

防焦剂在三元乙丙橡胶中的应用

陈巧娜,张鹏,石楠

(天津中和胶业股份有限公司,天津 301721)

摘要:研究不同防焦剂对采用硫黄硫化体系、硫载体硫化体系和过氧化物硫化体系的三元乙丙橡胶(EPDM)的焦烧性能和物理性能的影响。结果表明:防焦剂E/C,CTP,E-80和DZ-01有效成分用量为0.5份时,对采用3种硫化体系的EPDM焦烧均起到延迟作用,防焦剂E/C的防焦效果最显著;添加防焦剂E/C的EPDM尤其是采用硫黄硫化体系的EPDM综合性能较好;随着防焦剂E/C用量的增大,采用硫黄硫化体系的EPDM焦烧时间和正硫化时间延长,拉伸性能先改善后变差,抗压缩永久变形性能改善。

关键词:防焦剂;三元乙丙橡胶;焦烧时间;硫黄硫化体系;硫载体硫化体系;过氧化物硫化体系

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-40-03

胶料在贮存和加工过程中因受热的作用会发生早期硫化并失去流动性和再加工能力,这就是焦烧现象。焦烧是橡胶加工过程中常见的问题之一,特别是在采用高温、快速、高效加工工艺的胶料和配用易引起焦烧配合剂的胶料中,焦烧问题更容易发生。焦烧问题可以通过调整硫化体系来解决,但要注意避免引起胶料物理性能改变;也可以通过降低胶料的贮存或加工温度来解决,但对装备要求高。目前广泛认为,配用防焦剂是最为简单易行的防止胶料焦烧的方法。因此,防焦剂是提高橡胶加工安全性的重要操作助剂。

本工作研究不同防焦剂对采用硫黄硫化体系、硫载体硫化体系和过氧化物硫化体系的三元乙丙橡胶(EPDM)焦烧性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号S552,韩国SK公司产品;炭黑XT1031,潍坊科伦比恩化工有限公司产品;石蜡油,北京艾迪尔复合材料有限公司产品;防焦剂E/C,德国朗盛化学有限公司产品;防焦剂E-80,CTP和DZ-01,市售品。

1.2 主要设备和仪器

KL 152.4 mm(6英寸)开炼机,中国台湾百弘

作者简介:陈巧娜(1986—),女,河北晋州人,天津中和胶业股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品配方研究。

机械有限公司产品;XLB350×350×3型平板硫化机,青岛海能机械制造有限公司产品;M-2000FA型无转子硫化仪和A1-7000S型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;UM-50型门尼粘度仪,优肯科技股份有限公司产品;H-RUL-45型精密高温试验机,昆山九丰精密机械有限公司产品。

1.3 试验配方

EPDM 100,炭黑XT1031 150,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 90,防焦剂 变品种、变量,硫化体系 变品种、变量。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上进行混炼。EPDM在开炼机上包辊后,先加入氧化锌、硬脂酸,再加入炭黑和石蜡油,最后加入促进剂和硫化剂。待所有配合剂加入后,胶料混炼均匀,薄通6次,放大辊距下片。混炼胶停放24 h后再返炼、出片。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为180℃×6 min。

1.5 性能测试

胶料性能均按相关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 防焦剂品种对硫黄硫化体系EPDM性能的影响

在硫黄硫化体系的EPDM中分别添加0.5份4

种不同防焦剂(造粒物料,有效成分用量为0.5份,下同),考察其对EPDM硫化特性和物理性能的影响,结果如表1所示(压缩永久变形试验条件为70℃×24 h,压缩率为25%,下同)。

表1 防焦剂品种对硫黄硫化体系的EPDM硫化特性和物理性能的影响

项 目	空白	防焦剂品种			
		E/C	CTP	E-80	DZ-01
硫化仪数据(180℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.69	1.57	1.73	1.78	1.74
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.85	13.98	13.25	13.58	13.16
t_{10}/min	0.42	0.67	0.57	0.58	0.62
t_{90}/min	4.30	4.37	5.20	4.57	4.63
硫化胶性能(180℃×6 min)					
邵尔A型硬度/度	65	66	65	65	65
拉伸强度/MPa	8.4	9.2	8.3	8.5	9.0
拉断伸长率/%	264	271	287	254	267
压缩永久变形/%	15.9	13.5	17.1	16.6	16.2
70℃×70 h老化后					
邵尔A型硬度/度	67	68	67	67	67
拉伸强度/MPa	8.6	9.3	8.6	8.7	9.4
拉断伸长率/%	201	216	220	202	211

注:硫化体系为硫黄(S-80) 2,促进剂MBT-80 1.5,促进剂ZBEC-70 1。

从表1可以看出:4种防焦剂对EPDM的焦烧时间均有延迟作用,防焦效果从防焦剂E/C,DZ-01,E-80到CTP依次减弱,且防焦剂E/C对 t_{90} 几乎无影响,防焦剂CTP对 t_{90} 影响最大;4种防焦剂对EPDM物理性能均有不同程度的影响,其中添加防焦剂E/C的EPDM拉伸性能、抗压缩永久变形性能及老化后性能均改善,即防焦剂E/C可以同时改善采用硫黄硫化体系的EPDM焦烧性能和物理性能。

2.2 防焦剂品种对硫载体硫化体系EPDM性能的影响

在硫载体硫化体系的EPDM中分别添加0.5份4种不同防焦剂,考察其对EPDM硫化特性和物理性能的影响,结果如表2所示。

从表2可以看出:4种防焦剂对EPDM的焦烧时间均有延迟作用,防焦效果从防焦剂E/C,DZ-01,E-80到CTP依次减弱,且防焦剂E/C对 t_{90} 影响最小,防焦剂CTP对 t_{90} 影响最大;4种防焦剂对EPDM物理性能均有不同程度的影响,其中添加防焦剂E/C的EPDM拉伸性能、抗压缩永久变形性能及老化后性能均有改善,即防焦剂E/C可同时改善采用硫载体硫化体系的EPDM焦烧性能和物理性能。

表2 防焦剂品种对硫载体硫化体系的EPDM硫化特性和物理性能的影响

项 目	空白	防焦剂品种			
		E/C	CTP	E-80	DZ-01
硫化仪数据(180℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.65	1.49	1.48	1.5	1.56
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.60	14.31	12.39	12.12	12.30
t_{10}/min	1.02	1.22	1.08	1.12	1.15
t_{90}/min	2.85	3.15	3.38	3.22	3.20
硫化胶性能(180℃×6 min)					
邵尔A型硬度/度	66	66	65	65	65
拉伸强度/MPa	7.1	8.1	7.2	7.5	7.7
拉断伸长率/%	428	417	446	450	418
压缩永久变形/%	12.1	11.5	13.9	13.7	11.7
70℃×70 h老化后					
邵尔A型硬度/度	67	67	67	66	66
拉伸强度/MPa	7.2	8.2	7.5	7.9	7.9
拉断伸长率/%	358	346	340	341	348

注:硫化体系为促进剂MBT-80 2,促进剂DTDM-80 2,促进剂TMTD-80 0.5。

2.3 防焦剂品种对过氧化物硫化体系EPDM性能的影响

在过氧化物硫化体系EPDM中分别添加0.5份4种不同防焦剂,考察其对EPDM硫化特性和物理性能的影响,结果如表3所示。

从表3可以看出:4种防焦剂对EPDM的焦烧时间均有延迟作用,但影响均不大,添加防焦剂E/C的EPDM的 t_{10} 最长;添加4种防焦剂后,EPDM的综合性能均变差,但防焦剂E/C对EPDM性能的影响最小。

表3 防焦剂品种对过氧化物硫化体系的EPDM硫化特性和物理性能的影响

项 目	空白	防焦剂品种			
		E/C	CTP	E-80	DZ-01
硫化仪数据(180℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.76	1.57	1.49	1.47	1.72
$F_{max}/(dN \cdot m)$	8.49	7.87	6.62	7.23	7.36
t_{10}/min	0.37	0.45	0.38	0.40	0.42
t_{90}/min	2.47	2.63	2.87	2.73	2.67
硫化胶性能(180℃×6 min)					
邵尔A型硬度/度	62	60	58	58	59
拉伸强度/MPa	6.5	6.1	5.8	5.9	6.0
拉断伸长率/%	351	407	412	413	409
压缩永久变形/%	8.7	9.6	12.3	11.8	10.1
70℃×70 h老化后					
邵尔A型硬度/度	64	63	63	62	62
拉伸强度/MPa	6.6	6.4	6.4	6.5	6.4
拉断伸长率/%	312	337	320	327	341

注:硫化体系为硫化剂DCP 3.5。

2.4 防焦剂E/C用量对EPDM性能的影响

选择硫黄硫化体系的EPDM配方,考察防焦剂E/C用量对EPDM硫化特性和物理性能的影响,结

果如表4所示。

从表4可以看出,随着防焦剂E/C用量的增大,EPDM的 t_{10} 和 t_{90} 延长,抗压缩永久变形性能改善,

表4 防焦剂E/C用量对EPDM硫化特性和物理性能的影响

项 目	防焦剂E/C用量/份										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
硫化仪数据(180℃)											
$F_L/(dN \cdot m)$	1.69	1.77	1.71	1.74	1.63	1.57	1.64	1.6	1.59	1.49	1.61
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.85	13.98	14.12	14.38	14.67	14.78	15.44	16.18	17.06	17.31	17.77
t_{10}/min	0.42	0.45	0.48	0.52	0.55	0.67	0.72	0.77	0.82	0.88	0.92
t_{90}/min	4.30	4.30	4.32	4.32	4.35	4.37	4.58	4.78	4.95	5.03	5.13
硫化胶性能(180℃×6min)											
邵尔A型硬度/度	65	65	65	65	66	66	66	67	67	67	68
拉伸强度/MPa	8.4	8.5	8.7	8.8	9.1	9.2	9.0	8.8	8.9	8.8	8.7
拉伸伸长率/%	264	275	269	266	275	271	256	257	277	264	258
压缩永久变形/%	15.9	15.7	15.3	14.9	14.3	13.5	12.9	12.2	11.8	11.3	10.9
老化后性能											
邵尔A型硬度/度	67	67	67	67	68	68	68	68	69	69	69
拉伸强度/MPa	8.6	8.6	8.8	9.0	9.2	9.3	9.2	8.9	9.0	9.0	8.8
拉伸伸长率/%	201	205	214	209	212	216	203	208	221	213	214

拉伸性能先变好后变差。

3 结论

(1) 防焦剂E/C,CTP,E-80和DZ-01有效成分用量分别为0.5份时,对采用硫黄硫化体系、硫载体硫化体系和过氧化物硫化体系的EPDM焦烧时间均能起到作用,其中防焦剂E/C的防焦效果最显著。

(2) 在采用硫黄硫化体系、硫载体硫化体系和过氧化物硫化体系的EPDM中,添加防焦剂E/C

的EPDM综合性能最好,其中采用硫黄硫化体系的EPDM性能明显改善,采用硫载体硫化体系的EPDM性能略微改善,采用过氧化物硫化体系的EPDM性能略有变差。

(3) 在采用硫黄硫化体系的EPDM中,防焦剂E/C用量为0~1份时,随着防焦剂E/C用量的增大,EPDM的焦烧时间和正硫化时间延长,拉伸性能先改善后变差,抗压缩永久变形性能改善。

收稿日期:2017-09-02

Application of Anti-scorching Agent in EPDM Rubber Compound

CHEN Qiaona, ZHANG Peng, SHI Nan

(Tianjin Chunghe Rubber Compounding Corp., Tianjin 301721, China)

Abstract: The effects of different anti-scorching agents on the scorch characteristics and physical properties of EPDM compounds which were vulcanized by the sulfur vulcanization system, the sulfur carrier vulcanization system and the peroxide vulcanization system were studied. The results showed that when the content of the active component of the anti-scorching agents, i. e. E/C, CTP, E-80 and DZ-01, was 0.5 phr, the scorching time of EPDM with any one of those three vulcanization systems was effectively prolonged, and anti-scorching agent E/C provided the most significant anti-scorching effect. The EPDM with anti-scorching agent E/C and especially sulfur vulcanization possessed better properties. It was found that when the addition level of anti-scorching agent E/C increased, the scorching time and optimum curing time of the sulfur cured EPDM were extended, the tensile properties were improved first and then deteriorated, and the anti-permanent set property was improved.

Key words: anti-scorching agent; EPDM; scorch time; sulfur vulcanization system; sulfur carrier vulcanization system; peroxide vulcanization system