

耐热三元乙丙橡胶的配方研究

丁炳成

(湖北派克密封件有限公司 430070)

董晓庆

(中国五环化学工程总公司 430073)

摘要 通过对杜邦 Nordel 三元乙丙橡胶配方中各组分对胶料物理性能的影响以及各组分间的相互关系进行分析,认为通过调整配方,可以获得耐热性能优异的三元乙丙橡胶胶料。试验结果表明,以低分子 1,2-聚丁二烯作共交联剂,采用氮氛围下的二段硫化工艺,可以获得综合性能良好的耐热三元乙丙橡胶胶料。

关键词 耐热性,三元乙丙橡胶,低分子 1,2-聚丁二烯,二段硫化工艺

一般通用型三元乙丙橡胶(EPDM)的长期使用温度最高为 150℃。温度超过 150℃后,EPDM 开始缓慢降解;温度超过 200℃,EPDM 硫化胶的物理性能亦开始缓慢下降。因此,在 150℃以上环境中长期使用的 EPDM,需要通过调整胶料配方来延长使用寿命。鉴于目前国内能用于油田深井密封的 EPDM 报道极少,本文对能耐高温、高压且在硫化氢、胺类、水和蒸汽等介质中长期使用的 EPDM 配方进行了探讨。通过共混、改性等手段获得的耐热三元乙丙橡胶胶料不在本文讨论之列。

1 配方设计

配制耐热 EPDM 胶料,必须从生胶、硫化体系和防护体系的选择入手^[1],因为这三部分是影响胶料耐热性能的主要因素。

生胶的平均分子量大,分子量分布窄和丙烯基含量高有利于提高胶料的耐热性能。美国杜邦公司的三元乙丙橡胶 Nordel 1070 和 1060 具有上述特征,其第三单体为 1,4-己二烯,且含量适中,吸碘值也不太高,硫化胶的焦烧时间未缩短,产品综合性能良好^[2]。

如果混炼胶加工性能不良,可以采用与低门尼粘度生胶并用的方法来改善,例如 Nordel 1070 与 Hypalon 40 并用,效果就很好^[3]。

硫化体系选用过氧化物和共交联剂并用体系。该体系能保证胶料具有良好的耐热性能和较小的压缩永久变形。以过氧化二异丙苯作硫化剂,低分子 1,2-聚丁二烯(有增塑作用)作交联剂。其中过氧化物可在一定范围内超量使用,这样可大大缩短硫化时间,硫化胶的硫化程度也会有所提高,而物理性能却不会下降。

防护体系采用防老剂 2246 或防老剂 703 与氧化铈并用体系^[4]。

补强填充体系选用细粒炉法炭黑,如 N110 等。增塑剂会降低过氧化物分解产生自由基的作用,但石蜡油的副作用最小,因此选用低挥发性的石蜡油作为增塑剂。

2 配方试验

进行了共交联剂试验,结果表明,低分子 1,2-聚丁二烯使胶料获得了最高的强度和最小的压缩永久变形,但扯断伸长率较低,硬度较高(见表 1)。

表1 共交联剂对胶料性能的影响

	配方1	配方2	配方3
Nordel 1070	100	100	100
氧化锌	5	5	5
炭黑 N774	70	70	70
石蜡油 Sunpar 2280	20	20	20
防老剂 2246	1.0	1.0	1.0
过氧化二异丙苯	5	5	5
共交联剂 HVA-2	1	—	—
共交联剂 TAC	—	2	—
共交联剂低分子 1,2-聚丁二烯	—	—	10
硫化胶物理性能(180℃×5min)			
邵尔 A 型硬度,度	50	52	54
200%定伸应力,MPa	7.2	7.8	12.6
拉伸强度,MPa	14.2	14.0	15.0
扯断伸长率,%	355	315	225
压缩永久变形 (堆块,149℃×70h),%	18	18	13

根据上述配方试验结果和配方设计思路,确定基本配方为:Nordel 1070 100;炭黑 N110 80;防老剂 2246 1.0;氧化锑 6.0;石蜡油 Sunpar 2280 5.0;过氧化二异丙苯 10;低分子 1,2-聚丁二烯 20。

3 结果与讨论

以上述基本配方和硫黄硫化配方进行对比试验。分别采用孟山都门尼粘度仪、GK-Ⅰ型硫化仪、XXL-250型拉力试验机、401型老化试验箱等测试硫化胶的各项物理性能。两种配方的一段硫化胶试验结果如表2所示。基本配方采用不同介质进行二段硫化的硫化胶性能如表3所示。

从表2可以看出,基本配方中大量使用了炭黑和超量过氧化物,其一段硫化胶的扯断伸长率只有150%,压缩永久变形明显偏大了些,通过二段硫化后,这两点得到改善。在高温蒸汽老化后,用硫黄硫化的胶样的硬度和拉伸强度急剧下降,而用过氧化物硫化

的胶料,其硬度和拉伸强度的变化则小得多,能满足在高温蒸汽中的密封要求。从表3可以看出,基本配方胶料在氮气氛下进行二段硫化后,其中的低分子有害物质已挥发掉,硫化程度加深,硫化胶综合物理性能有所提高(如扯断伸长率稍有提高)特别是压缩永久变

表2 一段硫化胶的物理性能

	基本配方	对比配方
硫化胶性能(188℃×4min)		
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.14	1.14
邵尔 A 型硬度,度	86	84
拉伸强度,MPa	19.0	16.0
扯断伸长率,%	150	190
热空气老化性能(150℃×24h)		
硬度变化,度	3	4
拉伸强度变化率,%	-4.0	-6.0
扯断伸长率变化率,%	-16	-21
压缩永久变形,%	54.5	62.5
耐水性能(100℃×168h)		
硬度变化,度	-1	-3
拉伸强度变化率,%	-3.0	-7.0
扯断伸长率变化率,%	0	2
体积变化率,%	1.2	2.8
压缩永久变形,%	26.5	32
耐蒸汽性能(288℃×168h)		
硬度变化,度	-5	-11
拉伸强度变化率,%	-19	-30
扯断伸长率变化率,%	6	12
体积变化率,%	2.3	5.3
压缩永久变形,%	75	80
耐高温蒸汽性能(316℃×168h)		
硬度变化,度	-22	-41
拉伸强度变化率,%	-73	-90
扯断伸长率变化率,%	14	26
体积变化率,%	4.0	7.9
压缩永久变形,%	85	100

对比配方为:Nordel 1070 100;氧化锌 5;炭黑 N110 80;Sunpar 2280 5.0;促进剂 M 2.0;促进剂 PZ 3.5,硫黄 0.5。

表3 基本配方在不同气氛中进行
二段硫化的硫化胶性能

	空气	氮气
硫化胶性能*		
邵尔 A 型硬度, 度	90	88
拉伸强度, MPa	17.0	22.5
扯断伸长率, %	120	180
压缩永久变形(150°C×24h), %	52	28
耐水性能(100°C×168h)		
硬度变化, 度	-2	-1
拉伸强度变化率, %	-10	-2.0
扯断伸长率变化率, %	6	0
体积变化率, %	1.9	0.5
压缩永久变形, %	43	18
耐蒸汽性能(288°C×168h)		
硬度变化, 度		
拉伸强度变化率, %	-4	-2
扯断伸长率变化率, %	-21	-10
体积变化率, %	2.3	2.0
压缩永久变形, %	70	56

* 硫化条件: 在空气中, 200°C×5h;

在氮气中, 200°C×1h → 230°C×0.5h

→ 260°C×0.5h → 288°C×2.5h →

149°C×0.5h。

形有了很大改善, 从而可提高胶料的密封性能。

4 结语

按照基本配方生产的三元乙丙橡胶产品已广泛应用于工业密封领域。它不仅耐水、耐高温蒸汽, 而且能耐 10% 的油和蒸汽的混合介质, 因此它用于油田深井密封是合适的。

参考文献

- 1 橡塑工程教研室, 橡胶配方设计原理及方法, 上册, 3, 北京化工学院, 北京, 1982。
- 2 Heat Resistance of Nordel, Bulletin No. 6, Du Pont Company, 1986。
- 3 橡胶工业手册编写小组, 橡胶工业手册第一分册, 240, 化学工业出版社, 北京, 1989。
- 4 G. T. Perkins, Peroxide Curing of Nordel, Du Pont Company, 1989。

收稿日期 1993-06-29

净化密炼机泄冒烟尘的除尘器

英国《欧洲橡胶杂志》1993年175卷11期26页报道:

橡胶加工厂泄冒炭黑的控制已对现有湿除尘技术的能力提出了新的挑战。橡胶混炼中放出的烟尘中固体残余物不仅包括炭黑, 而且还包括天然橡胶、合成橡胶、油、石蜡和粉料的混合物。它们结合在一起形成一种粘稠的物质。大多数收集粉尘的湿除尘装置不能胜任彻底清除这种粘稠物质的工作。

试验表明, 一种新的水帘喷洒除尘技术可以克服现有技术的不足。这种水帘喷洒除尘装置综合了几种湿除尘器的优点。它具有积木式结构, 将湿旋风预处理台与一种获得专利的粉尘分离装置结合起来。该装置引入反复循环使用的液体, 与气流成直角高速喷洒。通过惯性撞击以3种方式收集粉尘: 与净

化液接触; 雾化液滴; 通过离心力。

与第2次空气过滤器处理相结合, 该装置收集粉尘的效率至少可达99%。由于废气流中橡胶配合剂有粘性, 所以传统湿除尘器可能不适于在橡胶加工中应用。而新型水帘喷洒设计的优点是它有自洁能力, 明显减少了堵塞现象, 而且以比较低的成本获得了比较高的收集效率。

最近皮列里在英国卡里斯尔轮胎厂安装的水帘喷洒除尘装置用于清除泄冒炭黑获得了高度成功。

上述橡胶加工厂司空见惯的物质包括原材料搬运、称量和混炼中产生的粉尘和气味, 炼胶、压延、挤出和产品硫化过程中产生的烟雾, 对橡胶加工中产生的粉尘量的限制是, 炭黑 $10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (贮存、搬运和混炼过程中), 其它粉尘 $50\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(涂学忠摘译)