

新型高效复合促进剂 EA97 在 EPDM 胶料中的应用研究

戴近禹

(大连厚德橡胶科技有限公司, 辽宁 大连 116033)

摘要:研究新型高效复合促进剂 EA97 在 EPDM 胶料中的应用, 并与国外同类产品 EG-3 进行对比。结果表明: 在 EPDM4045 和 EPDM511 胶料中, 与加入促进剂 EG-3 相比, 加入促进剂 EA97 的胶料 M_H 略有增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短, 硫化胶的 300% 定伸应力增大, 拉断伸长率和拉断永久变形减小; 加入促进剂 EA97 和 EG-3 的硫化胶经室温停放 60 d 后均未出现喷霜现象。促进剂 EA97 在 EPDM4045 胶料中的 t_{10} 和 t_{90} 均比在 EPDM511 胶料中有所缩短。在硫黄合理用量范围内, EPDM4045/EPDM511 并用胶(并用比 50/50)的 300% 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形的变化主要取决于促进剂 EA97 的用量, 而硫黄用量的影响相对较小。

关键词: EPDM; 促进剂; 硫黄

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.4 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2011)12-0743-04

EPDM 因具有优异的耐臭氧性、耐热性、耐老化性和耐天候性以及良好的低温屈挠性和电绝缘性, 而被广泛应用于汽车工业、建筑与防水及电线电缆等行业, 尤其是汽车、建筑物的门窗密封条不可或缺的主要材料。因此, EPDM 是七大通用合成橡胶中发展最快的品种之一, 其产销量仅次于 SBR 和 BR。但由于 EPDM 自身结构特殊, 因此其应用加工性能并不理想, 主要存在硫化速度慢和对加工助剂溶解度低等缺陷。为此, 橡胶企业通常一次加入 5~6 种促进剂与硫黄配合, 以求通过多品种小剂量的办法来平衡这对矛盾, 但由于促进剂各自化学结构不同, 对橡胶的硫化促进作用以及在橡胶中的溶解度不一样, 因此, 要根据这么多的可变因素最终确定出一个稳定的最佳橡胶配方, 其对比试验量相当大。另外, 由于添加的促进剂品种多, 在橡胶制品批量生产中也常因配合的称量误差、混错料以及加工飞扬损失等现象导致橡胶制品的质量波动。

鉴于以上情况, 朝阳好优达橡塑助剂有限公司开发了 EPDM 用高效促进剂 EA97。该产品为多种促进剂的复合物, 无毒、无刺激性气味、无粉

尘污染, 既解决了制品“喷霜”问题, 同时又改善了胶料的硫化特性。本工作研究促进剂 EA97 在两种第三单体含量不同的 EPDM 胶料中的应用, 并与国外同类产品 EG-3 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 4045, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 38~52, 第三单体质量分数为 0.08, 丙烯和乙烯质量分数分别为 0.465 和 0.535, 中国石油吉林石化公司产品; 牌号 511, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 45, 第三单体质量分数为 0.046, 丙烯和乙烯质量分数分别为 0.57 和 0.43, 美国 Lion Copolymer 公司产品。促进剂 EA97, 朝阳好优达橡塑助剂有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM(变品种) 100, 炭黑 N660 120, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 50, 硫黄 变量, 促进剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm 两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 25 t 液压平板硫化机, 青岛双星橡塑机械有限公司产品; MR-C3 型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; WDW-5 型微控电子万能拉

作者简介:戴近禹(1955—), 男, 辽宁朝阳人, 大连厚德橡胶科技有限公司高级工程师, 主要从事橡胶助剂新产品的开发与应用工作。

力机,长春科新试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

首先在两辊开炼机上制备混炼胶母料,然后按变量材料配方称量并与变量材料混合炼制试验胶料。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准或常规方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

促进剂 EA97 和 EG-3 的理化分析结果如表 1 所示。

从表1可以看出,促进剂EA97的理化性能

表 1 促进剂 EA97 和 EG-3 的理化分析结果

项 目	EA97		EG-3
	实测值	指标 ¹⁾	
外观	淡黄色粉末 (可触变)	淡黄色粉末 (可触变) 或颗粒	淡黄色粉末 (可触变)
初熔点/℃	95.7	≥90.0	96.5
加热减量(50℃× 2 h)/%	0.23	≤1.5	0.15
灰分质量分数	0.052	≤0.12	0.087

注:1)企业标准 Q/CXZ 008—2008。

达到企业标准要求,且与 EG-3 相近。

2.2 促进剂 EA97 在两种 EPDM 胶料中的应用

促进剂 EA97 和 EG-3 在 EPDM4045 和 EPDM511 胶料中的性能对比分别如表 2 和 3 所示。

表 2 促进剂 EA97 和 EG-3 在 EPDM4045 胶料中的性能对比

项 目	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
促进剂 EA97 用量/份	3	4	5	6	0	0	0	0
促进剂 EG-3 用量/份	0	0	0	0	3	4	5	6
硫化仪数据(165℃)								
M _L /(dN·m)	5.74	5.68	5.80	5.77	5.72	5.73	5.82	5.81
M _H /(dN·m)	24.05	24.63	24.87	24.91	23.15	24.09	24.69	24.68
t ₁₀ /min	0.96	0.88	0.81	0.77	1.03	0.90	0.88	0.82
t ₉₀ /min	11.30	11.60	9.71	6.65	15.83	14.12	15.02	10.36
邵尔 A 型硬度/度	64	65	67	69	63	66	66	67
300%定伸应力/MPa	8.4	9.0	8.9	8.5	7.6	7.7	7.7	7.8
拉伸强度/MPa	12.0	11.5	11.6	10.4	10.7	10.2	11.0	10.8
拉断伸长率/%	424	414	348	345	460	442	432	420
拉断永久变形/%	24	26	21	18	30	28	26	24
室温停放 60 d 后喷霜检验结果	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜

注:硫化条件为 165℃×20 min。

从表 2 和 3 可以看出:与加入促进剂 EG-3 的胶料相比,加入促进剂 EA97 的胶料 M_H 略有增大,t₁₀ 和 t₉₀ 有所缩短;硫化胶的拉伸强度基本相当,300%定伸应力明显增大,拉断伸长率和拉断永久变形明显减小。加入促进剂 EA97 和 EG-3 的硫化胶经室温停放 60 d 后均未出现喷霜现象,可以说在 EPDM4045 和 EPDM511 胶料中,促进剂 EA97 和 EG-3 的用量在 6 份以内时可确保硫化胶不喷霜。

促进剂 EA97 对 EPDM4045 和 EPDM511 胶料 t₁₀ 和 t₉₀ 的影响分别如图 1 和 2 所示。从图

1 和 2 可以看出,促进剂 EA97 在第三单体质量分数为 0.08 的 EPDM4045 胶料中的 t₉₀ 比在第三单体质量分数为 0.046 的 EPDM511 胶料中的 t₉₀ 快近 30%,前者的 t₁₀ 也比后者缩短了近 20%。

2.3 促进剂 EA97 与硫黄在 EPDM4045/EPDM511 并用胶中的变量回归分析

促进剂 EA97 与硫黄在 EPDM4045/EPDM511 并用胶(并用比为 50/50)中的二元回归分析结果如表 4 所示,EPDM4045/EPDM511 并用胶的部分物理性能等高线如图 3~6 所示。通过二元回归分析可以看出,硫黄和促进剂EA97

表 3 促进剂 EA97 和 EG-3 在 EPDM511 胶料中的性能对比

项 目	配方编号							
	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]
促进剂 EA97 用量/份	3	4	5	6	0	0	0	0
促进剂 EG-3 用量/份	0	0	0	0	3	4	5	6
硫化仪数据(165 ℃)								
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.66	5.94	5.80	5.89	5.73	5.79	5.89	5.85
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	24.39	24.99	25.44	25.64	23.48	24.19	25.18	25.13
t_{10}/min	1.21	1.03	0.98	0.98	1.21	1.13	1.05	1.08
t_{90}/min	14.76	12.93	12.40	12.05	14.96	13.60	12.95	12.73
邵尔 A 型硬度/度	62	64	65	66	60	62	63	64
300%定伸应力/MPa	6.8	7.1	7.0	7.1	6.3	6.4	6.5	6.4
拉伸强度/MPa	11.5	11.8	11.9	9.8	11.8	11.4	10.2	9.7
拉断伸长率/%	484	445	407	403	538	513	461	445
拉断永久变形/%	23	23	17	16	28	23	22	19
室温停放 60 d 后喷霜检验结果	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜	不喷霜

注:同表 2。

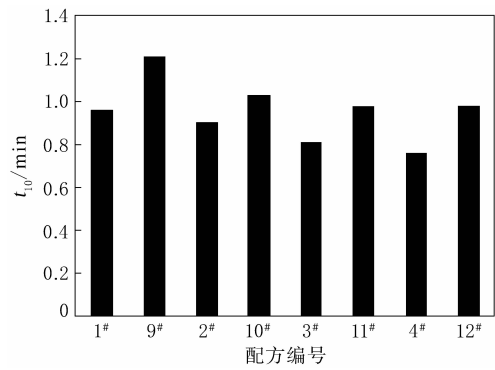


图 1 促进剂 EA97 对 EPDM4045 和 EPDM511 胶料 t_{10} 的影响

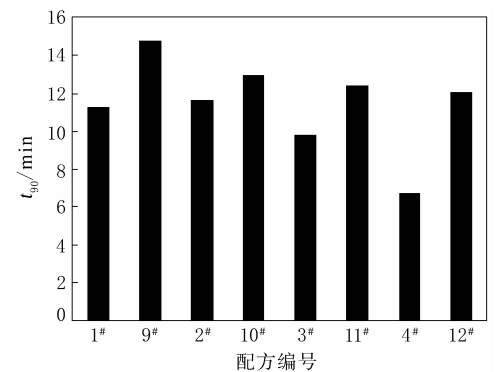


图 2 促进剂 EA97 对 EPDM4045 和 EPDM511 胶料 t_{90} 的影响

用量对并用胶 300%定伸应力的影响程度基本相当,随着硫黄和促进剂 EA97 用量的增大,并用胶的 300%定伸应力提高。当硫黄用量在 1.5 份以下时,并用胶的拉伸强度基本随促进剂EA97用

表 4 促进剂 EA97 与硫黄在 EPDM4045/EPDM511 并用胶中的二元回归分析结果

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
硫黄用量/份	1.47	1.58	1.30	1.01	1.12	1.30
促进剂 EA97 用量/份	5.61	3.38	2.00	3.38	5.61	4.00
硫化仪数据(165 ℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.86	5.83	5.82	5.88	5.94	6.01
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	24.8	24.7	21.4	22.1	24.2	24.3
t_{10}/min	0.85	1.03	1.25	1.05	0.96	0.98
t_{90}/min	7.30	9.50	12.06	8.78	7.06	7.93
邵尔 A 型硬度/度	63	60	51	54	60	60
300%定伸应力/MPa	6.5	5.5	4.3	5.0	5.9	5.4
拉伸强度/MPa	11.5	11.3	10.7	11.4	10.8	11.1
拉断伸长率/%	487	568	674	630	506	553
拉断永久变形/%	28	39	56	48	30	36

注:硫化条件为 165 ℃×15 min。

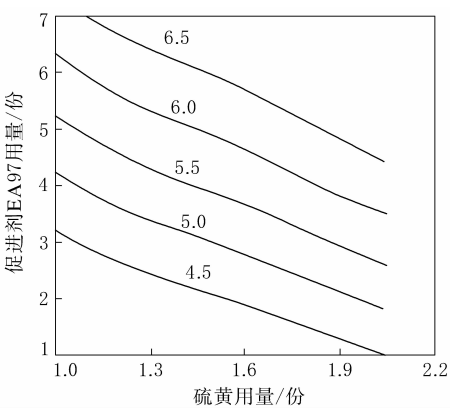


图 3 EPDM4045/EPDM511 并用胶的 300%定伸应力(MPa)等高线

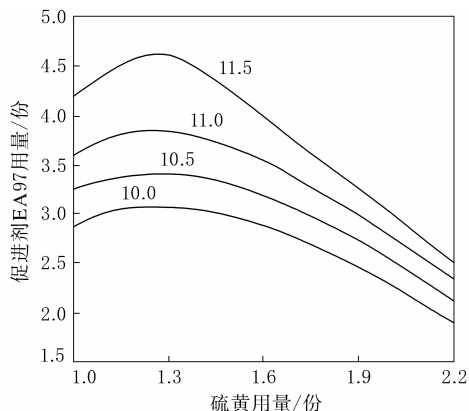


图4 EPDM4045/EPDM511 并用胶的
拉伸强度(MPa)等高线

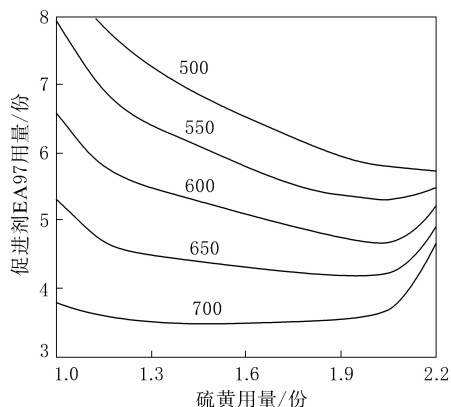


图5 EPDM4045/EPDM511 并用胶的
拉断伸长率(%)等高线

量的增大而提高;当硫黄用量在1.5份以上时,并用胶的拉伸强度受硫黄和促进剂EA97用量的共同影响,基本上随着二者配合量的增大而提高。在硫黄和促进剂EA97合理用量范围内,并用胶的拉断伸长率和拉断永久变形的变化主要取决于促进剂EA97的用量,硫黄用量的影响较小,即随

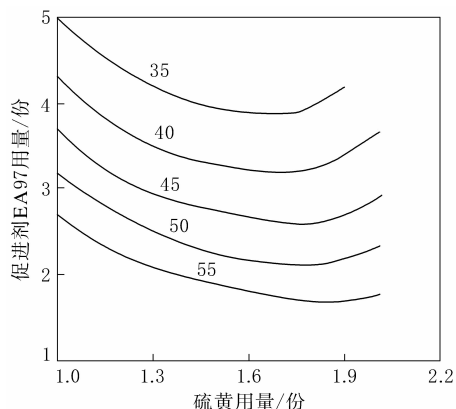


图6 EPDM4045/EPDM511 并用胶的
拉断永久变形(%)等高线

着促进剂EA97用量的增大,并用胶的拉断伸长率和拉断永久变形逐渐减小。

3 结论

(1)在EPDM4045和EPDM511胶料中,与加入促进剂EG-3相比,加入促进剂EA97的胶料 M_H 略有增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化胶的拉伸强度相当,300%定伸应力增大,拉断伸长率和拉断永久变形减小;加入促进剂EA97和EG-3的硫化胶经室温停放60 d后均未出现喷霜现象。

(2)促进剂EA97在EPDM4045胶料中的 t_{10} 和 t_{90} 均比在EPDM511胶料中有所缩短。

(3)促进剂EA97与硫黄的二元回归分析发现,在硫黄合理用量范围内,EPDM4045/EPDM511并用胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形的变化主要取决于促进剂EA97的用量,而硫黄用量的影响相对较小。

收稿日期:2011-06-08

软控电子辐照预硫化轮胎胶片生产线 获石化联合会科技进步二等奖

中图分类号:TQ330.4 文献标志码:D

2011年10月8日,中国石油和化学工业联合会公布了2011年度科学技术奖获奖项目,软控股份有限公司“电子辐照预硫化轮胎胶片生产线”获得科学技术进步二等奖。

该系统利用高能电子对轮胎胶片(橡胶分子)轰击,通过物理交联过程,改变轮胎加工的传统工艺,增强了产品的最终性能,提高了轮胎质量以及

安全使用性能。经辐照加工后制成的轮胎性能优异,油耗大大降低,尾气排放减少,同时轮胎的动平衡和均匀性好,可延长轮胎行驶里程和使用寿命。

该系统已申请6项专利,通过了中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,整体技术达到了国际先进水平,并在山东金宇轮胎有限公司、赛轮股份有限公司、山东永盛橡胶集团有限公司等轮胎企业投产使用,满足了用户生产高性能轮胎的需求,有利于我国轮胎工业的健康发展。

(软控股份有限公司 李令新)