

三元乙丙橡胶硫化体系的研究

曾凡伟^{1,2}, 肖建斌¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 中车青岛四方车辆研究所有限公司, 山东 青岛 266031)

摘要: 研究不同硫化体系对三元乙丙橡胶胶料性能的影响。结果表明: 普通硫磺硫化体系硫化胶具有较好的物理性能, 但耐老化性能和抗压缩永久变形性能较差; 过氧化物硫化体系硫化胶的物理性能仅次于普通硫磺硫化体系硫化胶, 同时兼具优异的耐老化性能和抗压缩永久变形性能, 其中硫化剂DCP/助交联剂TAIC过氧化物硫化体系硫化胶的综合性能最优。

关键词: 三元乙丙橡胶; 硫化体系; 物理性能; 压缩永久变形; 耐老化性能

中图分类号: TQ333.4; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)11-30-03

三元乙丙橡胶(EPDM)具有饱和的主链结构, 具备优异的耐热、耐臭氧和耐老化性能, 已广泛应用于汽车配件、防水卷材、电线电缆及塑料改性等领域, 其年产量和消耗量在合成橡胶中位居第三^[1]。

EPDM的硫化体系主要有硫磺硫化体系、过氧化物硫化体系以及两者的并用硫化体系, 其他硫化体系很少使用, 其中采用硫磺硫化体系硫化的EPDM制品约占EPDM制品总量的85%。EPDM的主链饱和, 且仅在侧链含有少量不饱和单元的结构, 使硫磺和促进剂在其中的溶解度都较低, 这是EPDM硫化胶很容易喷霜的根本原因, 对此通常采用多种促进剂并用的硫化体系; 另一方面EPDM的反应活性也远低于不饱和橡胶, 因此其硫化也相对困难, 对此EPDM的硫磺硫化体系一般采用低硫高促硫化体系^[2-3], 并且优先选用活性高的促进剂。与硫磺硫化体系相比, 过氧化物硫化体系的活性对橡胶的饱和度选择性较小, 且过氧化物硫化体系硫化的EPDM硫化胶耐热老化性能较好, 但拉伸强度和撕裂强度等性能相对较差, 加之硫化剂DCP硫化后会产生气味, 使得过氧化物硫化体系在某些EPDM制品中的应用受到限制。EPDM中存在大量的叔碳原子, 在过氧化物硫化时EPDM易发生降解, 因此采用过氧化物硫化体系时

需加入助交联剂, 此时助交联剂就是抑制其中的非交联反应, 提高交联效率。常用的助交联剂有硫黄、TAIC及HVA-2等。

本工作对几种常用硫化体系在EPDM中的应用进行研究, 探讨各硫化体系胶料的特点, 以期得到综合性能优异的EPDM硫化体系。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号4703, 门尼粘度[ML(1+4)125℃]为65, ENB型第三单体, 美国DSM共聚物公司产品; 炭黑N550, 青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方: EPDM 100, 炭黑N550 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 40, 防老剂RD 1, 防老剂4010NA 1, 硫化体系 变品种、变量。

1[#]配方采用普通硫磺硫化体系: 促进剂TMTD 0.8, 促进剂BZ 1.5, 促进剂TRA 0.8, 硫黄 2。

2[#]配方采用有效硫化体系: 促进剂TMTD 0.8, 促进剂TETD 0.8, 促进剂TRA 0.8, 促进剂DTDM 1.5, 硫黄 0.4。

3[#]配方采用并用硫化体系: 促进剂TMTD 1.5, 促进剂DM 1.5, 硫黄 0.3, 硫化剂DCP 2。

4[#]配方采用过氧化物硫化体系: 硫化剂DCP 5, 硫黄 0.5。

5[#]配方采用过氧化物硫化体系: 硫化剂DCP 5, 助交联剂TAIC 3。

作者简介: 曾凡伟(1986—), 男, 山东潍坊人, 中车青岛四方车辆研究所有限公司工程师, 青岛科技大学在职硕士研究生, 主要从事橡胶工艺研究以及硫化模具结构设计与优化等工作。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS100T-FTMO-90型电热式平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000S型电子拉力机,高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

将EPDM在开炼机上薄通后包辊→加入硫化体系以外的小料→混炼→加入炭黑N550和石蜡油→混炼→加入硫化体系→薄通6次→下片→停放24 h→硫化[硫化条件为175 °C/10 MPa×($t_{90}+3$ min)],硫化后试样在室温下停放10 h。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同硫化体系对EPDM胶料硫化特性(175 °C)的影响如表1所示。

表1 EPDM胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	1.6	1.6	1.7	1.2	1.2
$F_{max}/(dN \cdot m)$	16.0	14.3	13.0	14.1	13.9
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	14.4	12.7	11.3	12.9	12.7
t_{s1}/min	0.6	0.9	1.3	0.8	0.9
t_{90}/min	7.8	4.7	6.0	9.2	12.0

从表1可以看出:各硫化体系胶料的 F_L 相差不大,其中过氧化物硫化体系胶料的 F_L 略低,这与硫化剂DCP熔化后具有一定的增塑作用有关;各硫化体系胶料的硫化程度($F_{max}-F_L$)相差不大,特别是过氧化物硫化体系中0.5份硫黄与3份助交联剂TAIC产生的助交联效力几乎一致,其中并用硫化体系胶料的 $F_{max}-F_L$ 略小,普通硫黄硫化体系胶料最大;普通硫黄硫化体系胶料的 t_{s1} 最短,并用硫化体系胶料最长;过氧化物硫化体系胶料的 t_{90} 最长,有效硫化体系胶料最短。

2.2 物理性能

不同硫化体系对EPDM硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:各硫化体系硫化胶的硬度相差不大,这与各配方胶料的硫化程度相近有关;普

表2 EPDM硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	79	79	75	74	73
100%定伸应力/MPa	6.4	4.4	3.3	3.4	3.4
拉伸强度/MPa	16.5	12.6	11.5	15.3	15.6
拉断伸长率/%	260	357	416	400	330
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	50	47	47	36

通硫黄硫化体系硫化胶的100%定伸应力最大,有效硫化体系硫化胶次之,其他硫化体系硫化胶较小;普通硫黄硫化体系硫化胶的拉伸强度最大,过氧化物硫化体系硫化胶次之,并用硫化体系硫化胶最小,硫化胶的拉伸强度与交联密度($F_{max}-F_L$)呈正相关,即交联密度越大,硫化胶的拉伸强度就越大;普通硫黄硫化体系硫化胶的拉断伸长率最小,过氧化物硫化体系和有效硫化体系硫化胶居中,并用硫化体系硫化胶最大,硫化胶的拉断伸长率通常与交联密度呈负相关,即交联密度越大,硫化胶的拉断伸长率就越小。

从表2还可以看出,普通硫黄硫化体系硫化胶的撕裂强度最大,过氧化物硫化体系硫化胶最小。在交联密度相差不大的情况下,EPDM硫化胶的撕裂强度与硫化生成的交联键类型有关,通常情况下各类型交联键对应的撕裂强度由大到小依次为:多硫键、双硫键、单硫键、碳-碳键,普通硫黄硫化体系生成多硫键,硫化胶的撕裂强度最大,过氧化物硫化体系生成碳-碳键,硫化胶的撕裂强度最小,有效硫化体系和并用硫化体系硫化胶居中。对比两组过氧化物硫化体系硫化胶的撕裂强度可以看出,尽管0.5份硫黄与3份助交联剂TAIC产生的助交联效力一致,但0.5份硫黄会生成适量的单硫键,能够明显提高硫化胶的撕裂强度。

2.3 耐老化性能

不同硫化体系对EPDM硫化胶老化后物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,经过两组热空气老化试验后,各硫化体系硫化胶的拉伸强度保持率都超过了100%。EPDM的老化属于交联型老化,在老化过程中硫化胶进一步发生交联反应使得拉伸强度增大。从硫化胶的拉伸强度保持率可以看出,以硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系的硫化胶性能最为稳定,两组试验后拉伸强度保持率都约维持在100%,显示出优异的耐老化性能;过氧化物硫

表3 EPDM硫化胶的耐老化性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
125 ℃ × 72 h老化后					
拉伸强度保持率/%	112	121	110	109	103
拉断伸长率保持率/%	66	76	94	103	111
150 ℃ × 72 h老化后					
拉伸强度保持率/%	119	129	130	111	101
拉断伸长率保持率/%	34	37	62	87	89

化体系硫化胶的拉断伸长率保持率最大,普通硫磺硫化体系硫化胶最小。EPDM硫化胶的耐老化性能与硫化生成的交联键类型有关,通常情况下各类型交联键对应的耐老化性能由好到劣依次为:碳-碳键、单硫键、双硫键、多硫键,因此各硫化体系硫化胶的耐热老化性能由好到劣依次为:过氧化物硫化体系、并用硫化体系、有效硫化体系、普通硫磺硫化体系。经过150 ℃ × 72 h老化后,过氧化物硫化体系比硫磺硫化体系显示出更明显的优越性。

2.4 压缩永久变形

压缩永久变形测试采用B型试样,压缩率为25%,经过100 ℃ × 72 h热空气环境处理后测得1[#]—5[#]配方硫化胶的压缩永久变形分别为56%,50%,50%,40%和25%,其中过氧化物硫化体系硫化胶的压缩永久变形最小,普通硫磺硫化体系硫化胶最大,其他硫化体系硫化胶居中。说明过氧化物硫化体系硫化胶具有最好的抗高温压缩永久变形性能,这一方面得益于其较高的交联密度,另一方面也与其优异的耐老化性能有关。通过过氧化物硫化体系硫化胶的压缩永久变形数据以及根

据交联键的类型,即0.5份硫黄会生成一定量的单硫键,而助交联剂TAIC会生成一定量的碳-碳键的分析得出,硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系硫化胶的抗高温压缩永久变形性能明显优于硫化剂DCP/硫磺硫化体系硫化胶。

3 结论

(1) 本研究的各硫化体系胶料都具备良好的硫化特性,焦烧时间适宜,正硫化时间适中,同时高温硫化不返原,硫化胶料不喷霜,能够满足高温快速硫化的高效生产要求。

(2) 普通硫磺硫化体系硫化胶具有较好的物理性能,但是耐老化性能和抗压缩永久变形性能较差;过氧化物硫化体系硫化胶的物理性能仅次于普通硫磺硫化体系硫化胶,同时兼具优异的耐老化性能和抗压缩永久变形性能。

(3) 在以硫化剂DCP为主的过氧化物硫化体系选用TAIC作助交联剂,硫化胶的耐老化性能和抗压缩永久变形性能明显优于以硫黄作助交联剂的硫化胶,因此硫化剂DCP/助交联剂TAIC过氧化物硫化体系硫化胶具备最优的综合性能。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:6-40.
- [2] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册 第三分册. 配方与基本工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1992:126-129.
- [3] 周坤,曾凡伟,肖建斌. 提高乙丙橡胶硫化速度的研究[J]. 橡塑技术与装备,2010,36(7):6-9.

收稿日期:2017-05-03

Study on Vulcanization System of Ethylene-Propylene Diene Rubber

ZENG Fanwei^{1,2}, XIAO Jianbin¹

(1. Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. CRRC Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266031, China)

Abstract: The effect of different vulcanization systems on the properties of ethylene-propylene diene rubber (EPDM) compounds was studied. The results showed that the vulcanizates with the ordinary sulfur vulcanization system had the best physical properties, but the aging resistance was the worst and compression set was the largest. The physical properties of the vulcanizates with a peroxide vulcanization system were the second, but the vulcanizates possessed excellent aging resistance and low permanent set. The peroxide cured vulcanizates with curing agent DCP and co-agent TAIC had the best overall performance.

Key words: ethylene-propylene diene rubber; vulcanization system; physical properties; compression set; aging resistance