

环保型三元乙丙橡胶硫化体系的研究

李 静

(中国石化北京化工研究院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

摘要:试验研究采用不同硫化体系的三元乙丙橡胶(EPDM)胶料的硫化特性、喷霜现象、亚硝胺含量、物理性能和耐热老化性能。结果表明:采用新型环保硫化体系的EPDM硫化胶不喷霜,也不产生亚硝胺;当采用纳米活性氧化锌/促进剂ZDBP/促进剂M/预分散硫黄S-80并用比为5/8/0.5/1.5的硫化体系时,EPDM胶料的焦烧时间适中,硫化速度最快,硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率最大,耐热老化性能较好。

关键词:三元乙丙橡胶;环保型硫化体系;喷霜;耐热老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)05-0286-04

三元乙丙橡胶(EPDM)的不饱和度与其他高不饱和二烯烃类橡胶相比低很多,当采用硫黄硫化体系硫化时,硫化的活性较低,因此硫化体系就要相对强很多。EPDM采用硫黄硫化体系时一般促进剂的用量较大,品种较多,且高活性超速促进剂(如二硫代氨基甲酸盐类和秋兰姆类)的应用非常普遍^[1]。

EPDM由于分子结构中缺少活性基团,内聚能低,自粘性和互粘性很差,胶料易喷霜。某些具有仲胺结构的橡胶助剂与亚硝化剂(氮氧化物NO_x)反应会生成N-亚硝胺。研究已确定N-亚硝胺具有致癌性。德国法规TRGS 552规定了禁用12种致癌的N-亚硝胺,涉及多种目前国内广泛应用的橡胶助剂。特别是2001年10月欧盟发表的《未来化学品政策战略白皮书》,将硫化剂DTDM和某些秋兰姆类促进剂(如TMTD等)列为限期淘汰的化学品^[2]。

本工作通过研究新型环保橡胶助剂在EPDM中的应用,解决EPDM喷霜及产生亚硝胺的问题。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号J-4045,中国石油吉林石化公司产品;纳米活性氧化锌,宝鸡天鑫工业添加剂有限

公司产品;预分散氧化锌ZnO-80,上海加成化工有限公司产品;不溶性硫黄IS60-10和预分散硫黄S-80,河南省开仑化工有限责任公司产品;促进剂ZDBP-50,宁波硫华聚合物有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:EPDM 100,7[#]工业参比炭黑80,硬脂酸 1,ASTM 103[#]油 50。

硫化体系:1[#]配方(ISO标准配方)中氧化锌 5,促进剂TMTD 1,促进剂M 0.5,硫黄 1.5;2[#]配方中纳米活性氧化锌 5,促进剂ZDBP 8,促进剂M 0.5,不溶性硫黄IS60-10 1.5;3[#]配方中纳米活性氧化锌 5,促进剂ZDBP 8,促进剂M 0.5,预分散硫黄S-80 1.5;4[#]配方中预分散氧化锌ZnO-80 5,促进剂ZDBP 8,促进剂M 0.5,不溶性硫黄IS60-10 1.5;5[#]配方中预分散氧化锌ZnO-80 5,促进剂ZDBP 8,促进剂M 0.5,预分散硫黄S-80 1.5。

1.3 试样制备

先将EPDM在两辊开炼机上以辊距为0.7 mm、辊温为(35±5)℃塑炼1 min至生胶包辊;调辊距为1.3 mm,辊温为(35±5)℃,加入1/2混合料(氧化锌、炭黑、硬脂酸和油),待全部料混入后,每边割刀3次(需保证在堆积胶或辊筒表面上没有游离炭黑才割刀);调辊距为1.8 mm,辊温为(35±5)℃,加入剩余1/2混合料,每边割刀1次,在辊筒上均匀加入促进剂和硫黄,每边割刀3次,排胶。调节辊距为0.8 mm,辊温为(35±5)℃薄通6

作者简介:李静(1983—),女,山东聊城人,中国石化北京化工研究院燕山分院工程师、硕士,主要从事合成橡胶的加工配方及工艺开发研究。

次,下片,停放24 h。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

(1) 喷霜试验: 设定烘箱温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 取一大口容器盛放足量的水(确保72 h内不被烘干), 用细线将硫化胶试样悬挂于距水面约20 mm处, 保温72 h后取出观察。

(2) 亚硝酸含量: 采用气相色谱按GB/T 24153—2009《橡胶及弹性体材料N-亚硝基胺的测定》测试。

(3) 物理性能: 采用日本岛津公司生产的AG-20KNG型电子拉力机按ASTM D 412(A)测试。

(4) 耐热老化性能: 在热空气老化箱中于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化24和72 h后, 采用AG-20KNG型电子拉力机按ASTM D 412(A)测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

采用不同硫化体系的EPDM胶料的硫化特性和硫化曲线($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)分别如表1和图1所示。

从表1和图1可以看出: 3[#]配方胶料的 t_{90} 最短, 生产效率最高; t_{10} 适中, 加工安全性尚可; M_H 为

表1 采用不同硫化体系的EPDM胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.26	1.22	1.24	1.24	1.04
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.36	11.11	10.05	10.34	10.54
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.10	9.89	8.81	9.10	9.50
t_{10}/min	1.95	1.53	1.50	1.23	1.58
t_{90}/min	11.62	18.07	9.95	15.13	15.67

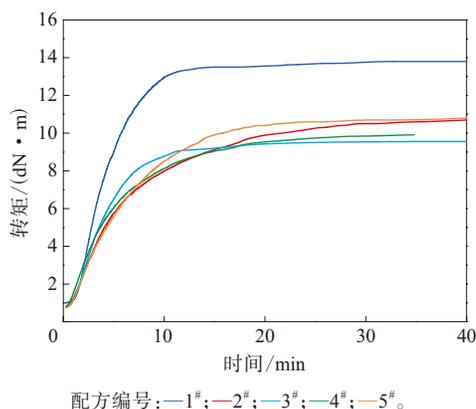


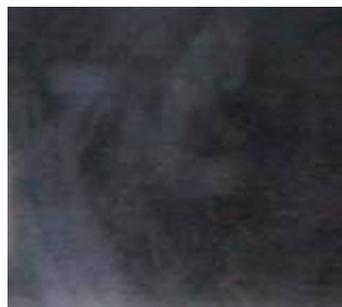
图1 采用不同硫化体系的EPDM胶料的硫化曲线

$10.05\text{ dN}\cdot\text{m}$, 说明胶料基本完全硫化; 热硫化区的硫化曲线斜率较大, 也说明其硫化速度较快。这表明促进剂ZDBP、预分散硫黄S-80与纳米活性氧化锌对EPDM硫化过程具有显著的促进作用, 这是由于预分散硫黄S-80可以改善硫黄在胶料中的分散性, 提高交联效率; 纳米活性氧化锌具有活性高、易分散的优点, 可明显提高硫化速度和交联效率。

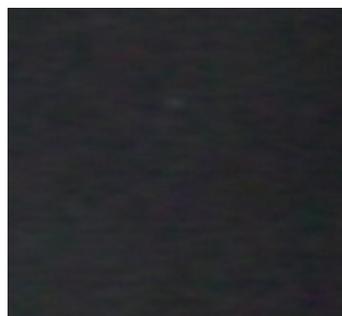
2.2 喷霜现象

橡胶喷霜是指液体或固体配合剂从橡胶内部迁移到橡胶表面的现象, 喷霜形式大体分为喷粉、喷蜡、喷油(也称渗出)。对EPDM来说, 喷霜的形式主要为喷粉。喷粉是硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂、填充剂等粉状配合剂在橡胶表面析出而形成一层粉状物^[3]。

对5种不同硫化体系胶料进行喷霜试验, 结果显示, 1[#]配方胶料容易喷霜[见图2(a)], 而环保型硫化配方胶料均未出现喷霜现象[见图2(b)]。这是由于硫黄在非极性EPDM中的溶解度较小, 不溶性硫黄和预分散硫黄可解决喷硫问题; 促进剂TMTD也易喷霜, 而促进剂ZDBP具有不喷霜的优点。



(a) 喷霜(1[#]配方)



(b) 未喷霜(2[#]配方)

图2 胶料喷霜试验后的照片

2.3 亚硝胺含量

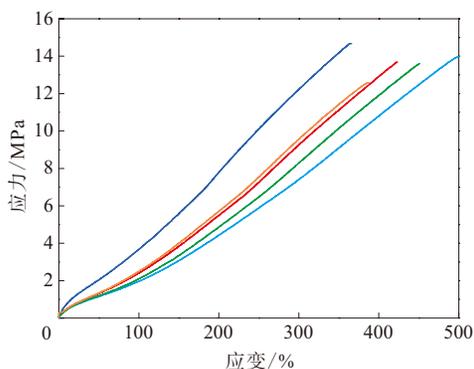
1[#]配方胶料中亚硝胺含量为 $18.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2[#]—5[#]配方胶料中均未检出亚硝胺。可以看出:即使使用少量的促进剂TMTD,也会释放出大量亚硝胺;当使用不含亚硝基的促进剂ZDBP和促进剂M时,就不会生成亚硝胺。

2.4 物理性能

不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶的物理性能和应力-应变曲线分别如表2和图3所示。

表2 不同硫化体系硫化的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	72	67	66	66	66
100%定伸应力/MPa	3.7	2.4	2.0	2.1	2.5
300%定伸应力/MPa	11.3	9.2	7.5	8.4	9.7
拉伸强度/MPa	13.3	13.3	13.6	13.4	12.5
拉断伸长率/%	350	415	481	444	376
拉断永久变形/%	14	14	16	14	12
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	30	31	35	35	32



注同图1。

图3 不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶的应力-应变曲线

从表2和图3可以看出,在5种硫化体系胶料中,3[#]配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形最大,撕裂强度也较高,这是由于预分散硫磺S-80和纳米活性氧化锌可以改善硫磺在胶料中的分散性,防止局部过硫或硫化不足,交联键分布均匀,使应力分布均匀。

2.5 耐热老化性能

2.5.1 120 °C × 24 h 老化后

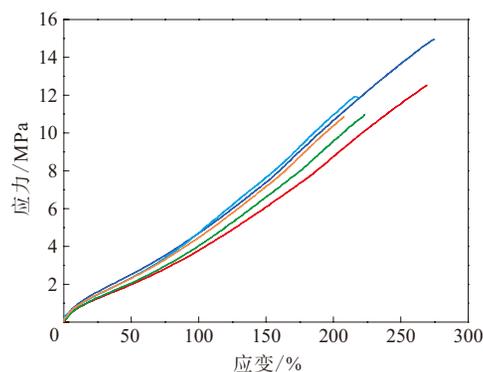
热氧老化是造成橡胶损坏的主要原因,橡胶在200 °C以下发生热氧老化,氧是引起老化的主要因素,热只起到活化氧化、加快氧化速度的作用。老化是通过自由基的反应进行的,聚合物中的键断

裂形成碳自由基,可能导致形成新交联键,新交联键的产生会引起聚合物的硬化和脆性。对于EPDM,拉断伸长率变化就是一个敏感的老化表征^[4]。

不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120 °C × 24 h老化后的物理性能和应力-应变曲线分别如表3和图4所示。

表3 不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120 °C × 24 h老化后的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
100%定伸应力/MPa	4.9	3.9	4.9	4.3	4.6
100%定伸应力保持率/%	132	163	245	205	184
拉伸强度/MPa	14.2	11.7	11.9	11.5	11.6
拉伸强度保持率/%	107	88	87	86	93
拉断伸长率/%	252	249	209	225	216
拉断伸长率保持率/%	72	60	43	51	57
拉断永久变形/%	6	4	4	4	4
拉断永久变形保持率/%	43	29	25	29	33



注同图1。

图4 不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120 °C × 24 h老化后的应力-应变曲线

从表3和图4可以看出,经120 °C × 24 h老化后,1[#]配方胶料的耐老化性能较好,性能保持率较高,其他配方胶料的性能保持率相对较低,这可能是由于1[#]配方硫化体系采用了促进剂TMTD,硫化胶网络外物质二甲基二硫代氨基甲酸锌有助于提高耐老化性能。在4个环保硫化体系中,3[#]配方胶料老化后的性能较好,这也是由于预分散硫磺S-80和纳米活性氧化锌可以改善硫磺在胶料中的分散性,防止局部过硫或硫化不足,交联键分布均匀,使应力分布均匀。

2.5.2 120 °C × 72 h 老化后

不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120

120 °C × 72 h 老化后的物理性能和应力-应变曲线分别如表4和图5所示。

从表4和图5可以看出,经120 °C × 72 h 老化

表4 不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120 °C × 72 h 老化后的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
100%定伸应力/MPa	5.6	5.3	5.9	5.4	5.7
100%定伸应力保持率/%	151	221	295	257	228
拉伸强度/MPa	12.7	11.2	11.1	11.2	11.0
拉伸强度保持率/%	95	84	82	84	88
拉伸伸长率/%	189	184	165	183	170
拉伸伸长率保持率/%	54	44	34	41	45
拉伸永久变形/%	6	2	2	2	2
拉伸永久变形保持率/%	43	14	13	14	17

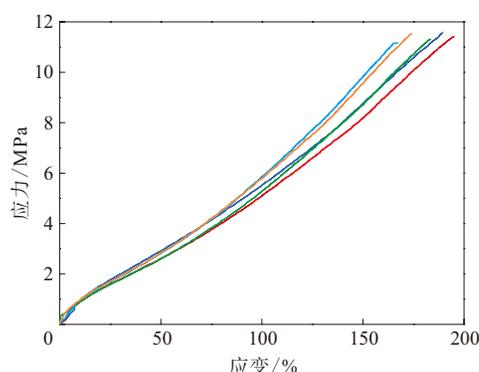


图5 不同硫化体系硫化的EPDM硫化胶经120 °C × 72 h 老化后的应力-应变曲线

后,1[#]配方胶料的耐老化性能较好,性能保持率较高,其他配方胶料的性能保持率相对较低,这也是由于1[#]配方硫化体系采用了促进剂TMTD所致。同样,在其余4个环保硫化体系中,3[#]配方胶料的耐老化性能较好。

3 结论

(1) 当采用3[#]配方硫化体系时,EPDM胶料的 t_{10} 适中, t_{90} 最短,硫化速度最快。

(2) 采用ISO标准配方硫化体系的EPDM容易喷霜,而其他采用环保型硫化体系的EPDM均未出现喷霜现象。

(3) 促进剂ZDBP不会产生亚硝胺,因此环保型硫化体系配方也具有不产生亚硝胺的优点。

(4) 采用3[#]配方硫化体系硫化的EPDM胶料的物理性能和耐老化性能较好。

参考文献:

- [1] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 1版. 北京:化学工业出版社,2005:91-94.
- [2] 谢忠麟. 橡胶制品的环保问题及对策[J]. 橡胶工业,2002,49(2): 106-114.
- [3] 吴文彪,李海鹰. 乙丙橡胶的喷霜问题[J]. 橡胶科技市场,2008,6(20):23-25.
- [4] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 1版. 北京:化学工业出版社,2010: 113.

收稿日期:2015-11-04

Study on Environment-Friendly Curing Systems of EPDM

LI Jing

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, Beijing 102500, China)

Abstract: The curing behavior, blooming, nitrite content, physical properties and heat aging property of EPDM compound with different curing systems were investigated experimentally. The results showed that, EPDM vulcanizates with new environment-friendly curing system showed no blooming and didn't produce nitrite compounds. By using the curing system of active nano zinc oxide/accelerator ZDBP/accelerator M/pre-dispersed sulfur S-80 blend (the blending ratio was 5/8/0.5/1.5), the scorch time of EPDM compound was appropriate, and the curing rate was the fastest, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates were the highest, and the heat aging property was better.

Key words: EPDM; environment-friendly curing system; blooming; heat aging resistance