

炭黑及硫化体系对三元乙丙橡胶发泡减震制品 硬度与动静刚度比的影响

王巧玲, 季承远, 于世长, 高光涛*

(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)

摘要:研究炭黑及硫化体系对三元乙丙橡胶发泡减震制品硬度与动静刚度比的影响。结果表明,随着炭黑N330和N550用量的增大,胶料硬度、动静刚度比均呈现增大趋势;随着硫黄用量增大,胶料硬度逐渐增大,动静刚度比则呈现减小的趋势;随着硫化剂DCP用量增大,胶料硬度逐渐增大,动静刚度比则呈现先减小后增大的趋势。

关键词:三元乙丙橡胶;发泡;减震;硬度;动静刚度比

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2018)00-0000-04

减震橡胶是指防止振动、冲击传递或起缓冲作用的硫化橡胶制品,可最大限度地减轻机械振动和降低机械噪声,提高工作效率,广泛应用于机械设备、运输设备及构筑物的振动隔离^[1-2]。减震橡胶制品所用橡胶材料的动静刚度比对振动传递和减震效果有较大影响。硬度越大,橡胶材料的静刚度越大,回弹性越好,动刚度越小,振动传递效果越好,则动刚度与静刚度的比值即动静刚度比越小越好^[3]。减震垫、海绵等多种发泡橡胶制品通常是在周期性交变应力条件下工作的。为保证橡胶制品使用的安全性和可靠性,研究发泡材料的硬度与动静刚度比之间的关系具有极其重要的意义^[4-5]。硬度表征材料抵抗弹性变形、塑性变形、划痕或破裂等一种或多种作用同时发生的能力,通过测定硬度,不仅可方便地鉴定一系列硫化橡胶产品的固化效果和均匀性,还可适用于跟踪分析橡胶材料老化、污染与微孔等问题^[5]。

三元乙丙橡胶(EPDM)通常是采用硫黄硫化体系、过氧化物硫化体系等硫化^[7-8]。其中用硫黄硫化EPDM时硫化速率适宜,硫化胶的综合性能较好,成本较低,因此在EPDM的加工工业中约80%都采用硫黄硫化体系^[9]。但通常用硫黄硫化EPDM时要求第三单体的含量高且只用硫黄硫化所需的时间较长,需加入助硫化剂及配合剂以提

高硫化效率、改善硫化胶的物理性能。过氧化物硫化体系可以硫化二烯烃类和非二烯烃类橡胶,其所形成的交联键是C—C键,键能比硫黄硫化体系的单硫、双硫和多硫键大,因此过氧化物硫化的硫化胶耐热性能优异,压缩永久变形小,配合简单,不易喷霜,不会像硫黄硫化体系产生硫化返原现象,但硫化胶的拉伸应力应变性能、耐疲劳性能较差^[10]。本试验探究炭黑及硫化体系对EPDM发泡减震制品硬度与动静刚度比的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号4045,中国石油吉林石化公司产品;炭黑N330和N550,美国卡博特化工有限公司产品;发泡剂AC,常州永新精细化学有限公司产品;石蜡油,牌号sunpar 2280,美国太阳石油公司产品;Rhenogran S-80,硫黄质量分数为0.8,莱茵化学有限公司产品;促进剂,实验室复配。

1.2 配方

EPDM 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 10,防老剂4020 1,防老剂RD 1,发泡剂AC 2,复配促进剂 4.5,炭黑 变品种、变量,硫化剂DCP 变量,硫黄 变量。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型双辊开炼机,上海第一橡胶机械厂产品;XSM200型橡塑试验用密炼机,上海科创

作者简介:王巧玲(1989—),女,甘肃武威人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料配方设计及加工工艺的研究。

*通信联系人(522874293@qq.com)

橡塑机械设备有限公司产品;GT-M2000-FA型无转子硫化仪和MV-2000型门尼粘度仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;HS1007-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品。

1.4 试样制备

设定密炼机初始温度为60℃、转速为60 r·min⁻¹。按常规工艺顺序加料混炼,排胶温度约143℃。混炼胶在开炼机上下片,冷却,然后在开炼机上加发泡剂、硫黄和促进剂,下片停放24 h备用。用硫化仪测定硫化曲线,转子摆动弧度为1°,转子摆动频率为1.67 Hz。由硫化曲线确定正硫化时间,然后用平板硫化机进行硫化,硫化温度为170℃。

1.5 性能测试

门尼粘度和硬度按相应国家标准进行测试;交联密度根据Flory-Rehner^[11]公式进行计算;发泡材料的动静刚度比采用MTS系统公司的MTS 831.50型实验系统进行测试。

2 结果与讨论

2.1 填充体系

炭黑品种和用量对胶料性能的影响见表1。

从表1可以看出,炭黑N330和N550填充EPDM混炼胶的门尼粘度随填充量的增大而增大,且填充炭黑N330的胶料门尼粘度大于填充炭黑N550的胶料。这是由于炭黑N330的比表面积大,与橡胶间的接触面积大,对橡胶分子链产生较强的吸附作用,产生的结合胶多,更大程度地降低了橡胶弹性,因而填充炭黑N330的胶料门尼粘度较填充炭黑N550的大。

炭黑N330和N550填充EPDM硫化胶的交联密度随填充量的增大而增大;当用量小于50份时,炭黑N550填充EPDM硫化胶的交联密度较炭黑N330

填充胶料的大,而当用量大于50份时,炭黑N330填充EPDM硫化胶的交联密度则较炭黑N550填充胶料的大。

随着炭黑用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大,且填充炭黑N330的EPDM硫化胶比填充炭黑N550的硫化胶略大,这是因为炭黑N330形成的结合胶较炭黑N550较多,补强性好。

随着炭黑用量的增大,EPDM硫化胶发泡材料发泡倍率规律性不明显,其中炭黑N330填充60份的EPDM硫化胶发泡倍率最大,而炭黑N550填充EPDM硫化胶的发泡倍率相对变化不大。总体看来,在所研究的炭黑用量范围内,炭黑N330与N550填充EPDM硫化胶的发泡倍率相差不大,对材料硬度影响的差异不明显,因此材料硬度的差异可能主要是炭黑补强性不同引起的。

随着炭黑N330和N550用量的增大,动静刚度比呈现增大趋势,填充相同用量时,填充炭黑N330胶料的动静刚度比比填充炭黑N550胶料的大。

2.2 硫化体系

硫黄和硫化剂DCP对胶料性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着硫黄或硫化剂DCP用量的增大,门尼粘度总体呈减小趋势,交联密度均呈现先增大后减小的趋势,硬度增大。其中硫黄硫化胶料的交联密度较硫化剂DCP硫化的胶料大,门尼粘度和硬度也呈现相似的规律。

随着硫黄或硫化剂DCP用量增大,交联键增多,交联密度增大,硫化过程中胶料强度增大速度较快,胶料粘度达到一定程度后,发泡剂分解产生的气体膨胀所受的阻力增大,导致发泡倍率呈现减小趋势,使得材料的硬度呈现增大趋势。

随硫黄用量增大,硬度逐渐增大,动静刚度比呈现减小的趋势;而随硫化剂DCP用量增大,硬度逐渐增大,动静刚度比则呈现先减小后增大的趋势,但变化幅度不大。硫化剂DCP硫化的EPDM发

表1 炭黑品种和用量对胶料性能的影响

项 目	炭黑N330					炭黑N550				
	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70
用量/份	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	23.8	28.1	37.2	49.1	73.2	21.2	25.0	32.3	40.9	62.5
交联密度×10 ⁻⁴ /(mol·cm ⁻³)	0.83	0.94	1.02	1.48	1.49	0.89	1.03	1.18	1.23	1.38
邵尔A型硬度/度	51	52	58	60	69	49	51	55	59	63
发泡倍率	1.13	1.28	1.26	1.31	1.25	1.28	1.26	1.18	1.28	1.21
动静刚度比	1.34	1.53	1.67	1.70	1.81	1.32	1.47	1.56	1.66	1.71

表2 硫黄和硫化剂DCP对胶料性能的影响

项 目	硫黄			硫化剂DCP					
用量/份	0.63	1.25	1.88	2.5	2	2.5	3	3.5	4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62.0	60.7	59.0	60.7	57.2	54.6	53.3	52.0	52.2
交联密度 $\times 10^{-4}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.19	1.67	1.57	1.26	0.43	0.51	0.78	0.81	0.79
邵尔A型硬度/度	62	68	70	72	46	47	49	50	51
发泡倍率	1.17	1.14	1.11	1.07	1.26	1.24	1.19	1.13	1.08
动静刚度比	1.81	1.60	1.52	1.37	2.19	2.02	1.95	2.11	2.13

泡材料动静刚度比硫黄硫化胶的大,在动态条件下应用受到一定限制。

3 结论

(1) 随着炭黑N330和N550用量的增大,胶料硬度、动静刚度比均呈现增大趋势,填充相同用量时,填充炭黑N330胶料的硬度和动静刚度比较填充炭黑N550胶料的大,而发泡倍率受炭黑种类和用量影响的规律性不明显。

(2) 随硫黄用量增大,胶料硬度逐渐增大,动静刚度比则呈现减小的趋势;随硫化剂DCP用量增大,硬度逐渐增大,动静刚度比则呈现先减小后增大的趋势,且硫化剂DCP硫化的EPDM发泡材料动静刚度比硫黄硫化胶的大;发泡倍率随硫化剂用量增大呈现减小趋势。

参考文献:

- [1] Liao G J, Kang C J, Xuan S H, et al. The Design of an Active-Adaptive Tuned Vibration Absorber Based on Magnetorheological Elastomer and Its Vibration Attenuation Performance[J]. Smart Materials & Structures, 2011, 20(7): 145-151.
- [2] 陈彰斌,黄自华,董晶晶,等. 杜仲胶在减振材料及制品中的应用研

- 究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(3): 165-168
- [3] 陈平,黄自华,姜其斌. 减振橡胶动静刚度比研究[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(6): 37-40.
- [4] Tani T, Yoshitomi S, Tsuji M, et al. High-Performance Control of Wind-Induced Vibration of High-Rise Building via Innovative High-hardness Rubber Damper[J]. Structural Design of Tall & Special Buildings, 2009, 18(7): 705-728.
- [5] Kim H G, Yoshitomi S, Tsuji M, et al. Post-Tensioning High-Hardness Rubber Damper System for Vibration Control of Residential Houses and Building Structures[J]. Advances in Structural Engineering, 2012, 15(12): 2157-2172.
- [6] 陈明华,吴向全. 橡胶硬度测试方法发展动态与分析[J]. 上海计量测试, 2012, (4): 2-4.
- [7] 陈春花,曹江勇,张利军,等. 助交联剂PDM和硫黄用量对CM/EPDM并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(1): 21-25.
- [8] 巩丽,刘平平,于晓璐,等. 硫化剂双25对三元乙丙橡胶/乙烯-辛烯共聚物共混胶动态性能及耐热老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(3): 146-149.
- [9] 丁莹,王鹤,赵树高. 硫黄硫化体系对三元乙丙橡胶硫化特性及硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(4): 299-303.
- [10] 杨雪梅,陈福林,刘晓暄,等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(3): 79-84.
- [11] 王作龄. 橡胶交联密度与测试方法[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25(4): 41-46.

收稿日期: 2016-09-14

Effect of Carbon Black and Curing System on Hardness and Springrate Ratio of Foamed EPDM Damping Product

WANG Qiaoling, JI Chengyuan, YU Shichang, GAO Guangtao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of carbon black and curing system on the hardness and springrate ratio of foamed EPDM damping products was investigated. The results showed that, with the increase of the amount of carbon black N330 or N550, the hardness and springrate ratio of the compound were increased. With the increase of the amount of sulfur, the hardness of the compound was increased gradually while the springrate ratio was decreased. With the increase of the amount of curing agent DCP, the hardness of the compound was increased gradually, and the springrate ratio was decreased first and then increased.

Key words: EPDM; foaming; damping; hardness; springrate ratio