

高性能 EPDM/炭黑复合材料的制备与性能研究

王 雷, 吴文彪, 杨绪迎

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:根据乙烯基含量和第三单体含量, 对不同牌号三元乙丙橡胶(EPDM)胶料的物理性能进行分析, 选择 EPDM7500 作为 EPDM/炭黑复合材料的主体材料。研究填料、增塑剂和硫化体系对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响, 选择高耐磨炭黑和大粒径喷雾炭黑作填料, 液体橡胶作增塑剂, 过氧化物 DCP 和硫黄作硫化剂, 通过二段硫化工艺制备出拉伸强度和拉断伸长率大、压缩永久变形小的高性能 EPDM/炭黑复合材料, 该复合材料可以用于制备高性能橡胶密封制品。

关键词:三元乙丙橡胶; 炭黑; 复合材料; 液体橡胶; 橡胶密封制品

橡胶密封制品可防止流体介质从被密封装置中泄漏, 也可以防止外界灰尘、泥沙等进入被密封装置内部, 对保证被密封装置的性能、节约能源、防止污染环境等具有重大意义, 广泛用于工业、农业、建筑、能源、航空及航海等领域。但橡胶密封制品在长期贮存及使用过程中因受到各种环境作用而逐渐老化, 造成弹性降低、物理性能下降、永久变形增大等现象, 严重影响其在使用过程中的性能和寿命, 导致密封失效, 使相关工程设施及设备过早受到损坏, 带来巨大的经济损失和能源消耗。目前我国消防管道用密封制品的企业技术要求较低, 为了提高我国消防管道橡胶密封制品的可靠性和使用寿命, 开展橡胶密封技术的研究已是当前技术工作中的重点攻关项目之一, 对高性能密封制品用新材料、新工艺的研究已迫在眉睫。

三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐氧化、抗臭氧和耐老化能力, 且可填充大量的填料和油。近年来, 国内外 EPDM 制品发展的趋势是通过改善填料分散状态及填料与橡胶的界面结合力来优化胶料的综合性能, 如通过几种不同比表面积填料的并用来满足高拉断伸长率和低压缩永久变形的性能要求。其中, 低比表面积的喷雾炭黑可提高 EPDM/炭黑纳米复合材料的拉断伸长率并降低高温下的压缩永久变形, 高比表面积的高耐磨

炭黑或中超耐磨炭黑可提高 EPDM/炭黑纳米复合材料的拉伸强度。但考虑到橡胶制品的硬度限制, 通过纳米填料增强来调节胶料性能仍具有一定的局限性^[1-3]。

专利 CN 1425710^[4]公开了一种 EPDM/蒙脱土插层纳米复合材料及其制备方法, 该方法是将蒙脱土经过阳离子交换反应后, 与 EPDM 进行熔融共混, 最后加入液体或熔融的过氧化物硫化剂进行硫化。该纳米复合材料的物理性能随着有机蒙脱土在聚合物基质中分散程度的改善而明显提高, 但制备工艺较为繁琐, 耗能较大。专利 CN 1239721^[5]公开了一种 EPDM 的改性方法, 该法采用二氧化碳共聚合成得到的脂肪族聚碳酸酯改性 EPDM, 加工工艺简单, 且原材料来源广泛, 可以利用丰富的二氧化碳资源, 缓解化工原料的短缺状况, 但其改性 EPDM 炭黑补强胶料的物理性能不佳。上述方法均存在制备工艺和材料性能不适宜的弊端, 限制了 EPDM 在密封材料中的应用。

本工作针对国内企业现有技术的问题和不足, 研究 EPDM/炭黑复合材料的结构与性能的关系, 选择高乙烯基含量和高门尼黏度的 EPDM 作为主体材料, 从配方及工艺的角度研究胶料的增塑体系, 通过液体橡胶的加入来改善胶料的加

工性能,提高填料分散性和胶料物理性能。同时采用二段塑炼及二段硫化工艺,通过研究硫化胶的物理性能、耐热氧化性能和高温下的压缩永久变形等,制备出拉伸强度大、拉断伸长率大和压缩永久变形小的 EPDM/炭黑复合材料,从而为工业化生产消防管道用橡胶密封制品提供思路。

1 实验

1.1 原材料

EPDM,生产厂家及分子结构参数见表 1;炭黑,美国卡博特公司产品;其他材料均为橡胶工业常用原材料。

表 1 EPDM 的生产厂家及分子结构参数

项 目	EPDM 4045	EPDM 5565	EPDM 7500
生产厂家	吉林石化 公司	陶氏化学 公司	埃克森 美孚公司
乙烯基含量/%	52.0	50.0	55.5
第三单体含量(ENB)/%	7.5	7.5	5.7
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	42	65	82

1.2 主要仪器与设备

X(S)K-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;P3555B2 型盘式硫化仪,环峰机械制造有限公司产品;350×350 XLB-D 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;CMT4104 型电子拉力机,深圳 SANS 计量技术公司产品。

1.3 混炼工艺

先将 EPDM 在开炼机上进行一段塑炼,停放 1 d 后进行二段塑炼,再依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、炭黑、增塑剂、促进剂以及硫化剂等,混炼均匀后下片待用。

1.4 性能测试

胶料各项性能测试按照相关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 牌号对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响

不同牌号 EPDM/炭黑复合材料的配方见表 2,胶料性能见表 3。

由表 3 可以看出,从硫化特性来看,3 种胶料的 t_{10} 接近, t_{90} 差别较大,采用 EPDM7500 的 1-3[#] 配方胶料 t_{90} 较短,这是因为 EPDM7500 乙烯基含量大,侧基少,空间位阻小,有利于促进交联;1-3[#] 配方胶料的硬度和拉伸强度最大,这与 EPDM7500 门尼黏度大相对应;采用 EPDM4045 的 1-1[#] 配方胶料的拉断伸长率大于采用 EPDM5565 的 1-2[#] 配方胶料和采用 EPDM7500 的 1-3[#] 配方

表 2 第 1 组配方 份

组 分	1-1 [#] 配方	1-2 [#] 配方	1-3 [#] 配方
EPDM4045	100	0	0
EPDM5565	0	100	0
EPDM7500	0	0	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
防老剂 RD	2	2	2
防老剂 MB	1	1	1
高耐磨炭黑	25	25	25
喷雾炭黑	30	30	30
石蜡油	10	10	10
促进剂 EZ	0.5	0.5	0.5
促进剂 DTDM	1	1	1
助交联剂 TAIC(液体)	2.5	2.5	2.5
过氧化物 DCP	5	5	5

表 3 不同 EPDM 牌号的胶料性能

项 目	1-1 [#] 配方	1-2 [#] 配方	1-3 [#] 配方
EPDM 牌号	EPDM 4045	EPDM 5565	EPDM 7500
硫化仪数据(160℃)			
t_{10}/min	1.20	1.40	1.35
t_{90}/min	19.62	23.47	15.17
硫化胶性能(160℃× t_{90})			
邵尔 A 型硬度/度	52	57	62
拉伸强度/MPa	8.8	7.7	10.7
拉断伸长率/%	406	377	377
125℃×70 h 热空气老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	12	9	7
拉伸强度变化率/%	56	36	24
拉断伸长率变化率/%	2	-8	-2
压缩永久变形/%	43	51	37

胶料,这是因为 EPDM4045 的第三单体含量大于 EPDM7500,乙烯基含量略大于 EPDM5565;采用 EPDM7500 的 1-3[#] 配方胶料的压缩永久变形最小。因此,选择 EPDM7500 作为 EPDM/炭黑复合材料的主体材料较适宜,但 EPDM7500 门尼黏度较大,需要进行二段塑炼,以改善胶料加工性能和炭黑的分散程度。

2.2 填料对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响

据文献报道^[6],随着填料用量增大,炭黑类填料和其他无机填料对 EPDM 胶料压缩永久变形的影响呈截然相反的规律:胶料的压缩永久变形随着炭黑类填料用量的增大而小幅度减小,却随着非炭黑无机填料用量的增大而大幅度增大。这种现象主要是由于填充非炭黑无机填料的胶料在受到应力时橡胶分子在填料表面滑动,应力除去后填料又阻碍橡胶分子链的恢复,能量损失较大,因此压缩永久变形较大。以下讨论不同粒径及用量的炭黑对 EPDM/炭黑复合材料物理性能的影响,配方见表 4,胶料性能见表 5。

从表 5 可以看出,采用 50 份高耐磨炭黑和 10 份喷雾炭黑并用的 2-3[#] 配方胶料的硬度、拉伸强度、拉断伸长率以及老化后物理性能明显优于采用 80 份快压出炭黑或半补强炭黑的 2-1[#] 和 2-2[#] 配方胶料。这是因为高耐磨炭黑粒径较小,

表 4 第 2 组配方 份

组 分	2-1 [#] 配方	2-2 [#] 配方	2-3 [#] 配方
EPDM7500	100	100	100
快压出炭黑	80	0	0
半补强炭黑	0	80	0
高耐磨炭黑	0	0	50
喷雾炭黑	0	0	10
氧化锌	10	10	10
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
防老剂 RD	1.5	1.5	1.5
防老剂 MB	1.5	1.5	1.5
石蜡油	10	10	10
促进剂 EZ	0.5	0.5	0.5
促进剂 DTFM	1	1	1
助交联剂 TAIC(液体)	2.5	2.5	2.5
过氧化物 DCP	5	5	5

表 5 不同补强体系的胶料性能

项 目	2-1 [#] 配方	2-2 [#] 配方	2-3 [#] 配方
炭黑品种	快压出 炭黑	半补强 炭黑	高耐磨炭黑/ 喷雾炭黑
硫化仪数据(160 ℃)			
t_{10}/min	2.20	2.40	1.83
t_{90}/min	24.62	26.47	20.17
硫化胶性能(160 ℃ $\times t_{90}$)			
邵尔 A 型硬度/度	69	69	73
拉伸强度/MPa	12.7	8.8	14.0
拉断伸长率/%	226	258	350
125 ℃ $\times 70$ h 热空气老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	6	27	7
拉伸强度变化率/%	5	13	15
拉断伸长率变化率/%	-11	-4	-4
压缩永久变形/%	42	41	39

补强效果优势明显,但其压缩永久变形较大,因此并用大粒径的喷雾炭黑,可以提高炭黑与橡胶分子链的相互作用,减少了分子之间的移动和不可逆滑移,增强橡胶-填料网络的抗形变能力,提高胶料的弹性并降低压缩永久变形。

2.3 增塑剂对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响

通过添加增塑剂,可以改善 EPDM/炭黑复合材料的加工性能,平衡胶料的拉伸强度和拉断伸长率。以下研究增塑剂对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响,添加不同增塑剂的 EPDM/炭黑复合材料配方见表 6,胶料性能见表 7。

从表 7 可以看出:添加液体橡胶的 3-4[#] 配方胶料硬度最小,拉伸强度和拉断伸长率最大,压缩永久变形最小,加入石蜡油的 3-1[#] 配方胶料的物理性能次之,加入齐聚酯 3-2[#] 配方胶料和古马隆树脂的 3-3[#] 配方胶料物理性能较差。这是因为液体橡胶不仅在胶料混炼过程中起到增塑剂的作用,有助于改善胶料加工性能并提高填料的分散性,而且在硫化过程中起到参与交联作用,可以提高胶料拉伸强度和拉断伸长率,降低压缩永久变形。而石蜡油和古马隆树脂仅起到增塑剂的作用,虽可以改善胶料加工性能,但对胶料压缩永久变形有 2 个不利影响:影响交联密度和高温挥发后增大料收缩率。齐聚酯为不饱和酸的衍生胶

表 6 第 3 组配方

份

组 分	3-1# 配方	3-2# 配方	3-3# 配方	3-4# 配方
EPDM7500	100	100	100	100
高耐磨炭黑	50	50	50	50
喷雾炭黑	10	10	10	10
石蜡油	5	0	0	0
齐聚酯	0	5	0	0
古马隆树脂	0	0	5	0
液体橡胶	0	0	0	5
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂 RD	2	2	2	2
防老剂 MB	1	1	1	1
促进剂 EZ	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 DTDM	1	1	1	1
助交联剂 TAIC (液体)	2.5	2.5	2.5	2.5
过氧化物 DCP	5	5	5	5

表 7 不同增塑剂的胶料性能

组 分	3-1# 配方	3-2# 配方	3-3# 配方	3-4# 配方
增塑剂品种	石蜡油	齐聚酯	古马隆	液体橡胶
160℃硫化仪数据				
t_{10}/min	1.83	1.15	1.5	1.33
t_{90}/min	20.17	13.95	22.17	15.62
硫化胶性能(160℃× t_{90})				
邵尔 A 型硬度/度	73	75	68	61
拉伸强度/MPa	14.0	10.1	9.1	14.7
拉断伸长率/%	350	362	381	461
125℃×70 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	7	9	9	7
拉伸强度变化率/%	15	8	9	15
拉断伸长率变化率/%	-4	-31	-31	-4
压缩永久变形/%	39	62	65	32

物,分子中含有多个反应性官能团,兼具补强、增塑及交联作用,与石蜡油和古马隆的性能相比,齐聚酯对胶料的补强作用较明显,但对提高胶料拉断伸长率和降低压缩永久变形的作用没有石蜡油大,原因可能是由于齐聚酯结构中含有大量的极性基团(如酯基,以及部分未反应的羧基与羟基),这些极性基团在高温下能与炭黑表面的活性基团产生化学结合,从而提高硫化胶的交联密度,改善胶料的物理性能,但此极性基团使得齐聚酯与

EPDM的相容性差,没有在丁腈橡胶(NBR)中的相容性好。

2.4 硫化体系对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响

采用不同硫化体系的 EPDM/炭黑复合材料配方见表 8,胶料性能见表 9。

表 8 第 4 组配方

份

组 分	4-1# 配方	4-2# 配方
EPDM7500	100	100
高耐磨炭黑	50	50
喷雾炭黑	10	10
氧化锌	10	10
硬脂酸	0.5	0.5
防老剂 RD	1.5	1.5
防老剂 MB	1.5	1.5
液体橡胶	5	5
促进剂 EZ	0.5	0.5
促进剂 DTDM	1	1
助交联剂 TAIC(液体)	2.5	2.5
过氧化物 DCP	5	5
硫黄	0	0.3

表 9 不同硫化体系的胶料性能

项 目	4-1# 配方	4-2# 配方
硫化体系	DCP	DCP 和硫黄
硫化胶性能(160℃× t_{90})		
邵尔 A 型硬度/度	61	62
拉伸强度/MPa	14.7	15.3
拉断伸长率/%	461	410
125℃×70 h 热空气老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	7	6
拉伸强度变化率/%	15	17
拉断伸长率变化率/%	-4	-1
压缩永久变形/%	32	37

从表 9 可以看出,单独采用过氧化物 DCP 硫化体系的 4-1# 配方胶料拉断伸长率较大,而压缩永久变形较小,因为当采用过氧化物 DCP 硫化时,胶料能获得键能高、热稳定性好的 C—C 交联键,而采用硫黄硫化体系的胶料多硫键热稳定性差,并且受应力时易滑移,因此采用过氧化物 DCP 硫化体系的 4-1# 配方胶料压缩永久变形小,

同时配合适当的助交联剂 TAIC 可提高胶料的交联程度,进一步降低压缩永久变形。而采用过氧化物 DCP 与适量硫黄并用的 4-2[#] 配方胶料的拉伸强度优于单独采用 DCP 硫化体系的 4-1[#] 配方胶料,且压缩永久变形变化不大,因此硫化体系采用过氧化物 DCP 和硫黄并用更为适宜。

将采用 EPDM7500、过氧化物 DCP 和硫黄的 4-2[#] 配方胶料放入烘箱进行二段硫化,二段硫化工艺对 EPDM/炭黑复合材料性能的影响如表 10 所示。

表 10 二段硫化对胶料性能的影响

项 目	未经二段硫化的胶料	经二段硫化的胶料
硫化胶性能(160 ℃×t ₉₀)		
邵尔 A 型硬度/度	62	65
拉伸强度/MPa	15.3	15.9
拉断伸长率/%	410	400
125 ℃×70 h 热空气老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	5	9
拉伸强度变化率/%	17	-2
拉断伸长率变化率/%	-1	-31
压缩永久变形/%	37	21

从表 10 可以看出,经过二段硫化后的胶料拉伸强度在 15.2 MPa 以上,拉断伸长率为 400%,在 125 ℃×70 h 时的压缩永久变形低于 30%,综合性能达到并超过 GB 5135.11—2006《自动喷水灭火系统 第 11 部分:沟槽式管接件》中的性能指标(拉伸强度≥15.2 MPa,拉断伸长率≥400%,125 ℃×70 h 的压缩永久变形≤30%)。因为经过二段硫化工艺,过氧化物 DCP 与胶料充分交联,且反应产生的小分子得到充分释放,另外,EPDM 属于老化交联型的胶种,增加硫化时间对降低硫黄硫化体系胶料的压缩永久变形更为有效,因此,胶料拉伸强度升高,拉断伸长率和压缩永久变形降低。这也进一步说明可以通过二段硫化提高交联程度,有效降低胶料压缩永久变形。

3 结论

(1)选择 EPDM7500 作为 EPDM/炭黑复合材料的主体材料较适宜。

(2)高耐磨炭黑并用大粒径的喷雾炭黑,可以

提高炭黑与橡胶分子链的相互作用,提高胶料的弹性并降低压缩永久变形。

(3)低分子液体橡胶在胶料加工过程中可以增加塑性并在硫化过程中参与交联,采用液体橡胶作为增塑剂的胶料物理性能较好,有利于工业化生产价廉、高性能的消防管道密封制品。

(4)采用过氧化物 DCP/硫黄硫化体系的胶料物理性能较好,压缩永久变形较小。

(5)通过二段硫化工艺制备的 EPDM/炭黑复合材料的拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形性能达到或超过 GB 5135.11—2006 的要求,是一种高强伸性、低压缩永久变形的材料,可用于高性能橡胶密封制品的生产。

参考文献:

- [1] 孟宪德,郝炳京,吴 驰,等.三元乙丙橡胶压缩永久变形的研究[J].橡胶工业,1994,41(8):457.
- [2] 王振华,卢勇来,张立群.纳米氧化锌/EPDM 复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2009,56(10):581.
- [3] 方胜阳,李方山,张于川.ZDMA/EPDM 复合材料的制备及性能研究[J].现代橡胶技术,2008,34(6):24.
- [4] 郑 华,张 勇,彭宗林,等.半透明三元乙丙橡胶/蒙脱土插层纳米复合材料及其制备方法[P].中国专利:CN 1425710,2003.
- [5] 林 果,庞 浩,廖 兵,等.三元乙丙橡胶的改性方法[P].中国专利:CN 1239721,1999.
- [6] 王 勇.EPDM 的压缩永久变形性能研究[J].世界橡胶工业,2009,36(6):43.

▲青岛科技大学自主研发成功耐油耐高压羧基丁腈橡胶,不仅打破了国外公司的垄断,而且缓解了我国高端丁腈橡胶依赖进口的局面。这是目前国内首次研制成功的四元共聚丁腈橡胶,其耐油性能优于硅橡胶、氟橡胶,主要用于制造高温、高压环境下的耐油密封制品。 钱伯章

▲中国海关公布的数据表明,2012 年 1—4 月,我国炭黑累计出口 20.74 万 t。4 月,炭黑出口量为 4.94 万 t,同比增长 26.75%,环比下降 16.65%;炭黑进口量为 0.86 万 t,同比增长 16.66%,环比增长 10.15%。 郭 毅