

CSM对 EPDM硫化胶耐热氧稳定性的影响

胡惠欢
(华南理工大学材料学院,广州 510641)

摘要 用热空气老化试验、差示扫描量热法和热重分析法研究添加少量氯磺化聚乙烯 (CSM) 的 EPDM 硫化胶的热氧稳定性。结果表明: 添加 CSM 的 EPDM 硫化胶第一分解阶段的活化能低于未添加 CSM 硫化胶的,而第二分解阶段的活化能却高于未添加 CSM 硫化胶的。这说明,添加 CSM 能提高 EPDM 硫化胶耐长期热氧老化性能,但对硫化胶早期的热分解起加速作用。

关键词 EPDM, CSM, 耐热氧稳定性, 热分解, 活化能

提高 EPDM 硫化胶耐热氧稳定性有各种方法,如改进胶料的配合技术、选择适宜的防老剂和利用不同类型的防老剂产生的协同效应^[1,2]、在胶料中添加含硅有机化合物^[3]等。Ralph D. Allen研究证明,在 EPDM 胶料中添加少量氯磺化聚乙烯 (CSM),对改善硫化胶耐热氧老化性能有良好的作用。为此,本文用热空气老化试验、差示扫描量热法 (DSC)和热重分析法 (TG),分析和比较了 EPDM 胶料添加 CSM 前后硫化胶的热分解活化能,探讨了添加 CSM 的 EPDM 硫化胶耐长期热氧老化性能提高的机理。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号为 4045,第三单体为亚乙基降冰片烯,日本三井石油化学株式会社产品; CSM,牌号为 3305,含氯量 34%,吉林化工厂产品;其余原材料均为橡胶工业常用品。

1.2 胶料配方及试样制备

试验配方如表 1所示。在 152.4mm 炼胶机上按常规操作混炼胶料,用 LHH 型硫化

仪测出胶料硫化曲线,在液压平板硫化机上硫化试样,硫化条件为 160℃× *t*₉₀

表 1 试验配方 份

配合剂	配方编号	
	A-1	A-2
EPDM	100	100
有效硫化体系	7	7
防老剂	3	3
CSM	0	10

1.3 试验方法

(1) DSC 分析。采用 CDR-1 差示扫描量热器。量程 0.0418W;升温速率 10℃·min⁻¹;走纸速度 0.3m·h⁻¹;气氛 空气

(2) TG 分析。采用杜邦 1090 热重分析仪。升温速率 10, 20, 50, 100℃·min⁻¹;气氛 空气

(3) 热空气老化试验。采用 4010 老化试验箱。调温范围 50~ 200℃,老化条件 160℃× 6d 和 160℃× 12d (间歇老化,每天 8h)。

(4) 交联密度测定。用溶胀法求出硫化胶最大溶胀率,再根据 Flory-Rehner 公式计算交联密度。

(5) 其它试验按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 热空气老化试验

表 2 是两种 EPDM 硫化胶热空气老化

作者简介 胡惠欢,女,1938 年出生。副教授。从事橡胶制品设计与加工工艺原理的教学与科研工作。主持或参与“耐高温输送带”、“汽车加热器异形软管”和“磷化处理自行车胎圈”等项目的研制与开发,先后在《橡胶工业》《华南理工大学学报》等刊物上发表论文近 20 篇,合著《橡胶制品设计与制造》,改编《橡胶工艺学》。

前后的物理机械性能。从表 2 看出, A-2硫化胶的交联密度并未因添加了 CSM 而提高(在胶料配合时也未考虑 CSM 的交联体系),故可以认为 CSM 没有参与交联反应,因此 CSM 在硫化胶相结构中仍然保留着线型分子形态,在较低的温度下就可能发生降解^[4];两种硫化胶的热空气老化行为都表现

出以结构化为主,在 160℃× 6d 老化后 A-2硫化胶的性能略差于 A-1硫化胶的,但延长 1 倍老化时间后, A-2硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率却高于 A-1硫化胶的,并不受 CSM 降解的影响,因此在老化后期 CSM 反而对 EPDM 硫化胶起了保护作用。这个结果与 Allen 的结论一致。

表 2 EPDM 硫化胶热空气老化前后的物理机械性能

性 能	老化前		160℃× 6d 老化后		160℃× 12d 老化后	
	A-1	A-2	A-1	A-2	A-1	A-2
交联密度 /mol ² g ⁻¹	0. 2501	0. 2366	—	—	—	—
拉伸强度 /MPa	3. 5	6. 0	3. 8	5. 7	1. 5	2. 5
扯断伸长率 %	300	380	240	300	120	180
扯断永久变形 %	4	8	4	8	2	2
邵尔 A 型硬度 /度	49	50	50	51	52	53
拉伸强度保持率 %	—	—	108	95	42	41
扯断伸长率保持率 %	—	—	80	78	40	47

2. 2 DSC 分析

图 1 和 2 分别是 A-1 和 A-2 硫化胶的 DSC 曲线,这两条曲线具有相同的外形特征,即曲线呈现出 3 个较为明显的放热特征峰,但峰温的高低及峰面积的大小不相同。与 EPDM 硫化胶在氮气气氛中的 DSC 曲线比较得知^[5],第一放热峰是氧化放热峰。A-1 硫化胶的第一放热峰峰温为 286℃,而 A-2 硫化胶的仅为 247℃,这充分证明了 CSM 的早期分解,即 CSM 在较低的温度下就分解出氯磺酰基和氯化氢^[4],而氧对氯化氢的脱出有强烈的催化作用。

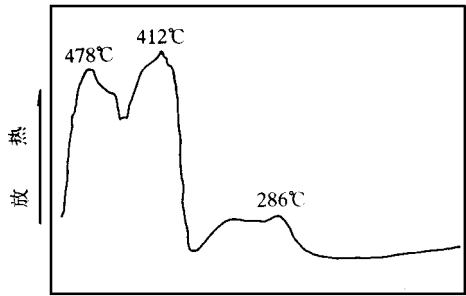


图 1 A-1 硫化胶的 DSC 曲线(空气)

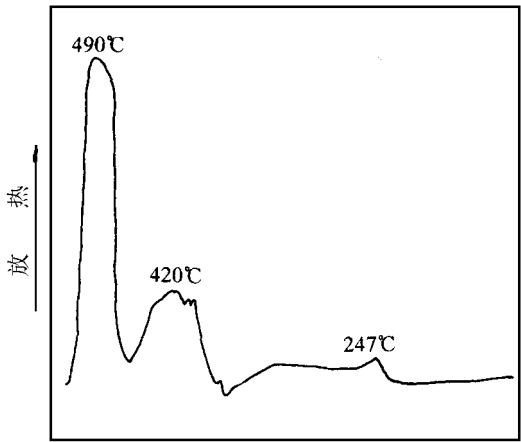


图 2 A-2 硫化胶的 DSC 曲线(空气)

曲线的第二放热峰是高温分解峰,温度范围是 400~ 500℃。在这样高的温度下, EPDM 一般会发生无规分解,形成低分子化合物而挥发,但加有 CSM 的胶料,CSM 会率先氧化分解,对 EPDM 起到一定的保护作用^[2]。曲线表明, A-2 硫化胶的第二放热峰峰温(420℃)较 A-1 硫化胶的(412℃)高,且峰的面积又明显缩小,符合上述说明。

2. 3 TG 分析

TG 曲线示出硫化胶的无规分解过程。在此对升温速率为 20℃· min⁻¹ 的 A-1 和

A-2硫化胶的 TG曲线 (见图 3和 4)进行说明。在曲线下降阶段,在失重率为 0.08~ 0.10和 0.80~ 0.85(重量保持率为 0.90~ 0.92和 0.15~ 0.20)处,均出现小段较为平坦的台阶与突然的转折,且两曲线的外形相似,表明 A-1和 A-2硫化胶有相似的分解行为。但两曲线的起始失重温度及每一失重率所对应的温度就不相同了,即 A-1硫化胶在发生失重的前阶段 [失重率为 0.02~ 0.08 (重量保持率为 0.92~ 0.98)],每一失重率所对应的温度都较 A-2硫化胶的高;在发生失重的后阶段 [失重率> 0.10(重量保持率<

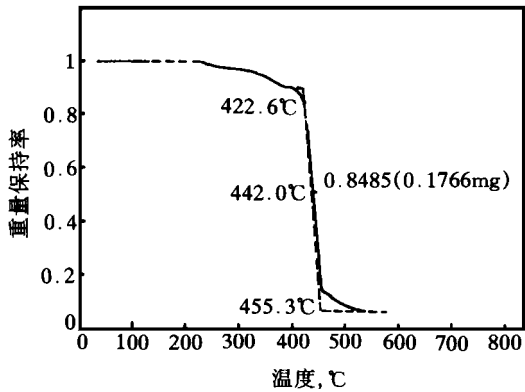


图 3 A-1 硫化胶的 TG 曲线(空气)

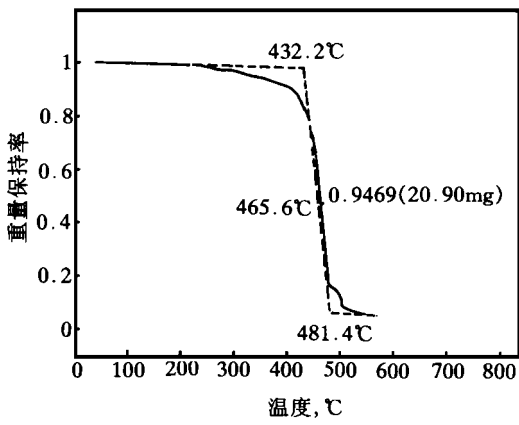


图 4 A-2硫化胶的 TG曲线 (空气)

0.90)],每一失重率所对应的温度都较 A-2硫化胶的低。

用不同升温速率 (10, 20, 50, 100℃·min⁻¹)的 TG曲线,根据 Doyle的近似式^[6],求出两种 EPDM 硫化胶的热分解活化能。

Doyle近似式如下:

$$\lg H = \lg AE / R F(T) - 2.315 - 0.4567E / RT$$

- 式中 H——升温速率,℃·min⁻¹;
T——转化率(失重率);
T——绝对温度,K;
R——气体常数,为 8.3143J°(mol°K)⁻¹;
A——频率因子;
E——反应活化能,kJ°mol⁻¹;
F(T)——常数(与反应级数无关)

表 3是 A-1和 A-2硫化胶在不同升温速率下的 TG曲线中不同失重率与其相应温度对应表

作出 lgH与 1/T的关系图(如图 5和 6所示),通过斜率计算出反应活化能,即 EPDM 硫化胶的热分解活化能。

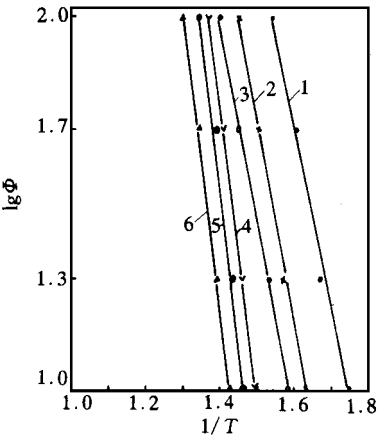


图 5 A-1硫化胶的 lgΦ 与 1/T关系图
失重率: 1- 0.04; 2- 0.06; 3- 0.08; 4- 0.10;
5- 0.15; 6- 0.30

表 3 失重率与其相应温度对应表

℃

失重率	A-1				A-2			
	升温速率 /℃·min ⁻¹				升温速率 /℃·min ⁻¹			
	10	20	50	100	10	20	50	100
	失重起始温度 /℃				失重起始温度 /℃			
	211	227	254	296	203	210	225	280
0.02	255	270	292	325	235	255	285	305
0.04	300	330	350	375	290	310	340	365
0.06	340	363	390	417	335	353	386	415
0.08	360	380	415	443	355	380	415	440
0.10	390	410	433	455	400	415	438	455
0.15	410	420	443	473	420	435	455	478
0.20	420	435	462	485	425	444	470	485
0.30	423	440	473	500	440	455	480	505

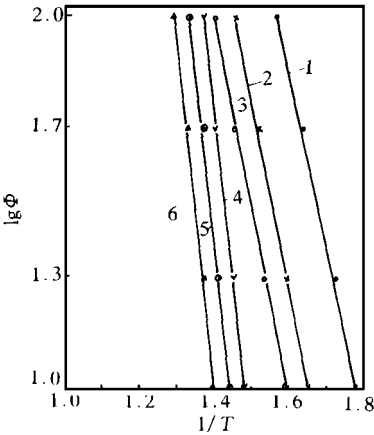


图 6 A-2硫化胶的 $\lg H$ 与 $1/T$ 关系图
注同图 5

在 $\lg H$ 与 $1/T$ 的关系图中有两组平行线,即在失重率为 0.04~ 0.08和 0.1~ 0.3 两区域内各有一组平行线,表明 EPDM 硫化胶的分解存在着不同的阶段。计算得出,A-1 硫化胶的热分解活化能分别为 94和 141kJ $\cdot$ mol $^{-1}$,A-2硫化胶的热分解活化能分别为 89和 159kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ 。比较得出,添加了 CSM 的 A-2硫化胶的第一分解阶段的活化能低于未添加 CSM 的 A-1硫化胶的,而第二分

解阶段的活化能却高于 A-1,这恰好说明 EPDM 胶料中添加 CSM对其硫化胶后期的耐热氧裂解行为有一定贡献,但却促进了硫化胶的早期分解。这个结果与 DSC曲线反映的特征一致。

3 结语

在 EPDM胶料中添加少量的 CSM可以提高硫化胶耐长期热氧老化性能,但由于降低了初期热分解活化能,故对硫化胶的早期热氧老化性能带来不利影响。

参考文献

1 Keller R C. Advances in ethylene-propylene elastomer compounding for hose applications. Rubber World, 1983; 188(2): 33~ 39

2 Allen R D.尤心译.高温使用性能获得改进的三元乙丙橡胶.橡胶译丛,1985;(2): 42~ 43

3 胡惠欢等.提高三元乙丙橡胶耐热氧老化性能的研究.华南理工大学学报,1994;(6): 140~ 150

4 顿佐夫 A A等,丁振威等译.氯化聚合物.北京:化学工业出版社,1983 53~ 56

5 胡惠欢等.提高乙丙橡胶耐热氧老化性的研究.特种橡胶制品,1992;(4): 1~ 5

6 于伯龄,姜胶东.实用热分析.北京:纺织工业出版社,1990 150~ 155

Influence of CSM on Thermo-oxidative Stability of EPDM Vulcanizate

Hu Huihuan

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The influence of low level of CSM on the thermo-oxidative stability of EPDM vulcanizate was investigated by hot air aging test, DSC and TG. The results showed that the long-term aging property of EPDM vulcanizate was improved by adding small amount of CSM, but its initial thermal decomposition was accelerated.

Keywords EPDM, CSM, thermo-oxidative stability, thermal decomposition, activation energy

贝尔斯托夫公司推出结实耐用挤出机

美国《橡胶和塑料新闻》1996年 9月 23日 15页报道:

贝尔斯托夫公司副总裁 Hunziker称,该公司的最新一代橡胶挤出机最终会成为橡胶工业结实耐用的挤出机。他说:“我们认为 Pinconvert GE-SC将是未来使用的机器。这种挤出机体现了对 15年前问世的销钉机筒挤出机的重大改进。”

1996年 9月 10~12日在美国北卡罗来纳州夏洛特举办的国际轮胎展览暨研讨会上,贝尔斯托夫公司展出了 Pinconvert GE-SC挤出机。

贝尔斯托夫总公司大约在 5年前就研制出了 Pinconvert GE-SC挤出机,并在德国进行生产。迄今为止公司已售出约 50台这种机器,其中 20%销往北美,80%销往欧洲和远东。

Hunziker说,他们售出的最大规格 Pinconvert GE-SC挤出机是 245mm的。

目前,Pinconvert GE-SC挤出机是贝尔斯托夫公司各种挤出机中的一小部分,但是 Hunziker说,这种挤出机将会成为公司更为主导的产品。

Hunziker认为,许多公司对于使用新技

术通常犹豫不决,但是国际上的竞争迫使橡胶公司要更加进取。

Hunziker说:“Pinconvert GE-SC挤出机最显著的优点,是使产量提高 25%~50%,而对应能耗却降低了 20%。对于难加工的含有大量高粘度 NR的胶料,效益更加显著,其产量与普通销钉机筒挤出机相比提高 100%。”

Pinconvert GE-SC挤出机的其它优点包括缩短了加工单元,减少了机中存胶量,缩短了设备启动到稳定运转的时间,加快了安装速度。

据贝尔斯托夫公司介绍,Pinconvert GE-SC挤出机的特点是,短的加工单元分为喂料区、销钉机筒区、整流区和增压区。这种挤出机设计提供了螺杆每转一周有多次交叉,从而加强了剪切作用,这对于加工轮胎工业用的高粘度 NR胶料尤为重要。

贝尔斯托夫橡胶分公司经理 Gerd Capelle说:“Pinconvert GE-SC挤出机在橡胶行业中应用很广,它特别适用于轮胎加工行业和轮胎翻修行业。”

Hunziker说,实际上目前运行着的每台销钉机筒挤出机均可采用 Pinconvert技术,即改换加工段以包含新挤出概念。

(李静萍译 涂学忠校)