

过氧化二异丙苯用量对三元乙丙橡胶性能的影响

戴红峰¹, 吕晓仁¹, 马 驰²

(1. 沈阳工业大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 2. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:通过机械共混法制备三元乙丙橡胶(EPDM)胶料,研究过氧化二异丙苯(DCP)用量对EPDM胶料硫化特性、物理性能和润湿性能的影响。结果表明:随着DCP用量增大,混炼胶的硫化时间呈缩短趋势;硫化胶的硬度、拉伸强度、拉伸伸长率和润湿角呈先增大后减小趋势;当DCP用量为3份时,硫化胶的综合物理性能最佳,与水的亲和力最弱。

关键词:三元乙丙橡胶;过氧化二异丙苯;硫化特性;物理性能;润湿性能

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)11-0000-04

随着我国工业化的快速发展,橡胶动密封件的应用逐渐普及。三元乙丙橡胶(EPDM)为非极性橡胶,主链和侧链含有无极性官能团,具有良好的耐磨性能、耐臭氧老化性能和耐水性能,作为动密封材料被广泛用于隧道、地铁等施工领域^[1-4]。

为了更好地提高EPDM制品的使用性能,国内外专家和学者采用试验与理论分析手段对EPDM进行了深入研究。A. Pticek等^[5]将高抗冲聚苯乙烯(HIPS)与EPDM共混,发现添加5份HIPS可以显著减小EPDM的内部分散尺寸,提高胶料物理性能;张倩等^[6]研究了高苯乙烯橡胶对EPDM的影响,发现随着高苯乙烯橡胶用量增大,EPDM胶料的硬度和定伸应力增大,拉伸强度有所减小;王娜等^[7]对丙烯酸钠混入EPDM的吸水性及力学性能进行了研究,发现随着丙烯酸钠含量增大,EPDM的吸水性提高,拉伸强度和拉伸伸长率增大;江皖兰等^[8]研究了次石墨对EPDM/丁腈橡胶并用胶性能的影响,发现次石墨能提高EPDM的物理性能和耐水性能,但EPDM的抗氧化性能下降。过氧化二异丙苯(DCP)是EPDM重要的硫化剂,其用量和硫化工艺对于胶料的性能至关重要。目前为止,有

关DCP用量对EPDM物理性能和润湿性能的影响研究较少。

本工作采用机械共混法制备EPDM,研究DCP用量对其硫化特性、物理性能和润湿性能的影响,以期对EPDM性能的优化提供理论参考。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号2650,乙烯基质量分数为0.53,德国朗盛公司产品;白炭黑,牌号Y118,德国赢创德固赛公司产品;氧化锌,北京化工厂产品;硬脂酸,丹东龙泽化工有限公司产品;环烷油,济南永宸化工有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100,白炭黑 50,氧化锌 5,环烷油 15,防老剂 0.5,硫黄 0.5,DCP 1.5~4。

1.3 试样制备

胶料混炼在XK-160(6)型开炼机(上海双翼橡塑机械有限公司产品)上进行,依次加入生胶、氧化锌、白炭黑、环烷油、防老剂、硫黄和DCP,混合均匀后打三角包12次,下片。混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为180℃/10 MPa×($t_{90}+3$ min)。

1.4 测试分析

硫化特性采用R100E型橡胶硫化仪(北京友深电子仪器有限公司产品)进行测试;硬度采用TH200-A型邵氏硬度计按照ASTM D 2240进行测试,试样尺寸为40 mm×25 mm×6 mm;拉伸强度、

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50875178);辽宁省百千万人才培养经费资助项目[2015(48)];辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2015080);沈阳市科学技术计划项目(17-31-6-00)

作者简介:戴红峰(1991—),男,河南濮阳人,沈阳工业大学在读硕士研究生,主要从事三元乙丙橡胶在摩擦过程中溶胀行为的研究。

E-mail:1154614503@qq.com

拉断伸长率和撕裂强度采用SANS微机控制电子万能材料试验机(深圳新三思材料检测有限公司产品)按照ASTM D 412D进行测试,采用哑铃形试样,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;在常温、常压下,采用挂片试验装置对硫化胶的自来水溶胀性能进行测试,试样尺寸为 $40 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$,浸泡时间分别为1,2,3,5和7 d。

采用精度为 0.1 mg 的电子天平测定溶胀前后试样的质量,利用公式(1)计算溶胀前后的试样质量变化率(Q),用以表征试样的耐溶胀特性。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为溶胀前的试样质量, m_2 为溶胀后的试样质量。

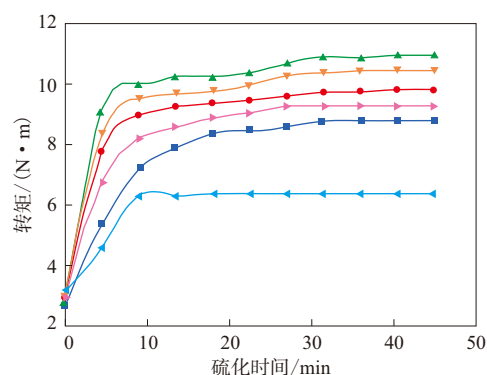
采用HARKE-SPCA接触角测定仪观察水滴在EPDM硫化胶表面上的润湿角。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同DCP用量EPDM混炼胶的硫化曲线和硫化特性分别如图1和表1所示。

从图1和表1可以看出,随着DCP用量增大,混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势,分析认为,根据助交联剂的硫化机理^[9],当DCP用量增大,其产生的活性自由基增多,在高温下,这些活性自由基快速地与橡胶分子键发生交联反应,硫化速率增大,硫化时间缩短。 M_L 在一定程度上可以表征胶料的流动性,而 $M_H - M_L$ 可以反映胶料内部形成的网络结



DCP用量/份: ■—1.5; ●—2; ▲—2.5; ▼—3; ◆—3.5; ◆—4。

图1 不同DCP用量EPDM混炼胶的硫化曲线^[10-11]。随着DCP用量增大, M_L 和 $M_H - M_L$ 呈先增大后减小趋势。当DCP用量为3份时, M_L 最大,表明此时EPDM与DCP产生的活性自由基发生交联反应较彻底,胶料的流动性较差;DCP用量超过3份后,EPDM可能发生过氧化,且过量的DCP会在一定程度上破坏体系内已形成的网络结构,导致胶料的流动性增强。

2.2 物理性能

DCP用量对EPDM硫化胶物理性能的影响如表2所示。DCP用量对EPDM硫化胶拉断伸长率影响的试样照片如图2所示。

从表2和图2可以看出,随着DCP用量增大,硫化胶的硬度和拉伸强度先增大后减小,DCP用量为3份时的硬度和拉伸强度最大。分析认为,根据橡胶大分子滑动学补强机理,DCP分解产生的活性自由基连接到EPDM分子链上使分子链增长,从而更好地与炭黑发生缠结,增大结合力。DCP有双键,

表1 不同DCP用量EPDM混炼胶的硫化特性

项 目	DCP用量/份					
	1.5	2	2.5	3	3.5	4
$M_L / (\text{N} \cdot \text{m})$	0.92	2.08	2.42	2.53	2.24	2.52
$M_H / (\text{N} \cdot \text{m})$	8.22	9.35	9.82	10.08	9.72	9.88
$M_H - M_L / (\text{N} \cdot \text{m})$	7.3	7.27	7.40	7.55	7.48	7.36
t_{10} / min	0.51	0.45	0.42	0.40	0.38	0.37
t_{90} / min	15.13	5.25	4.20	3.34	2.41	2.59

表2 不同DCP用量EPDM硫化胶的物理性能

项 目	DCP用量/份					
	1.5	2	2.5	3	3.5	4
邵尔A型硬度/度	60	64	68	68	64	60
拉伸强度/MPa	19.2	21.7	21.9	22.1	19.7	19.2
拉断伸长率/%	2 666	2 641	2 635	2 620	2 373	2 300



从左到右DCP用量依次为1.5、2、2.5、3、3.5和4份。

图2 DCP用量对EPDM硫化胶拉断伸长率影响的试样照片

能够使橡胶分子间产生较强的交联作用,分子链间更加牢固^[12]。当DCP用量为1.5~3份时,硫化胶的拉断伸长率缓慢减小,这是因为EPDM分子链连接DCP后,分子链增长,相同空间内橡胶分子数减小;在DCP用量超过3份后,硫化胶的拉断伸长率迅速减小,这是因为过量的DCP使胶料发生降解,EPDM分子链被破坏。图2进一步证明了DCP用量对EPDM硫化胶拉断伸长率的影响结果。

2.3 溶胀性能

通常情况下,橡胶聚集比较松散,分子间隙大,分子间相互作用力较小,液体(溶剂)分子容易渗入橡胶分子网络,导致体积膨胀而发生溶胀现象^[13]。不同浸泡时间EPDM硫化胶的质量变化率如表3所示。

由表3可知:硫化胶的质量增长率在浸泡前3天内迅速增大,随着浸泡时间延长而趋于平缓;在相同浸泡时间内,随着DCP用量增大,硫化胶的质量增长率先减小后增大,当DCP用量为3份时,质量增长率最小,这表明此时体系网络结构紧凑,水分子进入橡胶分子链之间的能力最弱。

为证明表3结果的正确性,进一步观察自来水在硫化胶表面的润湿角,结果如图3所示。

由图3可知,当DCP用量为3份时,水滴在硫化胶表面的润湿角最大,表明两者的亲和力最弱。

浸泡时间/d	DCP用量/份					
	1.5	2	2.5	3	3.5	4
1	0.42	0.39	0.28	0.12	0.26	0.31
5	0.71	0.63	0.52	0.27	0.46	0.68
3	0.93	0.86	0.77	0.35	0.64	0.89
5	1.28	1.13	0.91	0.43	0.81	1.03
7	1.43	1.31	1.03	0.51	0.90	1.19

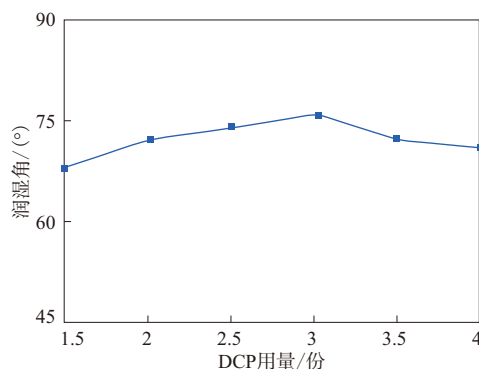


图3 自来水在EPDM硫化胶表面的湿润角

图4示出了自来水在不同DCP用量EPDM硫化胶表面润湿角的照片,较好地证明了图3的结果。

不同DCP用量EPDM硫化胶溶胀前后的硬度差值(溶胀后硫化胶硬度与未溶胀硫化胶硬度之差)如图5所示。

从图5可以看出:随着浸泡时间延长,硫化胶的硬度差值绝对值减增大;随着DCP用量增大,硫化胶的硬度差值绝对值先减小后增大;当DCP用量为3份时,硫化胶的硬度差值绝对值最小,说明胶料在DCP用量为3份时的硫化最充分,结构最紧凑。

3 结论

(1)随着DCP用量增大,硫化胶的硫化时间呈缩短趋势, M_L 和 $M_H - M_L$ 呈先增大后减小趋势,当DCP用量为3份时, M_L 和 $M_H - M_L$ 最大。

(2)随着DCP用量增大,硫化胶的硬度、拉伸

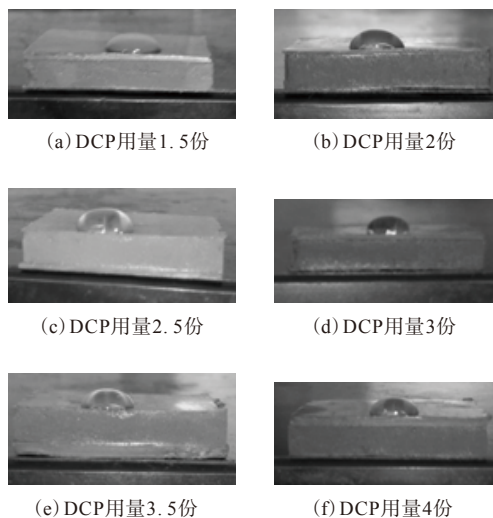


图4 自来水在不同DCP用量EPDM硫化胶表面润湿角的照片

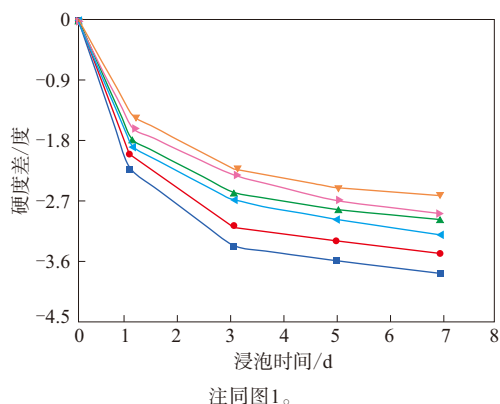


图5 不同DCP用量EPDM硫化胶溶胀前后的硬度差值
强度和润湿角均呈先增大后减小趋势,质量变化率先减小后增大;当DCP用量为3份时,硫化胶的物理性能最佳,与自来水的亲和力最弱,溶胀程度最低。

参考文献:

- [1] 沈丽媛,韩腾,吴宏,等. 硫化剂含量及填料类型对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(5):48-55.
- [2] Peng Z, Qian J, Yin D, et al. Reinforcement of Elastomers by in Situ Prepared Aluminum Methacrylate[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(3):94-99.

- [3] 贡健,蔡少雄,刘锦春. 石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的研制[J]. 橡胶工业,2018,65(3):309-312.
- [4] 秦颖,吕展飞,董月,等. 高混芳纶纤维对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(3):250-257.
- [5] Pticvek A, Hrnjak-Murgic Z, Jelencic J. Morphology and Thermal Behaviour of SAN/EPDM Blends[J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(6):370-377.
- [6] 张倩,何洋. 高苯乙烯在三元乙丙橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业,2012,39(8):5-8.
- [7] 王娜,孙冰,张静. 介孔分子筛/丙烯酸钠改性三元乙丙吸水膨胀橡胶的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2013,12(9):174-178.
- [8] 江婉兰. 次石墨对丁腈橡胶及三元乙丙硫化橡胶结构与性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2014,21(2):113-119.
- [9] 赵文珍. 材料表面工程导论[M]. 西安:西安交通大学出版社,1988.
- [10] Wu J, Xing W, Huang G, et al. Vulcanization Kinetics of Graphene/Natural Rubber Nanocomposites[J]. Polymer, 2013, 54(4):3314-3323.
- [11] 梁玉蓉. 用DCP化学交联聚丙烯的研究[J]. 山西化工,2001,21(4):11-17.
- [12] 马德鹏,魏华,吴凤龙. 交联改性聚丙烯的研究[J]. 应用化学,2010(3):405-407.
- [13] 石敏. DCP对动态硫化EPDM-PP性能的影响[J]. 塑料科技,2016(6):213-215.

收稿日期:2018-05-16

Effect of Dicumyl Peroxide Content on Properties of EPDM

DAI Hongfeng, LYU Xiaoren, MA Chi

(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) compound was prepared by mechanical blending, and the effect of dicumyl peroxide (DCP) content on the vulcanization characteristics, physical properties and wettability of EPDM compound was investigated. The results showed that, with the increase of DCP content, the curing time of compounds showed a shortening trend. The hardness, tensile strength, elongation at break and wetting angle of vulcanizate increased first and then decreased. When the content of DCP was 3 phr, the comprehensive physical properties of vulcanizate were the best, and the affinity between water and vulcanizate was the weakest.

Key words: EPDM; dicumyl peroxide; vulcanization characteristics; physical property; wettability