

三元乙丙橡胶耐过热水蒸汽配方的研究

于智发

(齐齐哈尔市富拉尔基橡胶厂 161041)

众所周知,三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐光、耐热、耐臭氧、耐介质等性能,在150℃下的拉伸强度、扯断伸长率均比较好,能满足大多数制品的使用要求。为进一步提高EPDM的耐热、耐过热水蒸汽性能,使其能在175℃以上的过热水蒸汽环境中使用,本文对EPDM配方进行了研究,经实际应用获得了满意的结果。

1 实验

1.1 主要原材料和试验设备

EPDM(牌号为MITSUI 4045),日本三井石油株式会社生产;氯磺化聚乙烯(CSM-40),江苏张家港鹿苑橡塑助剂厂生产;过氧化二异丙苯(DCP),江苏太仓化工研究院生产;高补强白炭黑(JHG-910),吉林化工研究院生产;氧化锌,沈阳助剂厂生产。

胶料采用XK-160开炼机进行混炼,用25t,350mm×350mm平板硫化机硫化。用LD-250强力试验机测试物理性能。以DL-401A型老化箱进行老化试验。

1.2 配方试验

1.2.1 硫化体系

EPDM胶料可以采用普通硫黄硫化体系、半有效硫化体系、过氧化物硫化体系硫化。根据本研究产品的性能要求,可选用下列组成的硫化体系:

普通硫黄硫化体系 促进剂TT 1.5;
促进剂M 0.5;硫黄 1.5;

半有效硫化体系 促进剂TT 3.0;硫化剂DTDM 2.0;硫黄 0.5;

过氧化物硫化体系 DCP 7.0;交联助

剂PDM(N,N'-间-苯撑双马来酰亚胺) 0.5。

将硫化胶试片置于一既耐压又密封并放有一定量水的容器中,然后放入老化箱中进行耐热试验,试验温度为 $(175\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。为比较耐热性能,设定 $(175\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 老化240h后扯断伸长率损失率小于50%者为合格品。

1.2.2 补强体系

根据有关文献^[1],选用高耐磨炭黑(HAF)和通用炉黑(GPF)并用。考虑到白炭黑对过氧化物硫化的抑制作用,加入不多于15份的高补强白炭黑及少量的乙二醇类,以解决用过氧化物硫化时造成的抗撕裂性差的问题。

1.2.3 防护体系

EPDM主链由化学稳定的饱和烃构成,其耐热性能优于其它二烯类橡胶。实践证明:在80℃以下使用的EPDM可以不用防老剂;温度高于150℃时,可以加入一定量的防老剂。据有关资料^[2,3]介绍,采用过氧化物硫化体系硫化EPDM,选用防老剂124, RD效果较好。为使制品具有良好的动态性能,可并用防老剂4010NA。

1.2.4 过氧化物硫化体系的交联助剂

用过氧化物硫化时常加入交联助剂以提高胶料的某些性能和综合性能。对交联助剂PDM,TAIC等的选用已有文章^[4]讨论过,本文对氧化锌用作交联助剂做了变量试验。

2 结果与讨论

试验配方:EPDM 100.0;氯磺化聚乙烯 0.5;DCP 7.0;乙二醇 0.5;氧化锌

5—20; HAF 30—40; GPF 20—30; 高补强白炭黑 8—15; 防老剂 124 1.5—2.5; 防老剂RD 1.5—2.5; 防老剂4010NA 1.00。硫化体系、补强剂并用比、防老剂品种和用量、氧化锌用量对耐热性能的影响如表1—4所示(硫化条件均为 150℃×35min)。

表1 硫化体系对耐热性能的影响

项 目	老化时间,h	
	96	240
扯断伸长率变化率, %		
普通硫黄硫化体系	—	—
半有效硫化体系	—	-86
过氧化物硫化体系	—	-53

注: 试验温度为(175±2)℃; 普通硫黄硫化体系试样在老化 96h 时取出一折就断, 故无法测伸长率。

表2 补强剂并用比例对耐热性能的影响

项 目	配方 1	配方 2
炭黑 HAF	40	30
高补强白炭黑	8	15
炭黑 GPF	20	30
老化后扯断伸长率变化率, %	-56	-51
老化后撕裂强度变化率, %	-74	-68

注: 采用过氧化物硫化体系; 老化条件: 175℃×240h。

表3 防老剂品种和用量对耐热性能的影响

项 目	配 方 号				
	1	2	3	4	5
防老剂 124	0	1.5	0	2.5	0
防老剂 RD	0	0	2.5	0	1.5
防老剂 4010NA	0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化条件: 175℃×240h					
硬度变化率, %	+19	+12	+7	+9	+9
拉伸强度变化率, %	-83	-62	-41	-51	-47
扯断伸长率变化率, %	-66	-48	-40	-45	-44

从表1可以看出, 过氧化物硫化体系的耐热性能优于其它两种硫化体系。其主要原因是所生成的交联链结构不同, 普通硫黄硫化体系生成的主要是多硫键, 半有效硫化体系生成的主要是单硫键, 而过氧化物硫化体系生成的是碳-碳键。虽然过氧化物硫化体系

表4 氧化锌用量对耐热性能的影响

项 目	氧化锌用量			
	0	5	10	20
175℃×120h 老化后				
硬度变化率, %	+16	+12	+9	+9
拉伸强度变化率, %	-52	-47	-38	-36
扯断伸长率变化率, %	-50	-41	-39	-29
175℃×240h 老化后				
硬度变化率, %	+19	+15	+11	+10
拉伸强度变化率, %	-67	-66	-65	-61
扯断伸长率变化率, %	-86	-69	-56	-50

的扯断伸长率保持率未达到 50% 的要求, 但可通过其它配合体系来达到。

从表2—4可以看出, 采用过氧化物硫化体系时, 使用一定量的高补强白炭黑和适当配比的炭黑, 可以减小撕裂强度和扯断伸长率的损失率; 防老剂 RD 比 124 性能好, 最佳用量为 2.5; 用氧化锌比不用好, 而且用量增加, 其性能也进一步改善, 原因是氧化锌具有良好的导热性能。

根据上述试验结果确定的最佳配方为: EPDM 100; 氯磺化聚乙烯 10; 氧化锌 20; 防老剂 3.5; 补强剂 65; DCP 6.5; PDM 0.3; 其它助剂 5.0。合计 210.3。其性能如表5所示。用此配方生产的密封圈用于某工厂从芬兰进口的反应釜罐口, 实际使用 15—26d, 达到了国外同类产品的水平。

表5 最佳EPDM 配方胶料性能

硫化胶性能(150℃×35min)	
邵尔 A 型硬度, 度	74
拉伸强度, MPa	12.1
扯断伸长率, %	370
扯断永久变形, %	2.5
175℃×360h 老化后	
硬度变化率, %	+25
拉伸强度变化率, %	-66
扯断伸长率变化率, %	-47

3 结语

通过选择合适的硫化体系、补强体系、防

(下转第 47 页)

Seilacher 公司所生产的 Struktol 加工助剂是国际上规格品种最多、历史最悠久的产品。德国拜耳公司莱茵子公司也生产类似产品。近年来,我国在子午线轮胎生产用原材料国产化工作中有不少类似产品已被开发和应用,如增塑剂 A、增粘树脂、防焦剂 CTP、塑解剂、脱模剂等。随着高速密炼机及高温硫化机等技术装备的采用,分散剂、均匀剂和抗硫化返原剂等助剂新产品可望获得广泛的应用。下面举两个例子来说明这类助剂的作用。

(1) 抗硫化返原剂 Z-311 系列。该产品系我院根据子午线轮胎高温硫化技术需要而开发的新产品,属脂肪酸锌盐类。它在胎面和胎侧胶料中配用 2 份左右,即能取得明显的抗硫化返原特性,过硫化强度保持率提高 1 倍以上,并可使胶料生热降低 15°C 以上,效果十分显著,目前已在荣成橡胶厂和其它轮胎厂中试用。

(2) 均匀剂 Struktol 60NS 和 40MS。它们分别是几种浅色脂肪族树脂和不同分子量的脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物。这类均匀剂的使用对改善粘度和极性差异较大的弹性体的并用体系有着显著的效果。如丁腈橡胶/三元乙丙橡胶的并用体系中加入 5 份 60NS,可有效地降低并用体系的粘度,用 Brabender 仪混炼时,达到转矩平衡时间可缩短 1 倍,并可大大降低混炼过程中的功率

消耗。在天然橡胶/顺丁橡胶并用体系中加入 40MS,可大大改善胶料的混炼效果、包辊性能和挤出性能,提高挤出速度 1—2 倍。由于这类均匀剂并不会破坏高分子的链结构,故对胶料的主要性能无不利影响。

目前,国内对橡胶加工助剂的开发应用认识不够,特别是橡胶加工企业必须充分认识到橡胶加工助剂对本企业的发展、提高经济效益的巨大潜力,反过来也会促进和推动助剂行业的发展。

2.3 发展橡胶助剂的造粒和复配技术

国外橡胶助剂产品几乎都是以不同方式造粒的产品,我国虽然早就提出这个问题,但始终没有普遍解决,这对改善橡胶加工性能、改善环境污染、提高配方的准确性和产品出口都会带来不利的影响。因此,“九五”期间应采取措施,使助剂造粒技术有所突破。

助剂的复配对改善加工工艺、提高生产效率、发展助剂产品的协同效应等方面都有重要意义。我国在子午线轮胎配套原材料中也引进一些助剂复配产品,如粘合剂 HMMM、偶联剂 Si-69 复合物、SP 与白炭黑复合物等等。展望未来,助剂的复配技术必然会受到橡胶加工行业的普遍欢迎。

1994 年全国轮胎技术研讨会论文

(上接第 25 页)

护体系及交联助剂,可以提高 EPDM 的耐热性能,从而达到在高温下应用的目的。

参考文献

- 1 日本橡胶协会编,江伟、纪奎江译,特种合成橡胶,北

京:燃料化学工业出版社,1974:48

- 2.3 橡胶工业手册编写组,橡胶工业手册第一分册(修订版),北京:化学工业出版社,1989:285
- 4 于智发,板式换热器的硅橡胶和三元乙丙橡胶密封垫的研究,橡胶工业,1992;39(8):458

收稿日期 1993-09-21