要目的是除去 FKM 中一次硫化时残留的小分子物质。在老化初期,可

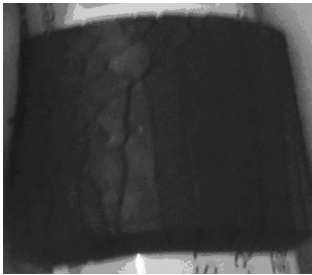
表 2  FKM/EPDM 并用比对 FKM/EPDM 并用胶性能的影响

| 项    目             | FKM/EPDM 并用比 |       |       |       |       |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0/100        | 30/70 | 40/60 | 50/50 | 60/40 |
| 硫化仪数据(155 ℃)       |              |       |       |       |       |
| $M_L/(dN \cdot m)$ | 1.08         | 1.11  | 1.18  | 1.32  | 1.73  |
| $M_H/(dN \cdot m)$ | 13.45        | 12.24 | 12.59 | 11.25 | 12.05 |
| $t_{10}/min$       | 2.93         | 2.70  | 2.82  | 2.50  | 2.25  |
| $t_{90}/min$       | 31.77        | 26.53 | 26.37 | 26.33 | 26.02 |
| 硫化胶性能              |              |       |       |       |       |
| 邵尔 A 型硬度/度         |              |       |       |       |       |
| 老化前                | 63           | 64    | 64    | 65    | 65    |
| 175 ℃×4 d 老化后      | 78           | 72    | 73    | 76    | 79    |
| 175 ℃×7 d 老化后      | 81           | 75    | 76    | 78    | 80    |
| 175 ℃×14 d 老化后     | —            | 82    | 82    | 88    | 89    |
| 拉伸强度/MPa           |              |       |       |       |       |
| 老化前                | 14.5         | 14.2  | 11.6  | 9.3   | 8.8   |
| 175 ℃×4 d 老化后      | 16.1         | 15.6  | 14.6  | 13.3  | 10.9  |
| 175 ℃×7 d 老化后      | 11.8         | 16.7  | 15.8  | 14.6  | 12.3  |
| 175 ℃×14 d 老化后     | —            | 10.3  | 10.2  | 11.5  | 9.0   |
| 175 ℃×7 d 保持率/%    | 81           | 117   | 136   | 156   | 140   |
| 拉断伸长率/%            |              |       |       |       |       |
| 老化前                | 524          | 432   | 363   | 327   | 302   |
| 175 ℃×4 d 老化后      | 352          | 301   | 264   | 247   | 213   |
| 175 ℃×7 d 老化后      | 195          | 245   | 233   | 213   | 186   |
| 175 ℃×14 d 老化后     | —            | 106   | 97    | 94    | 66    |
| 175 ℃×7 d 保持率/%    | 37           | 57    | 64    | 65    | 62    |

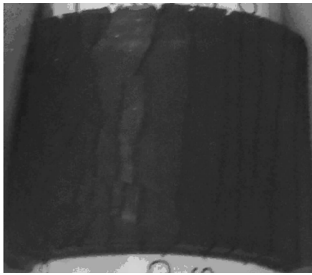
注:FKM/EPDM 并用比为 0/100 的试样因 175 ℃×7 d 老化后性能很差,未继续进行 175 ℃×14 d 老化试验。

视为对 FKM 的二次硫化,而在此阶段 EPDM 的老化主要以交联为主,因此 175 ℃×4 d 和 175 ℃×7 d 老化后,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度提高,拉断伸长率降低,而且随着 FKM 用量的增大,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均逐渐提高。在老化后期,EPDM 分子链逐渐断裂,而 175 ℃下老化时间对 FKM 的影响却不大,因此 175 ℃×14 d 老化后,FKM/EPDM 并用比为 30/70 和 40/60 的并用胶因 FKM 用量小,拉伸强度和拉断伸长率大幅降低,而 FKM/EPDM 并用比为 50/50 和 60/40 的并用胶因 FKM 所占比例大,拉伸强度反而提高。

为考察 EPDM 中加入 FKM 对胶料耐老化龟裂性能的影响,对不同 FKM/EPDM 并用比的 FKM/EPDM 并用胶进行了较高温度的老化试验(280 ℃×4 h),老化后试样弯曲成相同的曲率半径(0.8 cm),观察样品表面裂纹的情况,结果如图 1 所示。



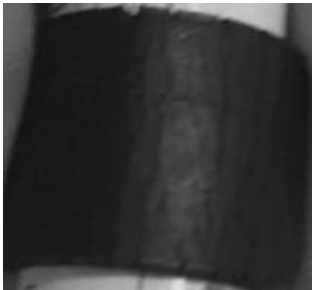
(a)FKM/EPDM 并用比为 0/100



(b)FKM/EPDM 并用比为 30/70



(c)FKM/EPDM 并用比为 40/60



(d)FKM/EPDM 并用比为 50/50



(e)FKM/EPDM 并用比为 60/40

图 1  FKM/EPDM 并用胶老化后表面裂纹形貌

从图 1 可以看出,纯 EPDM 老化弯曲后,表面裂纹较多,而与 FKM 并用后的 FKM/EPDM 并用胶表面裂纹明显减少,且随着 FKM 用量的增大,裂纹逐渐减少,FKM/EPDM 并用比为 60/40 时,FKM/EPDM 并用胶表面几乎没有裂纹出现。分析认为:280 ℃×4 h 老化后,FKM/EPDM 并用胶中 EPDM 相严重老化,而 FKM 相依然保持较好的物理性能,因此 FKM 所占比例越大,裂纹越少;当 FKM 所占比例大于 50% 时,FKM 呈连续相,EPDM 呈分散相,此时即使 EPDM 相老化,表面也不会出现裂纹。

综上所述,FKM/EPDM 并用比为 30/70、硫化剂 DCP 用量为 3 份时,FKM/EPDM 并用胶具有较好的综合性能。

2.3 相容剂

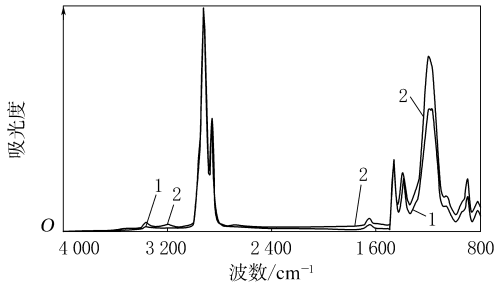
FKM 和 EPDM 的共硫化性差,FKM/EPDM 并用胶物理性能明显降低。为了提高 FKM 和 EPDM 的共硫化性,考察了 MA-g-EPDM 对 FKM/EPDM 并用胶性能的影响。马来酸酐接枝的 EPDM 一般是在 ENB 型 EPDM 的第三单体上接枝,用在 FKM/EPDM 并用胶中,主链与 EPDM 相相容性好,而马来酸酐与 FKM 上的氟原子之间产生氢键,从而起到提高 FKM 与 EPDM 相容性的作用。表 3 示出了 MA-g-EPDM 对 FKM/EPDM 并用胶物理性能的影响。从表 3 可以看出,添加相容剂 MA-g-EPDM 后,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率反而降低,且随着相容剂用量的增大,FKM/EPDM 并用胶的物理性能逐渐降低,这与理论上预期的结果不符。

表 3 相容剂 MA-g-EPDM 对 FKM/EPDM 并用胶物理性能的影响

| 项 目          | MA-g-EPDM 用量/份 |      |      |      |
|--------------|----------------|------|------|------|
|              | 0              | 3    | 6    | 9    |
| 邵尔 A 型硬度/度   | 64             | 63   | 64   | 64   |
| 300%定伸应力/MPa | 9.3            | 9.8  | 10.2 | 10.9 |
| 拉伸强度/MPa     | 14.2           | 13.1 | 11.9 | 11.2 |
| 拉断伸长率/%      | 432            | 398  | 342  | 327  |

为验证相容剂 MA-g-EPDM 与 FKM 之间是否形成氢键,对 FKM/EPDM/MA-g-EPDM 并用胶(MA-g-EPDM 用量为 3 份)进行红外光谱

分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,FKM/EPDM/MA-g-EPDM 混炼胶的红外光谱曲线在 3 359 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰比 FKM/EPDM 混炼胶更强,说明 FKM/EPDM/MA-g-EPDM 混炼胶中存在更强的氢键。MA-g-EPDM 与 FKM 之间产生了氢键,理论上应该提高两者间的相容性和 FKM/EPDM 并用胶的物理性能,但是前述试验结果却显示 FKM/EPDM 并用胶的物理性能降低。造成这种现象的原因可能有两个:一是 MA-g-EPDM 中 EPDM 的相对分子质量过低,其本身的物理性能差;二是 MA-g-EPDM 的接枝率太低,只有 0.8%,能够与 FKM 形成氢键的数目少,不足以弥补原因一所造成的损失。



1—FKM/EPDM;2—FKM/EPDM/MA-g-EPDM。

图 2 FKM/EPDM 与 FKM/EPDM/MA-g-EPDM 并用胶的红外光谱

3 结论

(1)随着硫化剂 DCP 用量的增大,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度和硬度逐渐提高,拉断伸长率降低;随着 FKM/EPDM 并用比的增大,FKM/EPDM 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率均降低,但耐老化龟裂性能提高。FKM/EPDM 并用比为 30/70、硫化剂 DCP 用量为 3 份时,FKM/EPDM 并用胶具有较好的综合性能。

(2)相容剂 MA-g-EPDM 虽然可以与 FKM 之间产生氢键,但是由于 MA-g-EPDM 接枝率太低,形成的氢键数目少,且相对分子质量小,因此添加 MA-g-EPDM 后反而降低了 FKM/EPDM 并用胶的物理性能。

参考文献:

[1] 洪江. 耐高温耐老化输送带橡胶材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.

- [2] Tsutomu Takada. Heat Resistant Rubber Laminates [P]. USA: USP 4 041 207, 1977-08-09.
- [3] 周童杰, 张祥福, 张勇. 氟橡胶/EPDM 动态硫化共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(8): 451-455.
- [4] Coran A Y. New Elastomers by Reactive Processing. Part II.

- Dynamic Vulcanization Blends by Trans-esterification [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(2): 231.
- [5] 余慧, 何显儒, 容耀强, 等. 氟橡胶/三元乙丙橡胶密封材料的制备及性能研究[J]. 润滑与密封, 2013, 38(1): 39-44.

收稿日期: 2015-05-07

## Preparation and Properties of FKM/EPDM Blend with High-temperature Resistance and Long Term Cracking Resistance

LI Jian<sup>1</sup>, TIAN Ming<sup>1</sup>, BAO Zhi-fang<sup>2</sup>, ZHANG Li-qun<sup>1</sup>, SUN Ye-bin<sup>2</sup>

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Boton Science and Technology Co., Ltd., Wuxi 214112, China)

**Abstract:** The effects of curing system, FKM/EPDM ratio and compatibilizer maleic anhydride grafted EPDM (MA-g-EPDM) on the physical properties, high-temperature resistance and long term cracking resistance of FKM/EPDM blend were investigated. The results showed that, when the addition level of curing agent DCP increased, the Shore A hardness and tensile strength of FKM/EPDM blend increased, but the elongation at break decreased. When the ratio of FKM/EPDM increased, the tensile strength and elongation at break of FKM/EPDM blend decreased, but the cracking resistance under aging was improved. When the addition level of curing agent DCP was 3 phr, and ratio of FKM/EPDM was 30/70, the FKM/EPDM blend had good properties. There was no effect on the improvement of physical properties of FKM/EPDM when MA-g-EPDM was used.

**Key words:** FKM; EPDM; blend; high-temperature resistance; long term cracking resistance

### 再生胶生产迈出智能化脚步

中图分类号: TQ335 文献标志码: D

输入再生胶品种和期望的产品门尼粘度, 一键操作就能实现最关键脱硫环节进料到出料的自动化生产。这是台州中宏废橡胶综合利用有限公司生产时的情景。

据台州中宏废橡胶综合利用有限公司总经理黄祥洪介绍, 再生胶传统生产方法是通过调整温度等反应条件来控制门尼粘度等产品质量参数。该公司开发的废橡胶资源化、无害化、智能化螺杆挤出再生新技术, 与现有技术最大的不同就是通过输入门尼粘度等预期产品指标来反控反应温度、压力及剪切力。

“人的灵活性要靠大脑, 机械的精度和稳定性要靠控制系统。再生胶行业工人的文化水平普遍不高。我们给不同胶种的配方工艺都预先输入了默认值。这样通过‘傻瓜式’输入, 即可完成配方和反应工艺参数的设置以及胶种的切换。这样就可以避免人工操作而引起的产品质量大范围波动。”黄祥洪说: “而且螺杆挤出不会出现脱硫不彻

底的‘夹生饭’现象, 还更节能。我们的设备生产 1 t 轮胎再生胶约耗电 160 kW·h。与常规的动态脱硫法相比, 节能率在 35% 左右。以年产 5 000 t 的再生胶装置计算, 每年能节约电费几十万元。”

该技术已于 2014 年 4 月通过中国物流与采购联合会的鉴定。专家认为: 该设备解决了胶料粘螺旋和门尼粘度反弹的难题; 研制的自动喷水装置实现了干态法事后加水, 使后续精炼胶料易包辊; 通过原辅材料自动称量、自动混料、自动调压、自动冷却与自动下料, 实现了生产过程智能化; 用环保型软化剂替代煤焦油, 实现了产品的环保化生产。

该设备适用于轮胎再生胶、丁基再生胶、三元乙丙再生胶、丁腈再生胶等胶种, 160 型号机型产量在 500~700 kg·h<sup>-1</sup>, 180 型号在 800~900 kg·h<sup>-1</sup>。利用该技术生产的再生胶, 经检测达到国家标准 GB/T 13460—2008 的各项要求, 经国内多家企业使用, 性能良好。经环境检测部门检测, 该技术的生产过程符合环保要求。

(摘自《中国化工报》, 2015-09-10)