EPDM/氟橡胶的动态硫化

周童杰　张祥福　张　勇
（上海交通大学高分子材料研究所　200240）

摘要　研究了 EPDM 硫化体系、硫化剂叔丁基苯酚甲醛树脂（2402 树脂）用量以及动态硫化时间对 EPDM/氟橡胶共混物物理性能的影响。结果表明，当 2402 树脂用量超过 3.0 份时，EPDM 的硫化程度和动态硫化共混物的力学性能不再变化；动态硫化时间对共混物物理性能的影响不明显。

关键词　EPDM，氟橡胶，共混，动态硫化，静态硫化

不同橡胶共混，可改善橡胶的综合技术性能和经济指标，因此这种方式在橡胶工业获得了广泛应用。由于两种橡胶的极性、不饱和度及交联活性点不同等原因，橡胶共混物存在着形态结构控制和硫化相容性的问题，有关这方面的研究一直是橡胶工业的热点。近年来提出的动态硫化法可望能较好地解决这些问题[1~3]。

氟橡胶（FKM）具有突出的耐高温、耐老化、耐介质腐蚀性能，它在各种介质中的稳定性是其它橡胶所不及的。但 FKM 也有明显的缺点，如弹性和耐低温性能差，加工性不良。另外，它的价格昂贵，为 NBR 的 15~20 倍。经济上的不合理性无疑限制了 FKM 的应用。

EPDM 是一种性能优良的通用橡胶，其主要特点是耐老化、耐介质性能好，绝缘性好，低温弹性优良。将 EPDM 与 FKM 共混，理论上能够在保证 FKM 优良耐腐蚀性能的同时，提高材料的耐低温性与弹性，改善加工工艺性能并降低材料成本。国内迄今为止开展的 EPDM/FKM 共混研究较少[4]，而采用动态硫化方法的尚未见报道。

本工作就 EPDM 硫化体系和硫化剂用量以及动态硫化时间对 EPDM/FKM 动态硫化共混物性能的影响进行了试验研究。

1　实验

1.1　原材料

EPDM，牌号EP4703，第三单体为亚乙基降冰片烯，碘值中等，丙烯质量分数为 0.52，荷兰 DSM 公司产品；FKM，牌号 F-26，氟质量分数大于 0.53，上海 3F 新材料股份有限公司产品；N，N′-二亚肉桂基-1，6-己二胺，牌号 Diak 3#，中国棉华生物化学品厂产品；叔丁基苯酚甲醛树脂，牌号 2402，上海橡胶助剂厂产品；其它配合剂均为市售工业品。

1.2　主要设备和仪器

XK-160 型开炼机，南京橡胶机械厂产品；QLB-D 型平板硫化机，湖州橡胶机械厂产品；RC-90 型转矩硫化仪，德国 Haake 公司产品；应力松弛仪，上海非金属实验厂产品；DXLL-250 型电子拉力试验机、邵氏硬度计，上海化工机械四厂产品。

1.3　试样制备

（1）EPDM/FKM 共混物动态硫化

在开炼机上将 EPDM、FKM 和氧化锌混炼 3 min，使它们混合均匀。将 EPDM/FKM 混炼胶放入硫化仪中混合 2 min，转速为 90 $r \cdot min^{-1}$，温度为 160 ℃。然后加入 EPDM 的硫化剂（2402 树脂、硫黄或过氧化物）进行动态硫化，当硫化仪转矩出现峰值且稳定后出料。

（2）EPDM/FKM 共混物动态硫化后的静态硫化

在开炼机上将 FKM 的硫化剂（Diak 3#）加入到动态硫化共混物中出片，在平板硫化机上进行静态硫化。一段硫化条件：160 ℃×30 min；二段硫化条件：150 ℃×24 h。

1.4　性能测试

硬度按 GB/T 531—92 测定；强伸性能按 GB/T 528—92 在 DXLL-250 型电子拉力试验机上测定；热空气老化性能按 GB 3512—83（89）测

作者简介　周童杰，女，26 岁。工学硕士。1999 年毕业于上海交通大学高分子材料科学系。主要从事动态硫化橡胶及橡胶共混物性能的研究工作。已发表论文 3 篇。

定。

凝胶质量分数定义为抽提后与抽提前质量之比，测定方法为：称取动态硫化共混物约 200 mg，用铜网包好，先用丙酮在索氏脂肪抽提器中抽提 24 h，后用环己烷抽提 24 h，取出在真空烘箱中干燥至质量恒定，准确称量，然后计算得出。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 硫化剂品种对共混物物理性能的影响

过氧化二异丙苯(DCP)、硫黄及 2402 树脂由于能硫化 EPDM 而不使 FKM 硫化，均可作 EPDM 动态硫化的硫化剂使用。硫化剂品种对共混物物理性能影响的试验结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出，采用硫黄和 DCP 时动态硫化 EPDM/FKM 共混物的硬度和拉伸强度很小，采用 2402 树脂时共混物的拉伸强度和扯断伸长率较大，这是因为 DCP 和硫黄硫化速度过快(见图 1)，致使 EPDM 在动态硫化过程中迅速硫化形成网状结构而来不及被转子剪切成小颗粒分散在 FKM 相中，而 2402 树脂的硫化速度适中，硫化后的 EPDM 可以形成小颗粒均匀分散于 FKM 相中。由于用 2402 树脂作硫化剂的共混物各项物理性能优异，故本研究选用 2402 树脂作硫化剂。

表 1 EPDM 硫化剂品种对共混物物理性能的影响

项 目	DCP	2402 树脂	硫黄
基本配方			
EPDM 用量/份	50	50	50
FKM 用量/份	50	50	50
DCP 用量/份	1.35	0	0
TAIC(三烯丙基异脲酸酯)用量/份	1.5	0	0
氧化锌用量/份	2.5	0	2.5
氧化镁用量/份	7.5	7.5	7.5
Diak 3#用量/份	1.5	1.5	1.5
2402 树脂用量/份	0	5	0
促进剂 M 用量/份	0	0	0.25
硬脂酸用量/份	0.5	0	0.5
硫黄用量/份	0	0	0.5
硫化胶物理性能(动态硫化条件：160 ℃× 12 min)			
邵尔 A 型硬度/度	53	60	50
拉伸强度/MPa	2.10	6.39	1.80
扯断伸长率/%	155	509	281

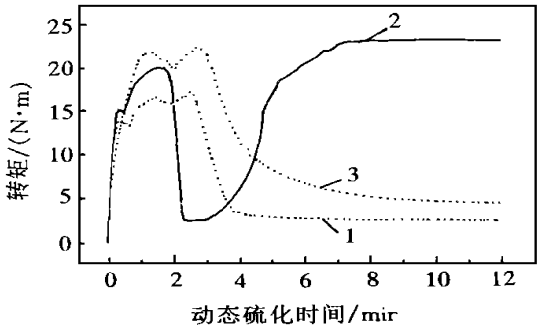


图 1 不同 EPDM 硫化剂的 EPDM/FKM 共混物的反应转矩-时间曲线

1—DCP；2—2402 树脂；3—硫黄。动态硫化温度为 160 ℃

2.2 EPDM 促进剂品种对共混物物理性能的影响

EPDM 促进剂品种对共混物物理性能影响的试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出，不加促进剂的 1#胶料的拉伸强度和扯断伸长率最大，但其拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率最低；以氯化亚锡作促进剂的 3#胶料的拉伸强度最低，拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率最高；以氧化锌为促进剂的 2#胶料的拉伸强度和耐老化性能介于两者之间。综合考虑力学性能和耐老化性能，可选用氧化锌作为 EPDM 动态硫化时的促进剂。

表 2 EPDM 促进剂品种对共混物物理性能的影响

项 目	配方编号 1#	2#	3#
氧化锌用量/份	0	1	0
二氯化锡用量/份	0	0	0.25
硫化胶物理性能(动态硫化条件：160 ℃× 12 min)			
邵尔 A 型硬度/度	53	54	55
拉伸强度/MPa	6.15	5.66	5.36
100%定伸应力/MPa	1.70	1.92	1.55
扯断伸长率/%	406	364	345
200 ℃× 24 h 老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+6	+4
拉伸强度保持率/%	43	47	55
扯断伸长率保持率/%	15	23	25

注：基本配方为：EPDM 50；FKM 50；2402 树脂 5；氧化镁 7.5；Diak 3# 1.5。

2.3　2402 树脂用量对共混物性能的影响

2402 树脂作为 EPDM 的硫化剂, 其用量多少会直接影响到 EPDM 的交联密度, 并影响到 EPDM/FKM 共混物的性能。当 EPDM/FKM 共混比为 30/70 时, 不同 2402 树脂用量的共混物的动态硫化曲线见图 2。

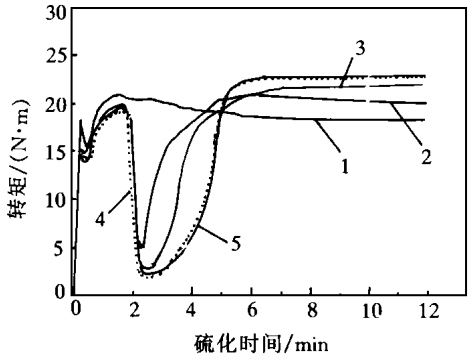


图 **2**　不同 **2402** 树脂用量共混物的硫化曲线

1—0 份; 2—1.2 份; 3—2.4 份; 4—3.0 份; 5—3.6 份

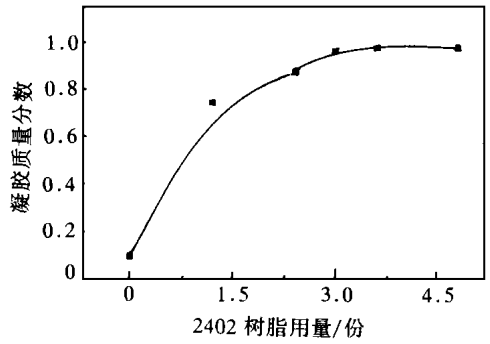


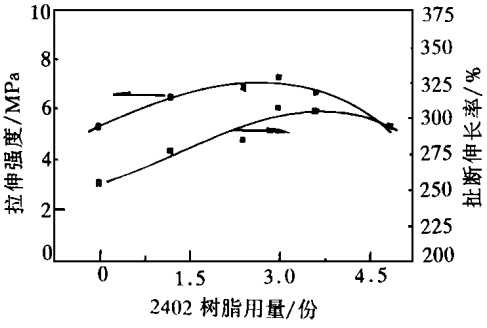
图 **3**　共混物凝胶质量分数与 **2402** 树脂用量的关系曲线

从图 2 可以看出, 共混物交联程度随 2402 树脂用量的增大而增大(反映为最大转矩增大)。当 2402 树脂用量从 0 份增至 3.0 份时, 硫化曲线转矩显著增大; 当 2402 树脂用量从 3.0 份增至 3.6 份时, 转矩变化较小, 硫化曲线基本重合。这说明 2402 树脂的加入对共混物中 EPDM 的硫化有显著作用, 2402 树脂用量为 3.0 份时已经能够使 EPDM 充分硫化, 多加无用。

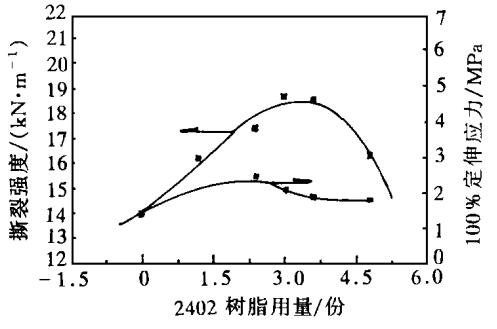
2402 树脂用量对共混物凝胶质量分数的影响见图 3。凝胶质量分数表征 EPDM 的交联程度。

从图 3 可以看出, 当 2402 树脂用量为 3.0 份时, 凝胶质量分数达到最大值, 动态硫化共混物中 EPDM 已充分交联, 继续增大 2402 树脂用量, 不能进一步提高共混物中 EPDM 的交联程度。

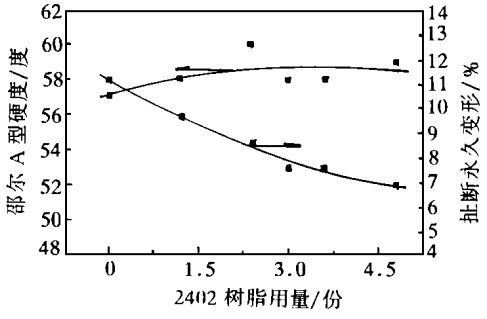
2402 树脂用量对共混物力学性能的影响见图 4。由于共混物中 FKM 的硫化条件相同,



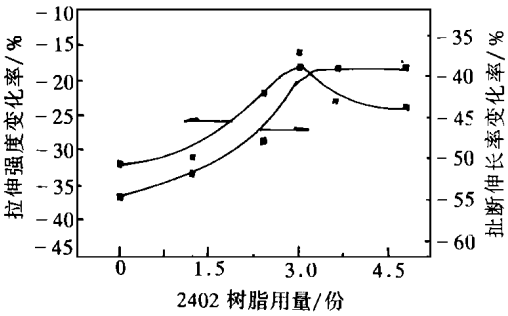
(a)拉伸强度和扯断伸长率



(b)撕裂强度和 100%定伸应力



(c)邵尔 A 型硬度和扯断永久变形



(d)拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率

图 **4**　**2402** 树脂用量对共混物性能的影响曲线

因此共混物的交联程度取决于 EPDM 的硫化状况。EPDM 得到充分硫化，则共混物的交联密度大，扯断永久变形小，拉伸强度、撕裂强度和100%定伸应力就大。从图 4 可以看出，动态硫化 EPDM/FKM 共混物的力学性能随 2402 树脂用量增大的变化趋势与前面的试验结果是一致的：2402 树脂用量从 0 份增加到 3.0 份，扯断永久变形显著降低，而拉伸强度、撕裂强度、100%定伸应力和扯断伸长率有所提高；2402 树脂用量超过 3.0 份时，过剩的 2402 树脂会影响 FKM 的硫化从而导致共混物拉伸强度、撕裂强度和100%定伸应力降低。175 ℃×48 h 老化后，共混物拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率依然符合以上规律。

2.4 动态硫化时间对共混物物理性能的影响

动态硫化时间对共混物物理性能的影响见表 3。

动态硫化时间主要影响 EPDM 的硫化程度。从表 3 可以看出，动态硫化时间短，EPDM 硫化不充分，共混物硬度、拉伸强度低，扯断伸长率和扯断永久变形大；动态硫化时间太长，EPDM 易过硫化，共混物拉伸强度和扯断伸长率均降低。总体来看，动态硫化时间对共混物各项性能的影响不明显。175 ℃×48 h 老化后，共混物的拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率均随动态硫化时间的延长而减小，这是因为动态硫化时间延长，一方面有利于 EPDM 的充分硫化，另一方面有利于 EPDM 的颗粒更均匀地分布于 FKM 连续相中。

表 3 动态硫化时间对共混物物理性能的影响

项 目	动态硫化时间/min				
	1	3	8	12	28
邵尔 A 型硬度/度	52	59	57	58	57
拉伸强度/MPa	6.60	6.52	7.49	8.37	5.93
扯断伸长率/%	388	313	324	327	281
100%定伸应力/MPa	2.49	2.16	3.81	1.80	1.87
扯断永久变形/%	15.1	8.8	8.3	7.6	5.1
175 ℃×48 h 老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+2	+1	0	+1
拉伸强度变化率/%	−42	−29	−28	−26	−10
扯断伸长率变化率/%	−49	−43	−42	−39	−33

注：基本配方为：EPDM 30；FKM 70；2402 树脂 3.0；氧化锌 0.6；氧化镁 10.5；Diak 3# 2.1。

3 结论

(1)用 2402 树脂硫化 EPDM，硫化速度适中，所得 EPDM/FKM 动态硫化共混物各项性能优异。

(2)共混物中 EPDM 的硫化剂 2402 树脂用量存在饱和点。2402 树脂用量超过 3.0 份时，EPDM 硫化程度及动态硫化共混物的力学性能不再变化。EPDM/FKM 共混物的拉伸强度与 2402 树脂用量有关。

(3)动态硫化时间对 EPDM/FKM 共混物各项性能影响不显著。

参考文献

1 张隐西. 共混聚合物交联的一些问题. 特种橡胶制品，1985(6)：51～66

2 吴祥龙. 并用橡胶的共硫化. 橡胶工业，1981，28(11)：1～7

3 Coran A Y. Blends of dissimilar rubber cure rate incompatibility. Rubber Chem. Technol.，1988，61(2)：281～292

2 陈根度. 氟橡胶与高聚物的并用. 特种橡胶制品，1986(3)：56～64

收稿日期 1999-04-22

Dynamic Vulcanization of EPDM/Fluoro Rubber Blend

Zhou Tongjie, Zhang Xiangfu and Zhang Yong
(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The influence of the curative type and level for EPDM, and the dynamic vulcanizing time cycle on the physical properties of EPDM/fluoro rubber(FKM) blend was investigated. The results showed that the tert-butylphenol formaldehyde resin (2402 resin) was the suitable curative for the blend; the curing state and physical properties of the dynamically vulcanized blend didn't change any more when the level of 2402 resin was beyond 3.0 phr; and the dynamic vulcanizing time cycle had no significant effect on the physical properties of the blend.

Keywords EPDM, fluoro rubber, blend, dynamic vulcanization, static vulcanization