

# 配方与工艺因素对 EPDM 模压发泡材料性能的影响

彭宗林, 王君, 张勇, 张隐西

(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

**摘要:** 研究了发泡剂 H 在 EPDM 模压发泡材料中的发泡特性、硫化特性以及两者之间的匹配关系对发泡效果的影响, 同时还考察了配方和工艺因素对发泡体性能的影响。结果表明, 为了获得较高的发泡率和良好的发泡质量, 应选择硫化诱导期与发泡剂完全分解时间相当的硫化体系; 一次硫化的硫化程度决定着胶料出模时的膨胀; 二次硫化的发泡材料收缩率较小; 高填充时粒径较大的填料对发泡效果的影响较小。

**关键词:** 发泡橡胶; EPDM; 发泡剂; 模压制品

中图分类号: T Q330. 38<sup>+</sup>7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)09-0525-05

EPDM 的发泡材料由于具有优异的耐天候性、低温柔软性等性能, 近年来在汽车工业、建筑业中被广泛用作密封和隔热材料。发泡橡胶的成型方法主要有模压发泡和自由发泡两种。模压发泡是指在模腔内装满发泡胶料, 通过加热、加压, 使之硫化发泡, 用这种方法制得的发泡橡胶还需进行二次硫化定型, 以减小收缩率, 故又称为二次发泡; 自由发泡是指在热空气、微波或盐浴中直接硫化发泡、自由膨胀, 多用于连续生产管材和型材。

本课题主要研究 EPDM 的模压发泡技术, 选用发泡剂 H (N, N'-二亚硝基五亚甲基四胺) 是因为它易分散、发气量大且价格低廉, 特别适用于模压膨胀法发泡<sup>[1]</sup>。发泡技术的核心乃发泡过程和硫化过程的相互匹配, 测试了发泡剂 H 在 EPDM 胶料中的分解特性, 选用不同的硫化体系并与实际的发泡效果相结合, 从而选出硫化过程与发泡过程相互匹配的硫化体系。此外还对 EPDM 模压发泡中的配方和工艺因素进行了探讨。

## 1 实验

### 1.1 原材料

EPDM, 牌号 MITSUI 4045, 日本三井化学工业株式会社产品; 发泡剂 H, 上海中利化工厂产品; 其它配合剂均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 试样制备

在开炼机上依次将发泡剂、促进剂、填料、软化剂和硫黄加入已包辊的 EPDM 胶料中进行混炼, 薄通 5 次后出片。采用模压法发泡, 热模上料, 在压延机上以 10 MPa 的压力加热进行一次硫化, 装胶量以刚好充满模腔的容积为准; 试样膨胀出模后放入与发泡试样形状相同的模腔内进行二次硫化定型, 24 h 后截取试样进行测试。

### 1.3 发泡剂分解特性的测试

测试装置由毛细管流变仪改装而成<sup>[2]</sup>, 它测试的是恒压(0.1 MPa)时等速升温或恒温条件下发泡胶料的体积变化。在本研究中该装置用于测试发泡剂 H 在 EPDM 胶料中的发气量和分解速度等特征。膨胀率是指胶料体积膨胀增大的比例。试样从混炼胶料上直接切取。

### 1.4 性能测试

(1) 密度: 按 GB 4496—84 测定。

(2) 邵尔 C 型硬度: 按 GB 4493—84 测定,

作者简介: 彭宗林(1970-) 男, 安徽舒城县人, 上海交通大学讲师, 硕士, 主要从事橡胶及橡塑并用发泡材料的开发与应用基础研究。

测试时带表皮。

(3)力学性能:按 GB/T 528—92 测定,从 6~8 mm 厚的试片上直接用冲刀裁取试样,带表皮测试。

(4)收缩率:经二段硫化后的试样放置 5 h 后,在其上面画边长为 10 cm 的正方形标记,测试其在常温下停放后的线性收缩率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 发泡剂的用量与发泡体性能

发泡剂是橡胶发泡的动力来源,它的用量直接关系到发泡率。试验表明,发泡剂 H 在 EPDM 胶料中的分解温度 ( $T_d$ ) 易调节,在含有氧化锌和硬脂酸的胶料中  $T_d$  已降至 135 °C 左右,低于 EPDM 通常的硫化温度。发泡剂 H 用量不同时胶料的发泡曲线和硫化曲线分别见图 1 和 2,发泡后制品的密度与硬度数据见图 3。

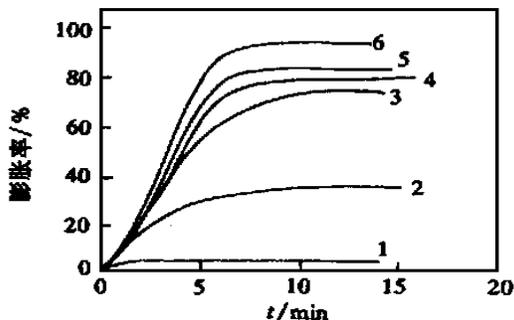


图 1 发泡剂 H 用量不同时胶料的发泡曲线 (150 °C)

1—0 份; 2—3 份; 3—6 份; 4—9 份;  
5—12 份; 6—15 份

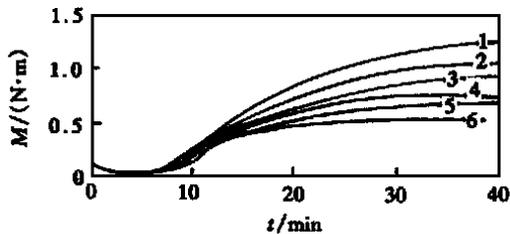


图 2 发泡剂 H 用量不同时胶料的硫化曲线 (150 °C)

注同图 1

由图 1 和 2 可见,随着发泡剂 H 用量的增大,胶料的膨胀率增大,硫化曲线的最大转矩减

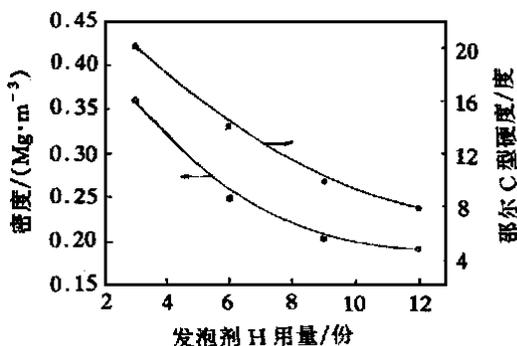


图 3 发泡剂 H 用量对 EPDM 发泡体性能的影响

小,硫化起点基本不变。说明发泡剂 H 对硫化过程的影响不大,最大转矩的减小主要是由于气体溶解在胶料中所起的增塑作用。气体量越大,增塑作用越大,这与塑料发泡过程中气体的增塑作用相似<sup>[3]</sup>。从图 3 可以看出,当发泡剂 H 的用量在 0~12 份之间时能有效地调节发泡体的密度和硬度,若再增大发泡剂 H 的用量,试样在弹出模腔时会出现鼓泡翘曲现象,实用意义不大。

### 2.2 硫化体系的确定

选定发泡剂之后,最重要的就是选择合适的硫化体系,以达到硫化过程与发泡过程的相互匹配。本试验选择了 4 种硫化起点不同的硫化体系,记录胶料的发泡曲线(见图 4)和硫化曲线(见图 5),结合发泡后泡体的性能(见表 1),以确定适宜的硫化体系。

从图 4 和 5 可以看出,强弱不同的硫化体系对发泡剂 H 的分解速度和发气量几乎无影响,这为研究采用不同的硫化体系进行发泡提供了方便。在实际的加工温度下,发泡剂的分

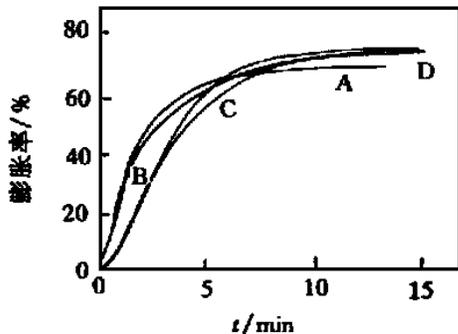


图 4 不同硫化体系下胶料的发泡曲线 (150 °C)

A—含超促进剂的硫黄硫化体系; B—常规硫黄硫化体系;

C—延迟性硫黄硫化体系; D—过氧化物硫化体系

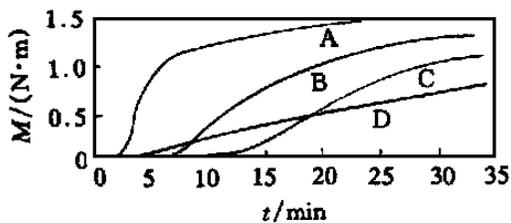


图5 不同硫化体系下胶料的硫化曲线(150 °C)  
注同图4

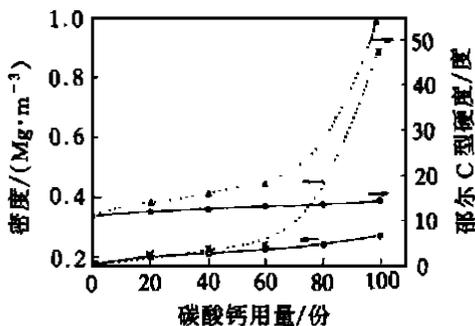


图6 碳酸钙种类和用量对发泡体性能的影响  
——重质碳酸钙; ·····轻质碳酸钙

表1 不同硫化体系下 EPDM 的发泡体性能

硫化体系	密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	邵尔C型硬度/度	备注
A	0.350	30	孔径较小, 表面光滑
B	0.280	25	孔径适中, 表面较平整
C	0.276	22	孔径适中, 表面不光滑
D	0.274	21	孔径较大, 表面不平整

注: 硫化温度为 150 °C, 一次硫化时间取硫化 50% 时的时间。

解无诱导期, 发泡明显快于硫化, 即在发泡剂分解接近完成后硫化才刚刚开始。结合实际的发泡效果可以看出, 过弱或过强的硫化体系都不利于得到高发泡率和外观优良的发泡材料。最佳的配合是选择硫化诱导期与发泡剂完全分解时间相当的硫化体系, 这一方面便于控制开模时的硫化程度, 另一方面有利于厚制品的均匀发泡。因此选用硫化体系 B, 其发泡过程与硫化过程能良好匹配, 发泡效果最好。

### 2.3 填料的类型与用量

EPDM 的生胶强度差, 故选用炭黑作补强剂, 并在此基础上试验了白色填料对发泡效果的影响。图 6 所示为碳酸钙种类和用量对发泡体性能的影响。由图 6 可见, 随着碳酸钙用量的增大, 发泡率减小, 密度增大, 硬度增大。其中轻质碳酸钙的影响明显大于重质碳酸钙, 当

其用量达到 60 份后, EPDM 难以发泡, 且还会出现严重的鼓泡现象。相对来说, 重质碳酸钙的影响较小, 其用量以 20~50 份为宜, 说明粒径较大的填料有利于 EPDM 的模压发泡。

### 2.4 工艺条件的选择

合理的配方设计必须配以合适的加工工艺, 当采用一次硫化发泡和二次硫化定型的加工工艺时, 主要的工艺条件在于硫化温度和硫化时间的确定。

#### 2.4.1 一次硫化条件

对不同温度下胶料的发泡曲线和硫化曲线的分析发现, 选用的硫化体系能在较宽的温度范围内与发泡相匹配。表 2 为不同硫化温度下发泡体的性能。从表 2 可见, 温度升高, 发泡体的密度减小, 超过 160 °C 后密度减小的趋势不明显; 温度较低时膨胀率小, 泡孔细小, 没有充分发挥发泡剂的作用。从综合性能来看, 硫化温度以 150~160 °C 为宜, 温度高虽然有利于提高发泡率, 但硫化加快, 制造厚制品时不利于控制硫化的均匀程度。

一次硫化时间关系到开模膨胀时胶料的硫化程度。表 3 为一次硫化时间对发泡体性能的

表2 硫化温度对发泡体性能的影响

硫化温度/°C	密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	邵尔C型硬度/度	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	备注
138	0.250	18	0.71	270	表面光滑
144	0.226	17	0.64	220	表面光滑
150	0.220	16	0.62	210	片平整
156	0.210	16	0.62	195	片平整
162	0.190	14	0.52	190	表皮皱缩
168	0.185	13	0.50	200	片翘曲, 有鼓泡

注: 一次硫化时间取对应温度下硫化了 50% 时的时间。

表3 一次硫化时间(150 °C)对发泡体性能的影响

一次硫化时间/min	密度/( $Mg \cdot m^{-3}$ )	邵尔C型硬度/度	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	备注
6	—	—	—	—	胶料尚未硫化
8	0.206	15	0.60	200	结皮不良
12	0.201	15	0.55	220	片平整
16	0.236	18	0.66	205	片平整
20	0.281	21	0.85	185	少许鼓泡现象
24	—	—	—	—	鼓泡较多
30	—	—	—	—	鼓泡严重,片翘曲

影响。随着开模时间的延长(即胶料的硫化程度增大),制品密度增大,这是因为随着硫化程度的加大,胶料的模量增大,在相同膨胀力的作用下,其膨胀率必然减小。综合发泡效果,一次硫化时间以12~16 min为宜,此时的硫化程度在50%左右。

#### 2.4.2 二次硫化条件

由于一次硫化发泡的泡体尚未完全硫化,且模压发泡是在橡胶已有一定硫化程度后开模膨胀的,泡壁受到拉伸作用,存在残余应力,导致泡体发生收缩,尺寸稳定性差,因此有必要进行二次硫化定型。图7为二段硫化时间对制品

收缩率的影响。可以看出,不进行二次硫化,制品收缩明显;经二次硫化后,尺寸稳定性明显提高,15~30 min的硫化时间足以使制品定型。

### 3 结论

(1)发泡剂H对EPDM硫磺硫化体系的硫化过程影响较小;不同的硫化体系对发泡剂H在EPDM胶料中的分解影响较小。

(2)为了达到硫化过程与发泡过程的相互匹配,应选择硫化诱导期与发泡剂完全分解时间相当的硫化体系。

(3)高填充时,轻质碳酸钙严重干扰发泡,而重质碳酸钙几乎不影响发泡。

(4)二次硫化加大硫化程度,明显减小制品的收缩率。

#### 参考文献:

- [1] Rowland D G. Practical chemical blowing agents for expanding rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(3): 463-475.
- [2] 彭宗林,张隐西. 橡胶介质中发泡剂分解特性测试方法的研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(5): 299-303.
- [3] 吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京:化学工业出版社, 1992: 89-110.

收稿日期: 2000-03-31

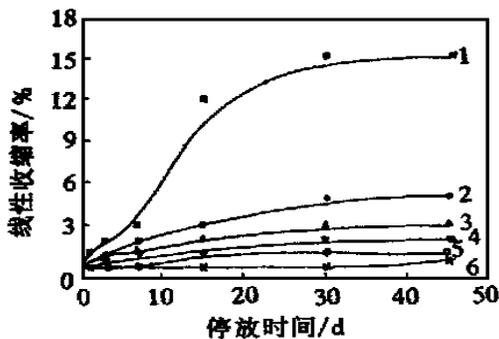


图7 制品线性收缩率与二次硫化时间的关系

1—0 min; 2—5 min; 3—10 min; 4—15 min;

5—20 min; 6—30 min

## Effect of formulation and processing technology on properties of moulded EPDM foam

PENG Zong-lin, WANG Jun, ZHANG Yong, ZHANG Yi-xi

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The blowing and vulcanizing characteristics of moulded EPDM foam with blowing agent H, and the effect of the formulation and processing technology on the foam properties were investigated.

ted. The results showed that the curing system with the induction period equivalent to the complete-decomposition time of blowing agent should have been chosen to obtain higher blowing capacity and better blowing quality; the mould release swell of foam depended on the curing state after first cure; the foam shrinkage was small on the post-cure; the filler with high loading level and large particle size had little effect on the blowing capacity.

**Keywords:** foam; EPDM; blowing agent; moulded article

## 国内外简讯 12 则

△青岛市自然科学第六届优秀论文评选揭晓, 由青岛市化学化工学会选送的《橡胶工业》1998 年第 45 卷第 12 期的论文“定向短纤维弹性体复合材料围油栏的研制”荣获自然科学技术论文二等奖。此次评审从 1317 篇论文中评选出一等奖论文 2 篇, 二等奖论文 31 篇, 三等奖论文 98 篇。

(青岛橡胶工业研究所 马培瑜供稿)

△国家石化局确定下半年工作重点: 抓好总量调控, 加快国企扭亏, 压缩过剩能力, 做好“十五”规划, 应对入世挑战。有关轮胎的工作重点是, 增加子午线轮胎, 压缩普通斜交轮胎的生产; 制止压价竞争, 促进产品价格回升; 进一步做好出口工作; 继续争取取消子午线轮胎产品消费税。

(摘自《中国化工报》)

△大陆公司在墨西哥圣路易斯波托西投资 2 650 万美元建立了几家非轮胎制品厂, 第一家空气弹簧厂预定于 3 月 1 日投产, 其它两家厂分别生产传动带和输送带。

RPN, 1999-12-13, P3

△美国北方安全产品工程师研制了一种在刺破时会发生声响警报的胶乳手套, 从而加强了对人体的防护, 避免了从事危险工作的危险。

RPN, 1999-12-13, P6

△由于原油价格上涨, 瑞翁公司宣布自 3 月 1 日起, 其通用 NBR 每磅价格上涨 4 美分。

RPN, 2000-01-31, P3

△联信公司 1999 年 12 月 1 日起与霍尼韦尔公司合并, 前联信公司下属的“联信高性能纤维公司”现更名为“霍尼韦尔高性能纤维公司”, 该公司在美国、法国、韩国和中国都有工厂, 向

各个市场供应高强度聚酯和其它人造纤维。

RPN, 2000-02-14, P3

△由于原料油价格上涨, 全球炭黑生产能力过剩和轮胎需求增长缓慢, 使得炭黑公司未来前景不十分明朗。利润率降低使得众多炭黑生产厂家不愿投资扩大生产能力。

RPN, 2000-02-14, P7

△由于 NR 生产大国泰国和马来西亚减产, 1999 年世界 NR 产量从 1998 年的 671 万 t 降至 664 万 t; 而 SR 产量从 999 万 t 增至 1 019 万 t, 增长 2%。

RW, 22 [ 4 ], 18 (2000)

△据国际橡胶研究小组统计, 尽管世界经济有所改善, 但 1999 年世界生胶消耗量仍低于预期水平, 从 1998 年的 1 647 万 t 增至 1999 年的 1 654 万 t, 仅增长 0.4%。

RW, 22 [ 4 ], 18 (2000)

△1999 年 NR 市场价格上涨 12%, 而涨价主要发生在 8 ~ 10 月, 此期间 NR 价格急剧上涨 50% 以上, 其中各品级 SMR 涨幅最大。

RW, 22 [ 4 ], 18 (2000)

△德国科隆避孕套公司和肯尼亚 Olago 公司合建一个投资 250 万美元的避孕套生产厂。该厂位于肯尼亚内罗毕, 受到德国开发银行资助, 年产能力为 1 亿只避孕套。产品除供肯尼亚国内需求外, 还将出口到坦桑尼亚和东非等邻国。

ERJ, 182 [ 4 ], 6 (2000)

△捷克 Svit 鞋业集团 1999 年销售额增长 20%, 达到 1.245 亿美元, 生产的 360 万双鞋有 270 万双出口。目前该公司正寻求制鞋合作伙伴。

ERJ, 182 [ 4 ], 16 (2000)