

配方因素对三元乙丙橡胶密封圈硫化胶性能的影响

曾宪奎, 韩广文, 孙延奎

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 采用正交试验法研究硫黄、防老剂4010NA、促进剂TMTD、促进剂NS以及增塑剂A的用量对三元乙丙橡胶(EPDM)密封圈硫化胶拉伸强度、拉断伸长率、拉断伸长率保持率和压缩永久变形的影响。结果表明: 硫黄用量对EPDM密封圈硫化胶各项性能的影响最为显著; 当硫黄、防老剂4010NA、促进剂TMTD、促进剂NS和增塑剂A用量分别为0.5, 2, 1.5, 1和2份时, 硫化胶的耐压缩永久变形性能最好。

关键词: 密封圈; 三元乙丙橡胶; 硫化胶; 拉伸性能; 老化性能; 配方设计; 正交试验

中图分类号: TQ333.4; TQ336.4⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)06-0336-06

橡胶密封圈是污水泵的重要零件,然而在实际使用中往往达不到污水泵的检修期就需要提前单独更换,这无疑增加了污水泵维护及保养工作量。因此,研发一种适合污水泵较长期使用的橡胶密封材料是非常有必要的。三元乙丙橡胶(EPDM)主链由化学稳定的饱和烃组成,侧链中含有不饱和双键,故其具有耐臭氧、耐酸碱腐蚀、耐老化、使用寿命长等优点,被广泛应用于密封件^[1]。本工作针对污水泵(生活用)工作环境,采用正交试验法设计试验配方,考察配方中硫黄、防老剂、促进剂以及增塑剂用量对EPDM密封圈硫化胶物理性能和耐老化性能的影响,旨在为今后设计污水泵橡胶密封圈胶料配方提供参考。

1 实验

1.1 配方

根据污水泵密封圈的实际工作环境,设计的胶料试验配方如下:EPDM 100,炭黑N115 45,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA、硫黄、促进剂TMTD、促进剂NS、增塑剂A 变量。

1.2 主要设备和仪器

XK-160E型开炼机智能炼胶实验平台,自制;X(S)M-1.7 L型密炼机,青岛科技大学产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶

机械厂产品;M-2000-AN型无转子硫化仪和GT-7017-NM型热空气加速老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;UT-2080型电子拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 试验方案及炼胶工艺

采用正交试验法^[2],选取硫黄用量、防老剂4010NA用量、促进剂TMTD用量、促进剂NS用量、增塑剂A用量(单位均为质量份)作为试验因子,每个因子选择5个水平,设计五水平六因子的L₂₅(5⁶)正交试验。正交试验的因子和水平如表1所示。

表1 因子和水平

水平	因子				
	硫黄用量	防老剂4010NA用量	促进剂TMTD用量	促进剂NS用量	增塑剂A用量
1	0.5	0	0.5	0.2	0
2	1	1	1	0.4	2
3	1.5	2	1.5	0.6	4
4	2	3	2	0.8	6
5	2.5	4	2.5	1	8

在密炼机中依次加入EPDM(0.5 min)、增塑剂A、氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA、1/2炭黑N115(2.5 min)、1/2炭黑N115(1 min)进行一段混炼,转子转速为70 r·min⁻¹,填充因数为0.7。用开炼机对密炼机排出的高温胶料进行快速冷却,待胶料温度降到室温、辊筒温度在(50±5)℃时,将硫黄和促进剂均匀连续加入。混炼胶停放24 h后,采用无转子硫化仪测定胶料的硫化时间;采用平板硫化机对胶料进行硫化,硫化条件为

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2014EMM018)

作者简介: 曾宪奎(1967—),男,山东青州人,青岛科技大学教授,主要从事橡塑加工技术与装备的教学及科研工作。

160 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.4 测试方法

拉伸强度、拉断伸长率按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,哑铃形Ⅱ型试样,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,测试温度为23 ℃。压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》进行测试,采用A型试样,压缩率25%。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

拉伸强度和拉断伸长率是评定密封圈硫化胶物理性能的指标,拉断伸长率保持率和压缩永久变形是评定密封圈硫化胶耐老化性能的指标。本工作采用正交试验法设计了25组试验配方,测定了各组试验配方硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率,以及经过100 ℃×7 d污水介质环境加速老化试验后的拉断伸长率保持率和压缩永久变形^[3],结果如表2所示。

2.2 配方因素对硫化胶物理性能的影响

2.2.1 拉伸强度

配方因素对硫化胶拉伸强度的影响如图1所示。从图1可以看出,硫化胶拉伸强度随着硫黄用量的增大而增大,这是因为硫化体系中硫黄用量增大,硫化胶的交联程度增大。防老剂4010NA用量对硫化胶拉伸强度的影响不大。随着促进剂TMTD和NS用量增大,硫化胶的拉伸强度先增大后略有减小,这是因为促进剂用量增大提高了硫化胶的交联密度,因而拉伸强度增大;促进剂用量过大时,硫化胶的交联密度过高,造成橡胶网络应力集中,拉伸强度减小。增塑剂A用量为2份时,硫化胶的拉伸强度最大。增塑剂A用量较小时,有利于配合剂的分散,提高硫化胶的整体性能;增塑剂A用量过大时,削弱了橡胶分子链间作用力,破坏了橡胶大分子链交联结构,硫化胶的拉伸强度减小。

为得到各因子与性能指标的关系,确定配方因素对硫化胶性能影响的主次顺序,采用极差分析法进行直观的分析判断,硫化胶拉伸强度的极差分析如表3所示。表3中*R*为各因子的极差,代表

表2 硫化胶性能

试验编号	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %	拉断伸长率 保持率/%	压缩永久 变形/%
1	12.98	501.35	73.9	13.3
2	15.76	341.55	75.1	13.3
3	17.59	321.75	73.5	14.7
4	17.62	245.70	72.1	15.6
5	17.58	201.35	70.6	15.8
6	15.71	590.45	78.2	12.9
7	16.92	370.25	76.6	12.6
8	17.05	330.22	73.8	14.5
9	17.40	302.15	71.8	14.8
10	18.03	210.50	70.1	16.7
11	15.91	509.11	82.4	11.2
12	16.13	353.65	74.8	13.3
13	16.58	344.20	73.4	15.1
14	17.79	299.25	73.3	15.1
15	18.38	227.55	73.4	15.5
16	14.38	592.85	78.2	12.6
17	16.11	321.05	74.7	13.4
18	17.64	332.25	74.5	14.6
19	17.86	315.32	75.1	14.0
20	18.65	228.50	74.0	16.1
21	15.75	531.50	79.1	12.3
22	15.98	359.75	75.4	12.4
23	16.88	369.95	72.2	16.1
24	17.80	286.75	75.1	14.3
25	18.54	211.40	75.6	15.4

性能指标随因子水平变动而产生的变动幅度;表中*K_x*(*x*为1,2,3,4,5)为各因子*x*水平的性能结果平均值^[4]。

从表3可以看出,本试验硫化胶拉伸强度最优的因子组合配方为:硫黄 2.5,防老剂4010NA 1,促进剂TMTD 1.5,促进剂NS 0.8,增塑剂A 2。要提高硫化胶的拉伸强度,可适当增大硫黄用量。

2.2.2 拉断伸长率

配方因素对硫化胶拉断伸长率的影响如图1所示。从图1可以看出,随着硫黄用量增大,硫化胶拉断伸长率逐渐减小,这是因为硫黄用量增大,交联键以多硫键结构为主,而多硫键键能低且不稳定^[5],在受力作用时极易发生断裂,导致硫化胶的拉断伸长率减小。防老剂4010NA用量、促进剂用量、增塑剂A用量对拉断伸长率影响不大。硫化胶拉断伸长率的极差分析如表4所示。

从表4可以看出,本试验硫化胶拉断伸长率最优的因子组合为:硫黄 0.5,防老剂4010NA 1,

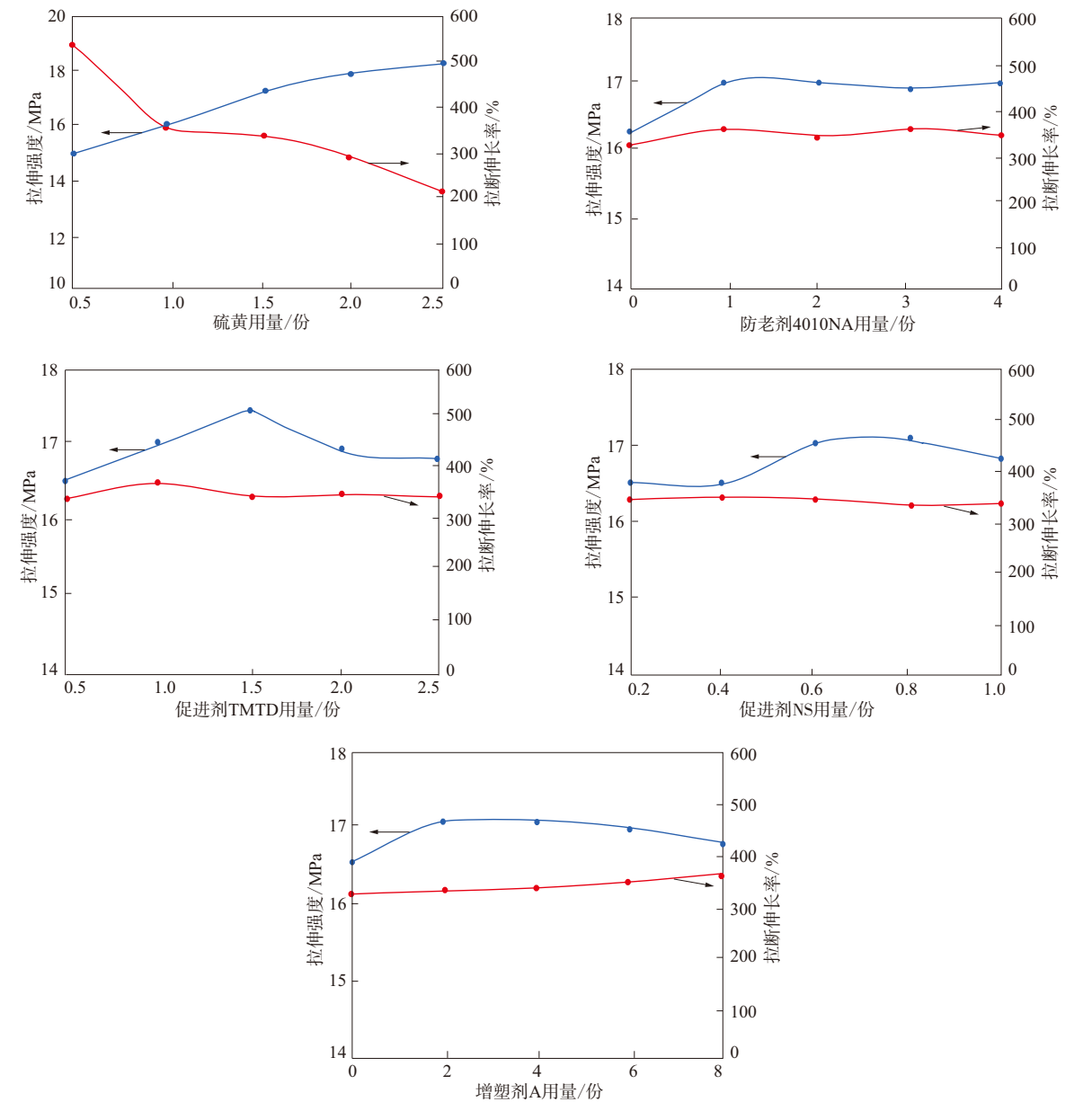


图1 配方因素对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

表3 硫化胶拉伸强度的极差分析

项 目	因 子				
	硫黄用量	防老剂4010NA用量	促进剂TMTD用量	促进剂NS用量	增塑剂A用量
K_1	14.946	16.306	16.484	16.408	16.464
K_2	16.180	17.022	16.918	16.510	17.072
K_3	17.148	16.958	17.374	17.130	17.032
K_4	17.694	16.928	16.726	17.262	16.908
K_5	18.218	16.972	16.684	16.876	16.710
R	3.272	0.716	0.890	0.854	0.608
最优水平	5	2	3	4	2

注:影响由大到小的顺序为硫黄用量、促进剂TMTD用量、促进剂NS用量、防老剂4010NA用量、增塑剂A用量。

表4 硫化胶拉断伸长率的极差分析

项 目	因 子				
	硫黄用量	防老剂4010NA用量	促进剂TMTD用量	促进剂NS用量	增塑剂A用量
K_1	545.052	322.340	340.620	351.120	333.384
K_2	349.250	360.714	368.964	355.170	339.292
K_3	339.674	346.752	343.272	348.780	346.544
K_4	289.834	357.994	346.764	341.450	353.720
K_5	215.860	351.870	340.050	343.150	366.730
R	329.192	38.374	28.914	13.720	33.346
最优水平	1	2	2	2	5

注:影响由大到小的顺序为硫黄用量、防老剂4010NA用量、增塑剂A用量、促进剂TMTD用量、促进剂NS用量。

促进剂TMTD 1,促进剂NS 0.4,增塑剂A 8。要提高硫化胶的拉断伸长率,可适当减小硫黄用量。

2.3 配方因素对硫化胶老化性能的影响

2.3.1 拉断伸长率保持率

配方因素对硫化胶拉断伸长率保持率的影响如图2所示。从图2可以看出,硫化胶拉断伸长率保持率随着硫黄用量增大而减小,这是因为硫黄用量增大,交联键多为多硫键结构,该结构在热作用下易受到破坏。防老剂4010NA用量为2份以下时,硫化胶拉断伸长率保持率增大;用量超过2份

后,防老剂4010NA对老化抑制作用不大。硫化胶拉断伸长率保持率随着促进剂NS用量增大而不断增大,这是因为促进剂NS用量增大,促进交联键的形成,交联键的增加在一定程度上减弱了分子链的热运动,提高了硫化胶耐老化性能。促进剂TMTD和增塑剂A用量对拉断伸长率保持率的影响均存在一个最优值。拉断伸长率保持率的极差分析如表5所示。

从表5可以看出,本试验硫化胶拉断伸长率保持率最优的因子组合为:硫黄 0.5,防老剂4010NA 4,促进剂TMTD 1.5,促进剂NS 1,

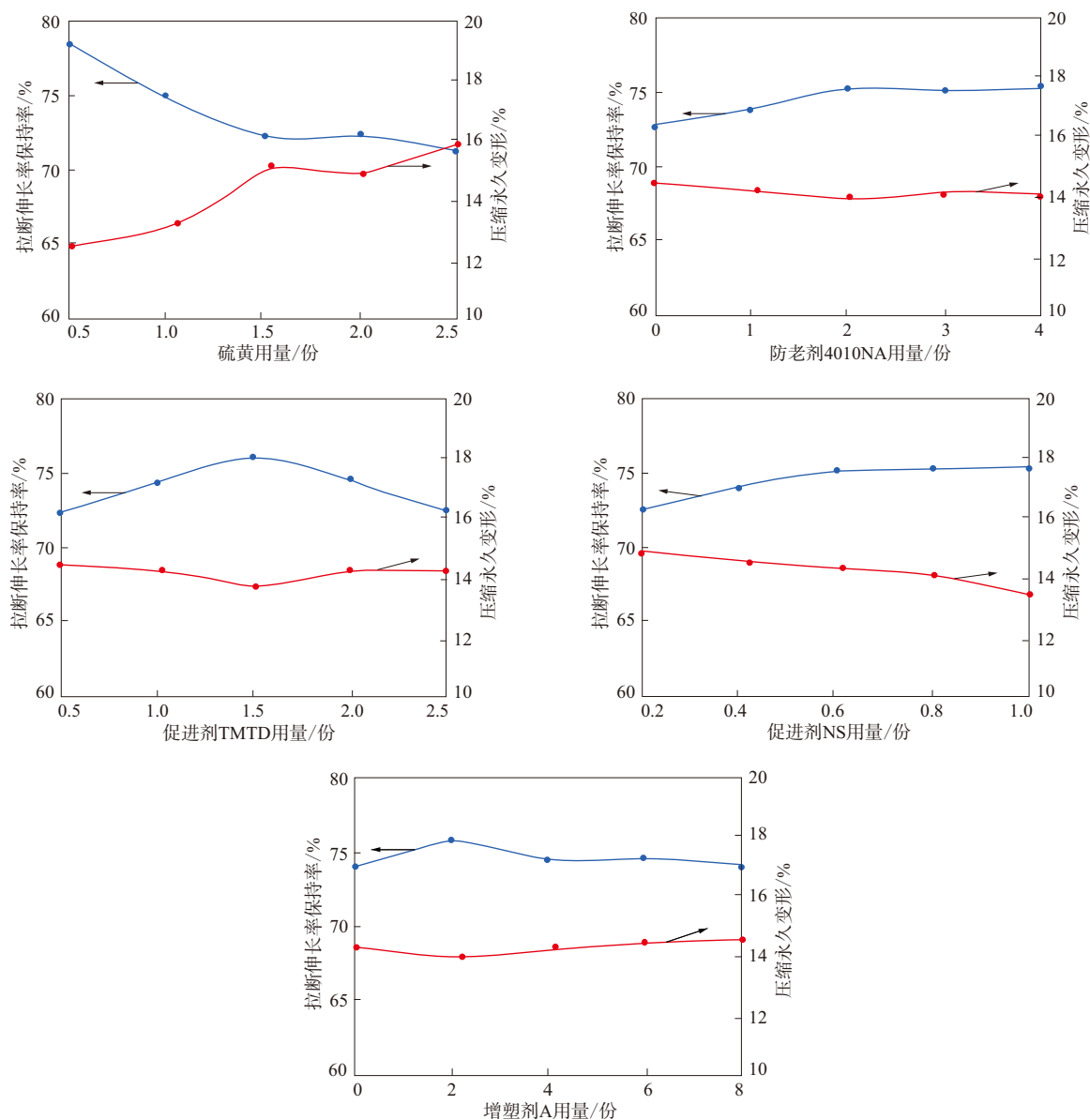


图2 配方因素对硫化胶拉断伸长率保持率和压缩永久变形的影响

表5 硫化胶拉断伸长率保持率的极差分析

项 目	因 子				
	硫黄用量	防老剂4010NA用量	促进剂TMTD用量	促进剂NS用量	增塑剂A用量
K_1	78.36	73.04	73.44	73.34	74.18
K_2	75.32	74.10	74.80	74.38	75.88
K_3	73.48	75.46	76.32	75.06	74.52
K_4	73.48	75.30	74.90	75.14	74.62
K_5	72.74	75.48	73.92	75.46	74.18
R	5.62	2.44	2.88	2.12	1.70
最优水平	1	5	3	5	2

注:影响由大到小的顺序为硫黄用量、促进剂TMTD用量、防老剂4010NA用量、促进剂NS用量、增塑剂A用量。

增塑剂A 2。要增大硫化胶拉断伸长率保持率,可增大促进剂NS用量、减小硫黄用量。

2.3.2 压缩永久变形

配方因素对硫化胶压缩永久变形的影响如图2所示。从图2可以看出,压缩永久变形随着硫黄用量增大而增大,这是因为硫黄用量越大,硫化胶不稳定的多硫键结构就越多,在长期受热和力的作用下容易发生断裂,使压缩永久变形增大。当防老剂4010NA用量超过2份时,其对硫化胶耐老化性能的影响不大。促进剂NS用量越大,硫化胶压缩永久变形越小,这是因为促进剂NS用量增大,提高了橡胶分子链网络交联程度,分子链间不易产生相对滑移,硫化胶耐老化性能提高^[6]。促进剂TMTD和增塑剂A用量对硫化胶压缩永久变形的影响存在一个最佳值。压缩永久变形率的极差分析如表6所示。

从表6可以看出,本试验硫化胶压缩永久变形最优的因子组合为:硫黄 0.5,防老剂4010NA 2,促进剂NS 1,促进剂TMTD 1.5,增塑剂A 2。要减小压缩永久变形,可减小硫黄用量或增大促进剂NS用量。

3 结论

(1)硫黄用量对EPDM密封圈硫化胶拉伸强度的影响最大,其后依次为促进剂TMTD用量、促进剂NS用量、防老剂4010NA用量、增塑剂A用量。要增大硫化胶拉伸强度,可适当增大硫黄用量。对EPDM密封圈硫化胶拉断伸长率影响从大到小依次为硫黄用量、防老剂4010NA用量、增塑剂A用量、促进剂TMTD用量、促进剂NS用量。要增大硫

表6 硫化胶压缩永久变形的极差分析

项 目	因 子				
	硫黄用量	防老剂4010NA用量	促进剂TMTD用量	促进剂NS用量	增塑剂A用量
K_1	12.46	14.54	14.42	14.72	14.20
K_2	13.00	14.30	14.36	14.40	13.86
K_3	15.00	14.04	13.78	14.30	14.20
K_4	14.76	14.14	14.30	14.12	14.42
K_5	15.90	14.10	14.28	13.58	14.44
R	3.44	0.50	0.64	1.14	0.58
最优水平	1	3	3	5	2

注:影响由大到小的顺序为硫黄用量、促进剂NS用量、促进剂TMTD用量、增塑剂A用量、防老剂4010NA用量。

化胶拉断伸长率,可适当减小硫黄用量。

(2)对EPDM密封圈硫化胶拉断伸长率保持率影响最大的为硫黄用量,其后依次为促进剂TMTD用量、防老剂4010NA用量、促进剂NS用量、增塑剂A用量。要增大硫化胶拉断伸长率保持率,可增大促进剂NS用量、减小硫黄用量。对EPDM密封圈硫化胶压缩永久变形影响最大的为硫黄用量,其后依次为促进剂NS用量、促进剂TMTD用量、增塑剂A用量、防老剂4010NA用量。要减小硫化胶压缩永久变形,可减小硫黄用量或增大促进剂NS用量。

(3)硫黄用量对EPDM密封圈硫化胶性能的影响最为明显,在保证硫化胶拉伸强度的前提下,可通过降低硫黄用量或采用其他硫化体系来改善硫化胶的性能。

(4)EPDM密封圈在实际使用过程中长期受到压缩,确定橡胶密封圈胶料的优化配方为:EPDM 100,炭黑N115 45,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA 2,增塑剂A 2,硫黄 0.5,促进剂NS 1,促进剂TMTD 1.5。相应的硫化胶性能:拉伸强度为15.91 MPa,拉断伸长率为509.11%,拉断伸长率保持率为82.4%,压缩永久变形为11.2%。

参考文献:

- [1] 王大伟,孙继杰,宫庆德,等.三元乙丙胶在橡胶密封条上的应用[J].辽宁化工,1999,28(2):93-94,80.
- [2] 付万森,赵大敏,张亚民,等. EPDM耐热橡胶制品配方的研究与设计[J].橡塑技术与装备,2003,29(10):9-11.
- [3] 谭雅婷,徐建双,熊晨,等. 配方因素对氯醚橡胶老化性能的影响研究[J].精细化工中间体,2013,43(6):63-68.
- [4] 康宏强. 定子橡胶配方优化及其对性能影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨工

业大学, 2012.

[5] 黄珊, 罗权焜. 硫磺硫化体系对IIR/EPDM共混胶力学性能的影响

[J]. 橡胶工业, 2002, 49(6): 329-332.

[6] 黄良平, 黄自华. 配方因素对氯丁橡胶压缩永久变形的影响[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(1): 26-28.

收稿日期: 2015-12-20

Effect of Formulation Factors on Properties of EPDM Vulcanizate for Sealing Ring

ZENG Xiankui, HAN Guangwen, SUN Yankui

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effect of the addition level of sulfur, antioxidant 4010NA, accelerator TMTD, accelerator NS, plasticizer A on the tensile strength, elongation at break and its retention, compression set of EPDM vulcanizate for sealing ring was investigated by using orthogonal experiment design method. The results showed that, the addition level of sulfur was the most significant factor. When the addition level of sulfur, antioxidant 4010NA, accelerator TMTD, accelerator NS and plasticizer A was 0.5, 2, 1.5, 1 and 2 phr respectively, the permanent compression deformation resistance was the best.

Key words: sealing ring; EPDM; vulcanizate; tensile properties; aging property; formulation design; orthogonal experiment

北橡院借力西班牙公司建一流轮胎试验场

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

2016年5月5日, 隶属于北京橡胶工业研究设计院(简称北橡院)的国家橡胶轮胎质量监督检验中心与西班牙伊狄达公司在北京签署轮胎室外检测项目建设合作协议。北橡院常务副院长、国家橡胶轮胎质量监督检验中心主任马良清与西班牙伊狄达机电技术有限公司首席运营官何塞普·玛利亚·法兰代表双方在协议书上签字。该项目建成后, 国家橡胶轮胎质量监督检验中心将成为国内首家检验范围从轮胎原材料、半成品到轮胎成品, 从室内到室外, 覆盖整个轮胎生产过程的综合性国家级实验室。

轮胎试验场是轮胎新技术应用、新产品开发的重要手段, 也是体现一个国家生产和开发轮胎水平的重要标志之一。建设一个具有世界先进水平的轮胎试验场对于我国轮胎行业是十分有利和必要的。没有一流的轮胎试验场, 中国就很难从轮胎大国迈向轮胎强国。测试手段不完备已成

为我国轮胎企业自主创新难以逾越的瓶颈, 导致我国轿车轮胎无法打入原配胎市场, 只能作为替换胎。近年来, 作为轮胎检测领军单位的国家橡胶轮胎质量监督检验中心, 一直在寻求建设一个项目齐全的轮胎试验场, 但项目需要大面积的场地, 费用高昂, 难度很大。该项目建成后, 将为我国轮胎行业自主创新、提质增效提供专业、可靠的检测服务, 助推我国从轮胎大国迈向轮胎强国行列。

2009年欧盟通过了两个与轮胎有关的重要法规, 规定了轮胎滚动阻力、噪声和湿地附着力最低限值, 这些要求成为轮胎产品进入欧盟市场的门槛。法规要求所有在2012年7月之后新生产并从当年11月起在欧盟国家出售的乘用车、厢式货车、卡车和公共汽车的轮胎, 都必须进行分类, 并贴上燃油效率、湿地附着力和噪声性能的标签, 而噪声、湿地附着力性能等数据, 只有通过轮胎试验场才能获得准确的数据。

[摘自《信息早报》(化工专刊), 2016-05-11]