

橡胶配合加工技术讲座

第6讲 乙丙橡胶(EPR)(续二)

安宏夫

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

5.1.4 树脂硫化体系

EPDM 可用反应型烷基酚醛树脂及含卤化合物硫化,其硫化胶高温下的热稳定性优越,压缩永久变形小;但硬度较大,扯断伸长率较低。

为加快树脂硫化速度,需添加卤化物作催化剂,主要有氯化亚锡、氯化亚铁、氯化锌、N-溴化琥珀酸亚胺和二苯基溴代甲烷等。

DCPD-EPDM 用树脂硫化时须采用高温长时间硫化方法,而 ENB-EPDM 则可采用与硫黄硫化体系相同的温度硫化。

5.1.5 醌肟和双马来酰亚胺硫化体系

EPDM 可用醌肟体系进行硫化。醌肟硫化的 EPDM 耐老化性能优于过氧化物和硫黄硫化的硫化胶。但缺点是硬度偏高,价格贵,物理性能较差,故尚未在工业上普遍使用。

双马来酰亚胺硫化的 EPDM 物理性能比醌肟体系更差。另外,EPDM 用作胶粘剂、防水卷材、胶布和喷涂材料时,可采用过氧化氢类过氧化物作交联剂,并添加钴盐、对醌二肟、丙烯酸酯或双马来酰亚胺等作共交联剂,于低温下即可硫化。

5.2 补强填充体系

EPR 不能结晶,其纯胶硫化胶强度很低,约为 6~8 MPa,故只有加入补强填充剂后才有使用价值。其所使用的补强填充剂种类与其它通用橡胶相同。经过补强后的 EPR 硫化胶物理性能大幅度提高,其填充量远比其它橡胶大;还可以大量充油以降低成

本,只是充油量过大时硫化速度减慢,因此,充油多的胶料应选用不饱和度较高的 EPDM。

炭黑是 EPR 所使用的主要补强剂,其补强性能以细粒子炉黑和槽黑为最佳,硫化胶拉伸强度可达 29.4 MPa。而耐磨性能是炉黑优于槽黑。若制造电气制品时,需用导电性能好的乙炔炭黑和导电炉黑等。

对机械强度要求不高的制品还可以采用高填充量的白色填料,如陶土、煅烧陶土等。白炭黑能赋予 EPR 优异的物理性能和与金属、纤维的粘合性能,但过氧化物硫化的胶料应同时加入 2~4 份乙二醇,以调节胶料的 pH 值,避免白炭黑与过氧化物之间产生有害化学反应。若与陶土并用于挤出制品可改善胶料的挤出性能。

碳酸钙是 EPR 最经济和最广泛使用的填料,轻质碳酸钙和活性轻质碳酸钙均有一定的补强效果;重质碳酸钙主要用作填充剂。但均不适用于接触酸的制品。

滑石粉有一定补强作用,与炭黑并用有助于炭黑的混合分散,多用于耐热、耐酸、耐碱和电绝缘制品。钛白粉主要起增容作用和降低成本,与白炭黑一样,宜添加少量二亚乙基二醇或聚亚乙基二醇。

在填充补强剂的胶料中适量添加适当的硅烷类偶联剂可进一步改进硫化胶的物理性能和介电性能,如含过氧化物胶料最适用的偶联剂是乙烯基三(1-甲氧基-2-氧基)硅烷,使用硫黄/促进剂硫化的胶料推荐使用巯基丙基三甲氧基硅烷。

5.3 增塑体系

EPR广泛使用的增塑剂主要有石油系油,即芳烃油、环烷烃油和石蜡油三大类,古马隆树脂、松焦油、酯类及低分子聚合物等。石油系油是最常用的增塑剂,除EPM不宜采用芳烃油外,一般都能适用。

选用增塑剂类型要根据所用的硫化体系、成本、污染性、迁移性、加工性能和硫化胶物理性能而定。石油系增塑剂中最常用的是环烷油,它不仅与EPR的相容性最好,且价格和性能也适中。但它不适于过氧化物硫化体系,因环烷油影响过氧化物的交联效率,且挥发分质量分数较高。

芳烃油价格最低,但在EPR中物理性能最差,会导致耐候性能及耐紫外线辐射性能下降。芳烃油与EPDM的相容性好,可用于对硫化程度、耐老化性能和颜色稳定性要求不高的胶料,以降低成本,但在过氧化物硫化体系中不能使用。在硫磺硫化的胶料中含25份芳烃油时交联密度下降甚微,若填充量更高时则交联密度明显降低。

石蜡油的挥发分质量分数最低,胶料压缩永久变形较小,适宜于过氧化物硫化体系,但价格高。若用于高乙烯摩尔分数的EPDM硫化胶,低温使用时,应与环烷油并用,否则石蜡油会渗出。

液体聚丁二烯可用作EPDM的增塑剂,并起着过氧化物硫化体系共交联剂的作用,因而可改善硫化胶的物理性能。癸二酸二辛酯(DOS)与EPDM相容性较好,混炼胶柔软,易于压延和挤出,是良好的增塑剂,并可改善胶料的低温屈挠性能。

5.4 防老化体系

EPR的耐老化性能优越,一般制品不需加防老剂提高其耐老化性能。为改善其高温(150℃以上)下使用性能,就必须加入防老剂。大多数情况下是在含过氧化物硫化体系中使用防老剂。常用的防老剂品种有防老剂124(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)

等。有研究表明,某些采用半有效硫化体系的配方加入10份氧化镉等金属氧化物可提高不加防老剂的EPDM胶料之热稳定性,温度越高,这种热稳定效果越好。以氧化镉的效果最好。

5.5 增粘剂

EPR使用的增粘剂主要有松香类树脂、聚萘烯树脂、石油树脂和非反应型烷基酚醛树脂等。其中以烷基酚醛树脂的增粘效果较好,可用于粘合强度要求较高的制品,只是胶料的焦烧时间缩短,价格较高。

6 并用

不同橡胶之间的并用可以达到性能上取长补短、改善胶料的加工性能、扩大应用领域以及降低成本之目的。但是,并用体系必须满足聚合物之间相容性好及共硫化性好的要求才能达到并用的目的。对于并用而言,共硫化性更重要。

EPM的硫化速度太慢,不能与二烯烃类橡胶并用。EPDM的硫化速度和交联效率取决于第三单体的类型和摩尔分数以及硫化体系,因此这几方面都直接关系到其并用性。如DCPD-EPDM用硫磺硫化体系时的硫化速度亦慢,只能与低不饱和度的IIR和塑料并用,而不能与二烯烃类橡胶并用,ENB-EPDM既能与低不饱和度的橡胶并用,也能与高不饱和度的橡胶并用,如可与NR, IR, NBR, SBR, CR以及PE和PP塑料组成二元或三元并用体系,甚至还可与BR并用。因为ENB-EPDM具有宽广范围的不饱和度(碘值范围6~26)。

由于硫磺和促进剂在二烯烃类橡胶中的溶解度大于EPR,这又会影响其在并用聚合物各相中的合理分布及共硫化性,因此应注意选用在并用聚合物中溶解度差别小的促进剂,并着重考虑选择更适合于EPR的促进剂,以改善并用橡胶的共硫化性。表11列出了硫磺在并用胶中的分配因子。另外,先将

硫黄和促进剂混入EPR中进行处理后,再与NR混合亦可改善共硫化性。

表 11 硫黄在并用胶中的分配因子

| 并用体系(并用比 50/50) | 分配因子 K^* | |
|------------------------|------------|-------|
| | 40 °C | 80 °C |
| EPM/IIR | 9.0 | 1.2 |
| NR/EPDM | 4.0 | 2.5 |
| SBR/EPDM | 3.6 | 3.0 |
| CR ^{**} /EPDM | 3.6 | 3.0 |
| BR/EPDM | 2.8 | 1.5 |

注: $*K = S_A/S_B$ 即在A相中的溶解度与在B相中的溶解度之比; **在CR中的溶解度是在50 °C下测定的。

填料在并用体系各相中的分布不均匀,同样会降低并用体系硫化胶的物理性能。不饱和度越低、极性越小的橡胶对炭黑的亲合性越小,即大多数炭黑分布在高不饱和的、极性的橡胶相中。炭黑在各胶相中的分配多少顺序为:BR>SBR>CR>NBR>NR>EPDM>IIR。其在并用胶各相中的合理分配可以从调整混炼工艺着手解决。

7 加工

EPR的加工主要包括混炼、成型和硫化等基本工艺过程。由于EPR粘性差、硫化速度慢而使其加工性能比其它不饱和橡胶都差,加工工艺更为困难和复杂。其中EPM、DCPD-EPDM和HD-EPDM的硫化速度较慢,需要较高的硫化温度才能进行硫化。但是,经配合后的EPR母体胶料具有好的成型性能,可以采用通常的压延、挤出和注压等成型工艺。

7.1 塑炼和混炼

EPR采用一般机械塑炼方法很难取得预期的效果,即不能引起分子链的断裂降解和门尼粘度的显著降低。故胶料混炼时的包辊性能主要通过合成时控制聚合度和门尼粘度得到。但在混炼之前也常适当进行塑炼,使门尼粘度有所降低,解开分子链间的缠结。故只是在开炼机混炼前适当加以薄通塑炼,且尽可能以小辊距和低辊温(常温为宜)薄通

10次左右,形成连续包辊胶后再加料进行混炼。

EPR因缺乏粘合性,不易塑炼,混炼时不易吃炭黑,包辊困难,易包较冷辊筒,故用开炼机混炼时生胶的门尼粘度必须低于80,否则难以混炼。混炼时辊温应控制在前辊为50~60 °C,后辊为60~70 °C。当配方中填料和油类用量高时,应先将填料与油混合后再加料混炼,以改善混炼操作;亦可采用滴加方式先充油再添加其它配合剂,不可一次加入油类,否则容易产生胶料在辊上打滑现象和脱辊。硬脂酸易使胶料脱辊,宜在混炼后期加入。充油后的胶料混炼工艺性能得到改善。

EPR用密炼机混炼效果更好。但容量应比正常情况提高15%左右,并应适当提高混炼温度,以利于高温塑化和配合剂易于分散均匀。炭黑用量高的配方应采用逆顺序加料混炼法,否则炭黑的分散度达不到要求。逆混法的加料顺序如下:

- (1)先加除硫黄、促进剂以外的所有配合剂;
- (2)加生胶;
- (3)待配合剂混合分散均匀后排胶至开炼机加硫黄和促进剂,或在100 °C以下的密炼机中加入;
- (4)最后在开炼机上压片、冷却。

对于一般配方,以按正常加料顺序混炼为宜,但混炼温度应比二烯烃类橡胶适当提高,以提高炭黑的补强效果。门尼粘度高的EPR密炼机混炼排胶温度范围为150~165 °C,低门尼粘度者为150 °C以下。

7.2 挤出压延和注压成型

经配合后的EPR胶料具有良好的成型性能,可以采用通常的挤出、压延和注压成型工艺。

7.2.1 挤出成型

EPR适于挤出各种管带制品。胶料的挤出膨胀率较小,可以快速和连续地挤出,半

成品表面光滑,断面形状和尺寸的保持性好。但胶料的门尼粘度以小于60为宜,门尼粘数值越大,所需的挤出压力和挤出温度越高。胶料的挤出温度条件:口型 90~140 °C;机头 80~130 °C;机体 60~70 °C。

7.2.2 压延成型

EPR胶料从低填充到高填充配方均显示出良好的压延加工性能,并可在80~120 °C的宽广温度范围内连续作业。压延温度过低容易产生气泡,压延物表面不平整,收缩率也大。提高压延温度对高填充配方胶料的压延更为有利。压延温度范围:上辊 90~100 °C;中辊 80~90 °C;下辊 90~120 °C。

为使胶料易从辊筒表面剥离,通常在配方中添加1~2份硬脂酸。

7.2.3 模压和注压成型

EPR的硫化速度慢,耐热性和高温流动性好,采用模压和注压成型法制作模型制品很容易。但当制品断面结构较复杂时,须在模腔关键部位钻些排气孔,以免窝藏气体而产生质量问题。对于过氧化物硫化胶料,在脱模时还应防止发生热撕裂,注压成型对胶料的充模流动性和成型条件要求比较严格,通常注射压力为80~100 MPa;温度为:机身 80~100 °C,模型 180~200 °C。门尼粘度高的胶料注压比较困难。

7.3 硫化

EPR可以采用其它橡胶常用的一般硫化方法进行硫化,如硫化罐和平板硫化机硫化、压力模型硫化、传递模压硫化和注射压力模型硫化及连续硫化等。对于挤出制品可以采用硫化罐直接蒸汽硫化,只是对过氧化物硫化体系配方需将罐中的空气抽出,因为其在热空气中硫化;但过氧化物硫化的连续挤出制品均适于采用盐浴硫化方法,这对二元、三元、充油和非充油的各种EPR制品均适合。

EPR的具体硫化工艺条件取决于生胶种类、胶料配方和硫化方法。如EPDM硫黄

硫化条件的确定,一方面考虑EPR的不饱和度低,硫化速度慢,热稳定性高,适合于高温硫化,借以加快硫化速度;另一方面,高温下有发生硫化返原现象的可能性,硫化温度又不宜过高,综合两种因素确定硫化温度以在150~180 °C的范围内为宜,通常以160 °C作为典型的硫化温度。有时因加工工艺的需要硫化温度也有采用200~250 °C的,如挤出电线、电缆制品采用盐浴硫化,但硫化时间极短,须严格控制。各种EPR制品的具体硫化条件差别主要取决于第三单体的极性、摩尔分数、制品类型和性能要求以及配方特点。

8 应用

EPR因性能优越而用途极广,但从应用范围和实际效果看,目前主要还是用于非轮胎制品,即作为特种橡胶使用。主要用其特性之专长,如耐热、耐老化性、耐蒸汽性和优异的电性能等,它在这些方面的用途不能被其它橡胶所代替。主要用途有汽车配件,电线电缆和耐热制品,管、带材料,封、垫、衬材料,海绵制品,医用及家庭用制品等,这些用途多以EPDM为主。EPM多用于某些更为特殊的独立开辟的用途,如耐强氧化介质和氟化物等强腐蚀性物质方面,这在大多数情况下取代了昂贵的硅、氟橡胶而占有重要地位,只是其用量远比EPDM小。

EPR在轮胎方面的应用主要是EPDM与其它二烯类橡胶并用,用于轮胎胎侧覆盖胶条、内胎和白胎侧等部位。但因EPR胶料的自粘性和互粘性太差,尚不能用于轮胎的胎体和胎面。这也是EPR应用中目前存在的最关键的技术问题。

EPR还是机械共混法制备热塑性弹性体的重要原料。如近年来,经EPR改性的聚丙烯和聚乙烯及其二者并用体塑料广泛用于制造中、小型汽车的保险杠,汽车零件,管、箱、包装材料,衬里及绝缘材料等,这又是EPR的一个重要应用领域。