

# 美国 535 型三元乙丙橡胶的 配合与加工特性

张基明 陈绮梅

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 从硫化体系、补强体系、软化体系和增粘体系等方面讨论了美国 535 型三元乙丙橡胶的配合特性,认为通过合理配合,可以获得良好的物理机械性能。对混炼、压延、成型、硫化等加工工艺的研究表明,535 型三元乙丙橡胶是加工工艺良好的胶种。

**关键词** 三元乙丙橡胶,配合,加工

三元乙丙橡胶(EPDM)具有广阔的应用前景,且日益展示出新的应用方向,如汽车工业、电线电缆、建材、耐热制品(输送带、传动带、胶管、耐高压蒸汽胶管、胶垫等)、集装箱密封条、新型石油添加剂、乙丙橡胶改性材料<sup>[1]</sup>、耐化学腐蚀制品等。其需求量日益增大,我国目前市场耗用量为 7720—8630t,1995 年约为 2 万 t,2000 年为 5 万 t 左右<sup>[1]</sup>。我国 EPDM 资源匮乏,主要依靠进口,因此对国外 EPDM 进行评价是很有意义的。我们已用美国 535 型 EPDM 生产了耐高温输送带。本文对该胶在配合和加工方面的特性作一介绍,供同行参考。

## 1 实验

### 1.1 原材料

JSR EP35 型 EPDM,日本合成橡胶公司生产;4045 型 EPDM,日本三井公司生产;535 型 EPDM,美国 Royalene 公司生产;DCPD-EPDM,兰化公司产;天然橡胶(NR),国产一级烟片胶;其余配合剂均为国产橡胶工业常用原材料。

### 1.2 实验设备与仪器

实验主要设备与仪器有: XK-160 型开放式炼胶机,400×400 型 25t 平板硫化机, LH-I 型硫化仪,50L 密炼机,三辊压延机。

## 2 结果与讨论

### 2.1 4 种型号的 EPDM 性能对比

EPDM 型号不同,其物理机械性能不同。4 种不同型号的 EPDM 的物理机械性能如表 1 所示。由表 1 可知,4 种 EPDM 均可用硫磺硫化,但硫化速度不尽相同,DCPD-EPDM 硫化速度最慢,这是由于其第三单体为双环戊二烯所致。其它 3 种 EPDM 的第三单体是乙叉降冰片烯。拉伸强度:JSR EP35 型 EPDM 和 4045 型 EPDM 比较高,535 型 EPDM 居中,DCPD-EPDM 较低;而扯断伸长率则以 DCPD 型和 4045 型较高,JSR EP35 型居中,535 型较低;硬度相差不大。

表 1 4 种型号的 EPDM 性能对比

性能	型号			
	DCPD 型	535 型	EP35 型	4045 型
硫化特征值(160℃)				
$M_L, N \cdot m$	0.74	0.75	0.86	0.80
$M_H, N \cdot m$	4.50	8.51	8.36	6.90
$t_{10}, \text{min}$	4.6	2.8	2.4	2.4
$t_{90}, \text{min}$	19.6	8.8	9.2	8.2
硫化时间(160℃), min				
邵尔 A 型硬度, 度	83	82	85	85
拉伸强度, MPa	11.2	13.5	14.8	15.3
扯断伸长率, %	568	368	432	500

配方: EPDM 100; 氧化锌 8; 硬脂酸 1; 炭黑 80; 填充剂 20; 软化剂 20; 增粘剂 8; 防老剂 2; 促进剂 3.5; 硫黄 1.5。

在选择 EPDM 的型号时,应根据不同用途和工艺要求而定。我们选择美国 535 型 EPDM 生产输送带,一是因货源关系,更重要的是该胶通过适当配合,可以获得良好的综合性能。该胶的门尼粘度(120℃)为 40—60,自粘性相对较好,下面从几个方面讨论

535 型 EPDM 的配合特性。

## 2.2 535 型 EPDM 的配合特性

### 2.2.1 硫化体系

535 型 EPDM 可以用硫黄进行硫化,也可以用 DCP(过氧化二异丙苯)、硫黄给予体以及低硫高促体系进行硫化,其性能见表 2。

表 2 不同硫化体系硫化的 535 型 EPDM 的物理机械性能

性 能	硫 化 体 系					
	1	2	3	4	5	6
硫化特征值(160℃)						
$M_L, N \cdot m$	0.40	0.84	0.90	0.90	0.95	0.93
$M_H, N \cdot m$	6.23	6.80	6.40	4.20	7.13	8.42
$t_{10}, \text{min}$	4.2	3.0	4.0	3.4	2.8	2.8
$t_{90}, \text{min}$	22.2	10.0	9.4	9.6	9.6	7.8
硫化时间(160℃), min	20	13	13	13	13	12
邵尔 A 型硬度, 度	66	72	72	70	75	78
拉伸强度, MPa	18.0	18.2	15.4	13.6	17.8	12.6
扯断伸长率, %	428	540	560	800	520	320

注:体系 1 为 DCP 4;体系 2 为 DTDM/TMTD(2/2);体系 3 为 DTDM/TMTD(3.5/0.5);体系 4 为 TMTD/促进剂(4/2.5);体系 5 为 TMTD/硫黄/促进剂(2/0.8/2);体系 6 为硫黄/促进剂(1.5/3.8)。其余组分为:535 型 EPDM 100;氧化锌 10;硬脂酸 1;防老剂 2;增粘剂 3;补强填充剂 70;软化剂 17。

由表 2 可知,除 DCP 硫化体系以外,其它硫化体系的硫化速度差别不大,硫黄硫化体系略快一些。从拉伸强度来看,DCP, DTDM/TMTD(2/2)和 TMTD/硫黄/促进剂(2/0.8/2)较高,硫黄硫化体系最低。在硫黄给予体硫化体系中,DTDM 与 TMTD 并用优于 TMTD 单用,而且并用比不同,拉伸强度不同,而扯断伸长率和硬度基本相同。在实验中还发现,用硫黄给予体硫化时,其用量必须大于 2 份,否则硫化程度明显不足。

由表 2 还可看出,在相同的配合条件下,DCP 硫化体系虽然硫化胶硬度较低,但拉伸强度较高;硫黄给予体或低硫高促体系与 DCP 硫化体系具有相当的拉伸强度,但前者硬度较高;硫黄硫化体系硬度最高,拉伸强度最低。由此可知,要在较低的硬度下获得较高的拉伸强度,最好选用 DCP 硫化体系。硫黄硫化体系通过适当的配合,也可获得较高的拉伸强度,但硬度也随之提高,见表 3。

表 3 硫黄硫化体系硫化的 EPDM 胶料的硬度与拉伸强度

配方特征	邵尔 A 型硬度	拉伸强度 MPa
ISAF/软化剂(55/10)	83	18.8
ISAF/软化剂(45/5)	80	18.5
ISAF/软化剂(50/15)	78	15.3
ISAF/软化剂(45/10)	77	18.0
ISAF/软化剂(55/25)	76	16.5
ISAF/软化剂(45/11)	75	15.0
ISAF/软化剂(55/28)	73	13.8

其余组分为:535 型 EPDM 100;氧化锌 10;硬脂酸 1;防老剂 2;增粘剂 3;促进剂 3.8;硫黄 1.5。硫化条件为 153℃×15min。

### 2.2.2 补强体系

(1)炭黑品种的选择。EPDM 系非结晶橡胶,本身机械强度很低,拉伸强度只有 3—6MPa,需用补强剂来改善物性<sup>[3]</sup>。炭黑品种对 EPDM 物理机械性能的影响如表 4 所示。

表 4 炭黑品种对 535 型 EPDM 性能的影响

炭黑品种	性 能		
	邵尔 A 型 硬度,度	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %
ISAF(55)	76	16.5	450
ISAF/FEF (55/10)	78	14.8	400
ISAF/SRF (55/15)	76	13.8	404
ISAF/HAF (50/10)	78	14.9	460
ISAF/HAF (35/20)	78	14.1	404

其余组分为:535 型 EPDM 100;氧化锌 10;硬脂酸 1;防老剂 2;增粘剂 5;硫黄 1.5;促进剂 3.8;软化剂 25。硫化条件:150℃×15min。

从表 4 可以看出,对 535 型 EPDM 来说,中超耐磨炭黑的补强性能最好。要获得较高的拉伸强度,以中超耐磨炭黑单用为好。

(2)炭黑用量的影响。在 DCP 硫化体系中中超耐磨炭黑用量的影响如表 5 所示。由表 5 可以看出,随着炭黑用量的增加,硬度增高,而扯断伸长率下降,拉伸强度在炭黑用量为 55—75 份时保持同一水平上。这说明 535 型 EPDM 具有良好的填充性能。

表 5 中超耐磨炭黑对 535 型 EPDM 性能的影响

性 能	炭黑用量,份				
	45	55	65	75	85
邵尔 A 型硬度,度	60	65	70	75	80
拉伸强度,MPa	17.8	18.5	18.6	18.7	17.4
扯断伸长率, %	600	520	464	440	380

配方:DCP 4;填充剂 10;软化剂 15;其余组分同表 2。硫化条件:160℃×20min。

### 2.2.3 软化体系

据文献<sup>[3]</sup>报道,石蜡油和环烷油软化效果较好,芳香油次之。本实验选择环烷油作软化剂。环烷油用量对胶料性能的影响与炭黑恰好相反,随着环烷油用量的增加,硬度降低,扯断伸长率有所提高,但没有得出规律性的结果,有待进一步研究。

### 2.2.4 增粘体系

EPDM 由于缺乏活性基团、内聚能小、

链段扩散极小等原因,自粘和互粘性非常差,致使粘贴成型困难<sup>[3]</sup>。提高 EPDM 自粘性的方法大致有如下几种:①卤化改性,增加极性基团,提高粘着性;②添加大量的操作油,改善粘着性;③与自粘性好的橡胶(如天然橡胶)并用;④加入少量的增粘剂<sup>[4]</sup>,如松香树脂、古马隆树脂、C<sub>4</sub>树脂、C<sub>8</sub>树脂、C<sub>9</sub>树脂、萘烯树脂等。

在上述增粘方法中,以与天然橡胶并用或添加增粘剂的方法最为简便,且效果明显。与天然橡胶并用,要获得较好的增粘效果,则须增加并用量,这势必严重影响 EPDM 的性能。为了以较低的并用量获得较好的自粘性,我们采用两种方法并用,即与天然橡胶并用的同时加入增粘剂。在增粘剂中选择了 5 个品种进行对比试验。在并用了天然橡胶的基础胶料中,分别再加入各种增粘剂,基本上可满足在成型过程中对自粘性的要求,其性能如表 6 所示。从表 6 可以看出,加入各种增粘剂后,胶料性能无明显变化。在实验中还发现,C<sub>4</sub>、C<sub>8</sub>树脂用量分别由 4 份增至 5 份时,对胶料有一定补强作用,拉伸强度提高 1MPa 左右。该现象有待于今后进一步研究。

表 6 增粘剂品种对 535 型 EPDM 性能的影响

品 种	性 能		
	邵尔 A 型 硬度,度	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %
古马隆	67	9.6	560
C <sub>4</sub> 树脂	67	9.3	520
C <sub>8</sub> 树脂	67	11.1	600
C <sub>9</sub> 树脂	67	10.9	526
歧化松香树脂	67	9.7	560
空白	67	10.4	540

配方:535 型 EPDM 80;天然橡胶 20;氧化锌 20;硬脂酸 1;防老剂 2;中超耐磨炭黑 40;半补强炭黑 20;软化剂 35;碳酸钙 10;硫黄 1.5;促进剂 3.5;增粘剂 3.5。硫化条件:153℃×15min。

## 2.3 加工工艺

### 2.3.1 塑炼

EPDM 与许多合成橡胶一样,虽然经过塑炼能降低门尼粘度,但下降幅度很有限,因

此使用 EPDM 时一般不塑炼,只能按制品的使用要求选择不同门尼粘度的 EPDM。

### 2.3.2 混炼

535 型 EPDM 在开炼机或密炼机中均可进行混炼,在密炼机中混炼较为顺利。

(1)开炼机混炼。因 EPDM 的塑炼效果较差,缺乏自粘性,所以其包辊性能较差。选择门尼粘度较低的 535 型 EPDM,再在胶料中添加适量的增粘剂和操作油,能改善其包辊性,比较容易操作。

硬脂酸应在混炼后期加入,否则容易脱辊;增粘剂则应在混炼前期加入,以利包辊。加料顺序一般为:生胶(薄通 3—5 次放宽辊距)→氧化锌、增粘剂→硫黄、防老剂→1/2 炭黑→1/2 炭黑、油交替加入→促进剂(或 DCP)、硬脂酸。若炭黑用量比较大,可先加入 2/3 炭黑,再将剩余炭黑与油交替加入,这样有利于炭黑在 EPDM 中的分散。剩余炭黑不能太少,否则会给操作油的加入造成工艺上的困难。如果配方中没有增粘剂时,炭黑与油应同时交替加入,否则脱辊现象会比较严重。

混炼时的辊温应控制在 50—60℃。在混炼后期易包后辊,因此需两面操作。

(2)密炼机混炼。密炼机混炼很容易进行,EPDM 填充系数比天然橡胶等大 0.10—0.15。混炼加料顺序一般为:生胶、氧化锌→硫黄、硬脂酸、防老剂、增粘剂→1/2 炭黑或全量→炭黑、填充剂、操作油→排胶,整个混炼时间大约 10—14min,然后在开炼机上加促进剂。若用 DCP,也可在密炼机中最后加入促进剂,但应尽量降低排胶温度。排胶温度一般应控制在 130℃ 以下。硫黄在 EPDM 中的溶解性和分散性比在天然橡胶和丁苯橡胶等二烯类橡胶中要差一些,因此无论开炼还是密炼,硫黄最好在混炼前期加入,以提高分散度。

### 2.3.3 压延

EPDM 经适宜的配合,压延工艺良好。一般来说填充量高对压延有利,胶片表面比

较光滑,收缩率较小。535 型 EPDM 的压延性能较好,在适宜的压延温度下,完全可以压延出表面光滑、无气泡、收缩率小的胶片。我们所采用的辊温是:上辊 90—100℃,中辊 80—90℃,下辊 90—120℃,在这个温度范围内,压延性能均比较好。

### 2.3.4 成型

前已述及,535 型 EPDM 本身的自粘性比较好,又加入了增粘剂,因此可以满足一般制品粘贴成型的要求。如果生产多部件组合成型的大型产品(如输送带),应采用热贴成型,并需施加一定的压力。

### 2.3.5 硫化

535 型 EPDM 易于脱模,硫化时一般不需涂脱模剂。若采用硫黄硫化,则硫化温度应选择 150℃ 或 160℃,若用 DCP 硫化,硫化温度应在 160℃ 以上,否则硫化时间太长。具体硫化时间应根据不同制品确定。

## 3 结语

(1)535 型 EPDM 用 DCP、硫黄给予体、低硫高促体系均可硫化,后者硫化速度基本一样,DCP 硫化速度较慢。硫化胶硬度高低顺序为:硫黄硫化>硫黄给予体和低硫高促硫化>DCP 硫化。

(2)随着炭黑用量增加,胶料硬度增高,扯断伸长率下降。在 DCP 硫化体系中,炭黑用量在较大范围内对拉伸强度影响不大。炭黑品种以中超耐磨炭黑单用效果最好。

(3)DCP 硫化可在较宽的硬度范围(60—80 度)内获得较高的拉伸强度(17MPa 以上),而硫黄硫化体系只能在较高硬度(75 度以上)范围获得较高的拉伸强度。

(4)随着软化剂用量增加,胶料硬度、拉伸强度下降,扯断伸长率有所提高。

(5)天然橡胶的加入可显著增加 535 型 EPDM 胶料的自粘性。在用天然橡胶增粘的胶料中,再加入各种增粘剂均可进一步改善

(下转第 631 页)

口较后者大得多而且功率较高。挤出产品可能有 127—152mm 高。输送带可能有 250mm 宽。

先进的扼流圈设计不应该依赖于操作员调节的可动门, 由于操作员习惯于把门开得很 大, 特别是当胶料横在输送带 上或伸长而导致扭曲的时候, 因此, 无论加工的是什 么, 扼流圈的设计都必须安全和有效, 而且不需调节即可处于适当的状态。这种装置应选用  $1/4$  波长电抗扼流圈。

这种先进的设计在机械结构中利用了微波炉的射频波长, 防止了电场扩散, 把微波能量有效地反射回到烘箱中, 而不是让它从缝隙中泄漏。清洁门上也必须装有这些  $1/4$  波长扼流圈, 因为在加热和冷却的过程中, 箱体金属收缩和膨胀会改变结构, 出现使微波能量泄漏的缝隙。

图 6 示出了处于机制槽或销结构中的  $1/4$  波长扼流圈设计原理。

### 5.3 检查孔

微波烘箱配有检查孔是极其重要的。老式烘箱只能通过一边打开, 而且要挂起挤出胶, 清理也很困难。先进的烘箱可以把整个微波烘箱打开, 这样, 扼流圈和加热箱等都呈现在眼前。

硫化过程中需要插入夹具或固定器以支撑胶料的时候, 这就特别有用。

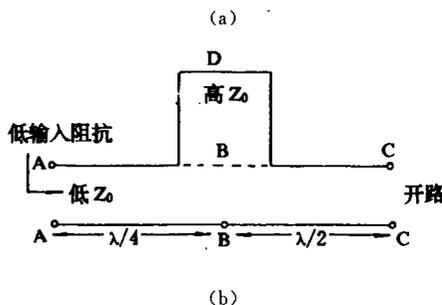
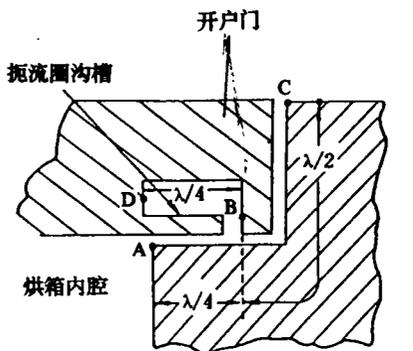


图 6  $1/4$  波长扼流圈设计原理

### 5.4 烟气控制装置

烟气控制在现代化生产厂里受到高度重视。硫化生产线中各种加热烘箱都相互连接在一个通道里, 这个通道封住烟气并把它们引到特制排气孔。如果需要的话, 也可以开动自动灭火系统。

### 参考文献(略)

译自美国“Rubber & Plastics News”,  
1993, 10, 25, P71

(上接第 591 页)

自粘性, 且对性能无大的影响。

(6) 535 型 EDPM 的加工性能良好, 在开炼机、密炼机中均可混炼, 但更适合于密炼机混炼。

### 参考文献

1 张威. 乙丙橡胶的开发与应用. 特种橡胶制品, 1993; 14

(3): 18—24

2 橡胶配合与配合剂(译文集). 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981: 27

3 谢遂志等. 橡胶工业手册第一分册(修订版). 北京: 化学工业出版社, 1989: 110—113

4 李花婷. 弹性体的自粘性与增粘. 橡胶工业, 1993; 40 (9): 566—570

收稿日期 1993-10-27