

硫黄硫化体系对 IIR/EPDM 共混胶力学性能的影响

黄 珊, 罗权

(华南理工大学 材料学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要: 研究 IIR/EPDM 体系中共混比、硫黄硫化体系对其共混胶性能的影响。结果表明, IIR 与 EPDM 共混相容性较好, 可以达到共硫化; IIR/EPDM 共混比为 75/25 时共混胶性能最好; 用传统硫化体系(CV)、有效硫化体系(EV)和半有效硫化体系(SEV)都能得到性能较好的共混胶, 其中以 CV 体系的硫化胶性能最好。

关键词: IIR; EPDM; 共混; 力学性能; 硫黄硫化体系

中图分类号: TQ333.6; TQ333.4; TQ330.1⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)06-0329-04

采用不同橡胶共混可改善胶料的综合技术性能和经济指标, 目前 70% 的橡胶均以共混状态使用^[1]。IIR 是以异戊二烯首尾接连于异丁烯上而形成的反式构型产物^[2], 化学不饱和度低, 加上聚异丁烯的不活泼性, 使得 IIR 具有优良的气密性、耐候性和耐臭氧性能^[3]; 而 EPDM 具有较高的弹性, 在低温下仍能保持较好的弹性和较小的压缩永久变形, 与炭黑的亲和性也较好。在 IIR 中加入少量 EPDM 可以改善 IIR 的加工性能, 如使挤出表面光滑、停放时折叠处变薄减轻等; 还可提高 IIR 的耐压缩变形、耐磨及动态性能, 改善 IIR 与填充油和炭黑的相容性, 提高 IIR 的低温柔韧性和抗氧化能力^[4]。

IIR 与 EPDM 两种橡胶的分子结构相近, 具有相容和共硫化的可能性, 可以达到性能互补。本试验主要研究了不同共混比和硫黄硫化体系对 IIR/EPDM 共混胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号 4045, 第三单体为 ENB, 日本三井石油化学公司产品; IIR, 牌号 Polysar301, 加拿

大 Polysar 公司产品; 其它配合剂均为国产橡胶工业使用原料。

1.2 仪器与设备

XK-160 开炼机, 广东湛江机械厂产品; MM4130C 无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLB-D250KN 油压平板硫化机, 浙江湖州宏图机械厂产品; XXL-2500N 材料拉力机, 上海橡胶机械厂产品; JN-B 型精密扭力天平, 上海天平仪器厂产品; 401 型老化箱, 上海沪南科学仪器联营厂产品。

1.3 共混工艺

先分别把 IIR 和 EPDM 在开炼机中薄通 5 次, 然后调大辊距, 将两种生胶共混, 再加入氧化锌、硬脂酸, 然后加入炭黑, 混匀后, 最后加入硫黄和促进剂, 待胶料混合均匀后, 薄通(辊距为 1 mm)5 次, 打三角包 5 次, 打卷 3 次, 调大辊距(2.5 mm)下料。混炼时保持辊温为 40~50℃。混炼胶经 8 h 以上停放, 进行返炼、裁片和硫化。

1.4 性能测试

拉伸性能和扯断伸长率按 GB/T 528—92 测定, 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定, 热老化性能按 GB 3512—83 进行测定。

溶胀度测定方法为先将硫化胶剪成 1 cm² 大小的胶块, 称重, 然后放入汽油与苯的体积比为 3/1 的溶剂中浸泡, 24 h 后取出, 再次称重。溶胀度=(浸泡后的质量-浸泡前的质量)/浸泡前的

作者简介: 黄珊(1978-), 女, 河南开封人, 华南理工大学材料学院高分子系在读硕士生, 主要研究方向为高分子材料成型加工。

质量 $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 IIR/EPDM 共混胶的硫化特性

不同共混比的 IIR/EPDM 共混胶硫化曲线见表 1 和图 1。从图 1 和表 1 可以看出, IIR/EPDM 共混后其焦烧时间 t_{10} 随着 EPDM 用量的增大而逐渐缩短, 但是比全 EPDM 短一些, 这说明共混胶的硫化起步比全 IIR 或全 EPDM 快, 正硫化时间 t_{90} 也随着 EPDM 用量的增大而逐渐缩短, 不过比全 EPDM 的 t_{90} 长一些, 这也表明共混胶的同步硫化性能比较好, 其硫化速度大于全 IIR。从图 1 中还可以看出, 共混胶的最大转矩值也介于全 IIR 和全 EPDM 之间, 这与表 1 所示的共混胶 300% 定伸应力介于全 IIR 和 EPDM 之间相吻合。由于硫化胶的定伸应力与硫化胶的交联密度之间相关性密切 (定伸应力随交联密度增大而增大)^[5], 因此可以认为, 两胶共混后共混胶形成了比全 IIR 更密实、更完善的网络结构。

表 1 共混比对 IIR/EPDM 硫化性质的影响

项 目	IIR/EPDM 共混比					
	0/100	60/40	70/30	80/20	90/10	100/0
t_{10}/min	1.05	0.73	0.77	0.92	1.00	1.18
t_{90}/min	4.03	10.07	10.32	11.83	13.38	17.52
溶胀度/%	99.9	103.1	108.1	113	130.2	159.3
300%定伸应力/ MPa	14.6	10.7	10.2	9.0	6.4	3.6

注: 生胶 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硬质炭黑 60; 促进剂 2.5。硫化温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

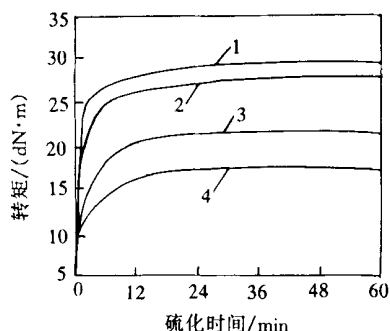


图 1 不同共混比的 IIR/EPDM 的硫化曲线

IIR/EPDM: 1—0/100; 2—70/30; 3—80/20;
4—100/0。其它同表 1。

不同共混比的 IIR/EPDM 的溶胀度变化值见表 1。从表 1 可以看出, 共混胶的溶胀度介于全 IIR 和全 EPDM 之间。根据理论计算, 聚合物共混, 用量达 74 份以上的组分一定会形成连续相, 用量在 26 份以下的组分则一定形成分散相。因此, 可以认为, IIR/EPDM 共混比为 80/20 和 70/30 时, 共混胶中 IIR 为连续相, EPDM 为分散相。根据 G Kraus 关于填充硫化胶溶胀的理论, 如果两相间无显著的结合, 分散相不限制连续相的溶胀; 如果两相间有强的化学结合, 分散相限制连续相的溶胀。从表 1 还可以看出, 共混胶的溶胀度比全 IIR 大幅度降低, 而此时, EPDM 在共混胶中只占很少一部分, 说明 EPDM 限制了 IIR 的溶胀, 也就是说, IIR 与 EPDM 之间有可能通过化学反应形成横键实现共硫化, 而共硫化是提高共混聚合物相容性的重要因素。

2.2 IIR/EPDM 不同共混比对共混硫化胶力学性能的影响

IIR/EPDM 共混比从 100/0 ~ 0/100 的共混硫化胶的力学性能曲线见图 2。

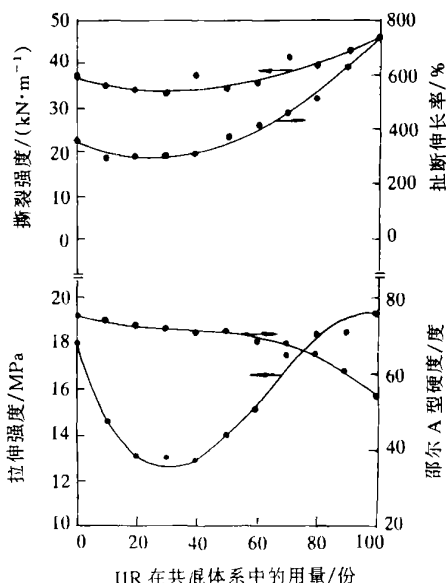


图 2 共混比对共混硫化胶力学性能的影响

从图 2 可以看出, 拉伸强度曲线呈 V 字型, 当 IIR 用量在 0~40 份时, 拉伸强度曲线呈下降趋势, IIR 用量大于 40 份时, 拉伸强度随着 IIR 用量的增大呈上升趋势; 但共混胶的拉伸强度低于全 IIR 或全 EPDM 的拉伸强度, 其扯断伸长率也存在类似的情形。这可能与共混后共混比不同

两胶相容和共硫化程度也不同有关。从图 2 还可以看出, IIR/EPDM 共混比在 70/30~80/20 之间共混胶有较好的综合力学性能, 即在这一共混比范围时两胶相容和共硫化性达到最佳。对于共混胶, 加入少量 EPDM, 可使其在撕裂强度和拉伸强度减少很小的情况下适当提高其硬度, 同时得到适中的伸长率, 因此可以确定 IIR/EPDM 共混时 EPDM 用量不超过 30 份的共混胶能获得较好的力学性能。这也表明, 尽管硫黄硫化体系能使 IIR/EPDM 共混胶实现共硫化, 但共混胶的物理性能仍比不上两种胶单独硫化时的物理性能。这可能是由于共混胶属于热力学不相容体系, 虽然在宏观上是均相的, 但是在微观结构上是多相体系, 存在着连续相和分散相结构, 在拉伸变形时, 两相边界上应力集中比较严重, 受力方向的粒子尖端处会使两组分分离而出现空隙导致共混胶在比较小的伸长率下受到破坏, 并使拉伸强度有所下降。

2.3 硫黄硫化体系对共混硫化胶力学性能的影响

硫黄硫化体系对 IIR/EPDM (共混比为 75/25) 共混硫化胶力学性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 以 IIR 为主的共混胶, 采用传统硫化体系(CV)的硫化胶的综合性能明显优于采用有效硫化体系(EV)和半有效硫化体系(SEV)的。在硫黄硫化体系中, 一般认为 CV 体系无单硫键, 只

有 20% 左右的双硫键和 80% 左右的多硫键; EV 体系有 38% 左右的单硫键, 52% 左右的双硫键和 10% 左右的多硫键; SEV 体系介于上述两者之间^[9]。在采用 EV 和 SEV 体系时, 因交联键以低硫键为主, 交联点较少, 交联密度比较低, 故硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较低; 而在采用 CV 体系时, 交联键中以多硫键为主, 交联点比较多, 能形成较密实的交联网状结构从而可减轻应力集中的程度, 并有利于主键的结晶, 使交联网络能均匀承受较大的应力, 故其硫化胶拉伸强度较高。因此可以认为, 采用 CV 体系的共混胶的综合力学性能较好。

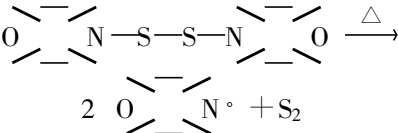
2.4 硫黄硫化体系对共混胶耐老化性能的影响

采用 CV 体系, EV 体系和 SEV 体系的共混胶老化后的拉伸强度和扯断伸长率保持率见表 3。

项 目	硫黄用量/份		
	0	0.5	1.0
拉伸强度保持率/%	50	42	39
扯断伸长率保持率/%	55	48	37

注: 基本配方: IIR/EPDM 70/30; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硬质炭黑 60; 促进剂 2.5; 硫黄 变量。硫化条件为 160℃×20 min; 老化条件为 150℃×24 h。

从表 3 中可以看出, 采用 EV 体系(硫黄用量为 0 份)的硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率保持率比 SEV 体系(硫黄用量为 0.5 份)和 CV 体系(硫黄用量为 1 份)的高。从硫黄交联键对耐热老化性能的影响来看, 多硫键的热稳定性差, 易裂解成游离基, 不利于耐热老化; 而单硫键和双硫键的热稳定性高, 抗氧化性能优良, 故以低硫键为主的 EV 体系的硫化胶耐热老化性能较好。在本研究中的 EV 体系是以 DTDM 为硫给予体, 硫化时 DTDM 首先分解成吗啉基和活性硫:



这种吗啉基进一步激发橡胶烃(RH), 生成橡胶自由基:

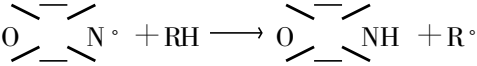


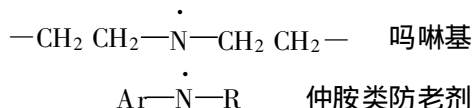
表 2 硫黄硫化体系对 IIR/EPDM 共混胶力学性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫黄用量/份	0	0.5	1.25	1.5
DTDM 用量/份	4.0	3.5	0.25	0.25
硫化胶性能(160℃×20 min)				
300%定伸强度/MPa	6.1	9.0	9.6	9.9
拉伸强度/MPa	15.6	16.5	18.4	17.9
扯断伸长率/%	580	480	540	520
扯断永久变形/%	24	20	28	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35.9	42.2	42.7	39.7
邵尔 A 型硬度/度	64	67	66	64

注: 基本配方: IIR/EPDM 75/25; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硬质炭黑 60; 硫黄、促进剂 变量。

这种橡胶烃自由基通过活性硫产生交联作用。

吗啉基与仲胺类防老剂的分子式分别为:



从分子式可以看出,吗啉基具有仲胺类防老剂的耐热及抗氧化性能^[7],故EV体系的硫化胶耐热老化性能明显优于CV体系。

3 结论

(1)从不同共混比的IIR/EPDM共混胶的硫化特性可以看出,IIR/EPDM的同步硫化性较好,可实现共硫化。

(2)从不同共混比的IIR/EPDM共混胶的硫化胶性能可以看出,IIR与EPDM的共混相容性较好,共混比为75/25的力学性能较好。

(3)采用CV体系硫化的IIR/EPDM共混胶的力学性能比采用EV体系的好。

(4)采用EV体系硫化的IIR/EPDM共混胶的耐热老化性能比采用CV体系好。

参考文献:

- [1] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 391.
- [2] Kumbhani K J. Specialty applications of butyl rubber[J]. Rubber World, 1988, 193(6): 31.
- [3] 阮桂海. 丁基橡胶应用工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 99.
- [4] John E R, Walter H W. A review of isobutylene-based elastomers used in automotive applications[J]. Rubber World, 1999, 204(2): 24.
- [5] 霍夫曼 W. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 王梦蛟译. 北京: 石油工业出版社, 1975. 83.
- [6] 裴绍明, 肖建斌, 傅政, 等. 普通、半有效和有效硫化体系的NR/BR共混胶的疲劳寿命曲线方程[J]. 橡胶工业, 1999, 46(2): 71.
- [7] 蒲启君, 黄品琴, 赵忠礼, 等. DTDM某些配合剂特征的验证[J]. 橡胶工业, 1986, 33(11): 10.

收稿日期: 2001-12-23

Influence of sulfur-curing system on physical properties of IIR/EPDM blends

HUANG Shan, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of the sulfur-curing system and the blending ratio of IIR/EPDM on the physical properties of blend was investigated. The results showed that IIR/EPDM had better compatibility for covulcanization; the best physical properties of blend was obtained when IIR/EPDM with the blending ratio of 75/25 was used; and the all three curing systems, i. e. CV, EV, SEV gave the blend better physical properties, among them, CV gave the best result.

Keywords: IIR; EPDM; blend; physical properties; sulfur-curing system

双星集团海江公司研制出密封式 气压自动上胶机

中图分类号: TS943.5 文献标识码: D

双星集团海江公司成功地研制出密封式气压自动上胶机,彻底改变了制鞋历史上胶糊桶供胶涂糊的旧工艺。

以前,海江公司成型车间流水线涂糊工序使用的胶糊桶是用白铁皮打造的,出胶口处插一铁片,铁片下方是接胶盒,操作工操作时需将铁片抽起放胶至接胶盒,盒满后再插下铁片,然后用刷子

从盒中取胶涂糊。如此反复循环,不但费时费力,而且每天清桶造成胶糊的浪费,同时胶糊挥发也污染了车间空气,影响职工的身体健康。密封式气压自动上胶机使胶糊随操作工艺要求自动出胶,减少了操作工抽插铁片和一次一取糊的附加动作,涂糊既均匀又快速,更节省了每天清桶的胶糊浪费,同时净化了车间空气。此项技术已在双星集团内推广,专家认为极具在胶鞋行业推广的价值。

(青岛双星集团公司 王开良 供稿)