

环保型促进剂TBzTD替代促进剂TMTD在EPDM汽车密封条胶料中的应用

赵红霞^{1,2}, 李云峰^{1,2}, 杜孟成^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究环保型促进剂TBzTD替代促进剂TMTD在三元乙丙橡胶汽车密封条胶料中的应用。结果表明: 与促进剂TBzTD相比, 促进剂TMTD的胶料焦烧时间长, 加工安全性好, 但硫化速度慢; 硫化胶的物理性能基本相当, 耐热氧化性能优异, 在高温硫化时不产生亚硝胺和亚硝基物质。促进剂TBzTD是秋兰姆类促进剂中促进剂TMTD的理想环保替代品。

关键词: 秋兰姆类促进剂; 环保型; 三元乙丙橡胶; 汽车密封条; 耐热氧化性能

中图分类号: TQ330.4⁺2; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-00-03

随着汽车工业的飞速发展, 汽车门窗用橡胶密封条技术与市场已成为橡胶工业的热点。汽车密封条主要起密封、减震和装饰作用, 可有效防止风雨、尘土等有害物质侵入车内, 减小汽车在行驶中门、窗等部位的震动。汽车密封条要求、美观、安全、环保, 因此其在原材料的选用应十分慎重。三元乙丙橡胶(EPDM)分子主链为饱和结构, 其呈现出卓越的弹性、耐老化性能、耐候性能和耐臭氧化性能等, 是汽车密封条的首选主体材料。

本工作主要研究秋兰姆类无亚硝胺促进剂TBzTD(二硫化四苜基秋兰姆)替代TMTD(二硫化四甲基秋兰姆)在EPDM汽车密封条胶料中的应用。相对于促进剂TMTD, 促进剂TBzTD为超速硫化促进剂, 焦烧时间更长、加工安全性和耐热老化性更好, 硫化胶的物理性能基本相当。由于其相对分子质量大, 熔点高, 不易分解, 故不产生可致癌亚硝胺, 已成为橡胶助剂中极具发展潜力的秋兰姆类促进剂新品种。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号Ettam7341, 德国朗盛公司产品;

作者简介: 赵红霞(1979—), 女, 山东聊城人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司助理研究员, 学士, 主要从事从事橡胶助剂的绿色化及应用研究。

炭黑N550, 郑州金山化工有限公司产品; 硫黄S-80和促进剂TBzTD, TMTD, M-80, ZDBC-80, CBS-80, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 汽车密封条胶料配方

1[#]配方: EPDM 100, 炭黑N550 110, 轻质碳酸钙 50, 氧化锌 5.5, 硬脂酸 1.8, 环烷油 80, 聚乙二醇 3, 硫黄S-80 1.2, 促进剂ZDBC-80 2, 促进剂CBS-80 1.5, 促进剂M-80 1.8, 促进剂TMTD 1, 其他 10。

2[#]配方: 除将1[#]配方中的1份促进剂TMTD替换为2.27份促进剂TBzTD(两种促进剂物质的量相同), 其余组分和用量与1[#]配方相同。

1.2.2 促进剂TBzTD环保性检测配方

促进剂TBzTD环保性检测配方: EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.5, 促进剂TBzTD 3。

1.3 主要设备和仪器

Φ160×320 mm型双辊开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 邵尔A型硬度计, 上海化工机修厂产品; INSTRON3365型拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7017-M型老化试验箱, 中国台湾高

铁检测仪器有限公司产品;GCMS-QP2010SE型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),日本岛津公司产品。

1.4 胶料混炼

1.4.1 汽车密封条胶料

混炼胶的制备采用双辊开炼机。先将EPDM在开炼机上薄通5次,然后包辊,待胶层均匀和平滑后加小料(硬脂酸和氧化锌等),混炼5 min(左右3/4切割3次),交替加入炭黑、环烷油和轻质碳酸钙,混炼6 min(左右3/4切割3次),下片,室温停放;胶料平分成两份,分别加入促进剂TBzTD和TMTD,均混炼2 min(左右切割3次),最后加硫黄和其他促进剂混炼5 min(左右切割3次,薄通,打三角包4次,打卷4次),2 mm辊距下片,停放待测。

1.4.2 促进剂TBzTD环保性检测胶料

将EPDM在开炼机上薄通5次,然后包辊,待胶层均匀和平滑后加小料(硬脂酸和氧化锌),混炼5 min后,左右3/4切割3次,加入硫黄和促进剂TBzTD,混炼5 min(左右切割3次,薄通,打三角包4次,打卷4次),2 mm辊距下片,停放待测。

1.5 性能测试

胶料的亚硝胺和亚硝基物质按照GB/T 24153—2009《橡胶及弹性体材料 N-亚硝基胺的测定》进行测试,其他的性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 汽车密封条胶料性能

2.1.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出:2[#]配方胶料的($F_{\max} - F_L$)稍大于1[#]配方胶料,这说明促进剂TBzTD胶料的交联密度稍高,促进交联效果稍好;2[#]配方胶料的焦烧时间 t_{s1} 和 t_{10} 稍长,说明促进剂TBzTD胶料比促进剂TMTD胶料的加工安全性稍好,但正硫化时间 t_{90} 也稍长,即硫化速率稍慢于促进剂TMTD胶料。

2.1.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:2[#]配方硫化胶的300%定伸应力和拉断伸长率稍大于1[#]配方硫化胶;硬度、100%

表1 胶料的硫化特性(160 °C)

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	1.33	1.35
$F_{\max}/(dN \cdot m)$	14.06	14.39
$F_{\max} - F_L/(dN \cdot m)$	12.73	13.04
t_{s1}/min	2.32	2.51
t_{s2}/min	2.34	2.53
t_{10}/min	2.38	2.56
t_{90}/min	9.74	10.15
$(t_{90} - t_{10})/min$	7.36	7.59

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
邵尔A型硬度/度	64	65
100%定伸应力/MPa	1.5	1.6
300%定伸应力/MPa	3.4	3.9
拉伸强度/MPa	11.4	11.3
拉断伸长率/%	412	436
回弹值/%	57	56
压缩永久变形 ¹⁾ /%	20.5	22.6
100 °C × 72 h热氧老化后		
邵尔A型硬度/度	69	69
100%定伸应力/MPa	0.5	0.9
拉伸强度/MPa	8.6	9.4
拉断伸长率/%	242	296

注:1)试验条件为70 °C × 24 h。

定伸应力、拉伸强度和回弹值与1[#]配方硫化胶基本相当。分析原因,在两种促进剂物质的量相同的条件下,促进剂TMTD在高温条件下能释放出一部分硫黄,形成较多的多硫键,而促进剂TBzTD由于熔点高,难分解,析出的硫黄相对较少;但促进剂TMTD胶料的交联键中硫的含量大一些,而促进剂TBzTD胶料的交联密度高一些,使得两种胶料之间的硬度、拉伸强度和回弹值相近。

经过72 h的高温老化后,2[#]配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率变化率均远小于1[#]配方硫化胶,这充分说明促进剂TBzTD硫化胶的耐热氧老化性能优于促进剂TMTD硫化胶。

2.2 促进剂TBzTD环保性能

为验证促进剂TBzTD的环保性能,将含氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂TBzTD的EPDM检测配方胶料用GC-MS进行测试,结果如表3所示。

从表3可以看出,促进剂TBzTD胶料在高温硫化时不会产生亚硝胺和亚硝基类化合物,说明促进剂TBzTD是环保型促进剂。

表3 促进剂TBzTD的检测配方胶料的
亚硝酸和亚硝基类化合物含量 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

项 目	测试值	指标
N-亚硝酸	0	≤ 10
N-亚硝基类化合物	0	≤ 20

3 结论

环保型促进剂TBzTD替代促进剂TMTD在EPDM汽车密封条胶料中的应用及环保性研究得出以下结论。

(1) 与促进剂TMTD胶料相比,促进剂TBzTD

胶料的交联密度高,加工安全性好,但硫化速率慢。

(2) 促进剂TBzTD硫化胶除300%定伸应力和拉断伸长率大于促进剂TMTD的硫化胶外,其他物理性能相近。

(3) 促进剂TBzTD硫化胶的耐热氧老化性能明显优于促进剂TMTD硫化胶。

(4) 促进剂TBzTD在高温硫化时不产生亚硝酸和亚硝基类化合物,在秋兰姆类促进剂中是促进剂TMTD的最佳环保替代品。

收稿日期:2017-11-27