

# 助交联剂 PDM 和硫黄用量对 CM/EPDM 并用胶性能的影响

陈春花, 曹江勇, 张利军, 辛振祥\*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 试验研究在过氧化物硫化体系下助交联剂 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(PDM)和硫黄用量对氯化聚乙烯橡胶(CM)/EPDM 并用胶性能的影响。结果表明: 在硫化剂 DCP/助交联剂 PDM 硫化体系下, 当硫化剂 DCP 用量为 3 份、助交联剂 PDM 用量为 1.5~2 份时, CM/EPDM 并用胶的综合性能较好; 在硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下, 当硫化剂 DCP 用量为 3~4 份、硫黄用量为 0.3~0.4 份时, CM/EPDM 并用胶的综合性能较好。

**关键词:** 氯化聚乙烯橡胶; EPDM; 助交联剂; 硫黄; 过氧化物硫化体系

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>5; TQ333.92; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)01-0021-05

氯化聚乙烯橡胶(CM)在耐油、耐臭氧、耐热老化、耐腐蚀、耐燃和耐候等方面性能优异且价格便宜。EPDM 最突出的优点是具有高度的化学稳定性、优异的电绝缘性和耐过热水性能, 但其粘合性、耐磨性和阻燃性不好, 且不耐非极性油和溶剂。EPDM 与 CM 并用后, 改善了胶料的挤出和粘合等加工性能, 提高了硫化胶的拉伸强度和耐磨性能, 同时也可以得到良好的阻燃和耐油性能, 并用胶保持了它们共有的特性, 仍具有较佳的耐臭氧和耐热老化等特性。采用氯质量分数为 0.35 的 CM 与 EPDM 并用, 可以制备具有阻燃性和电绝缘性的胶料, 并取得了较好的试验结果<sup>[1]</sup>。在 CM/EPDM 并用胶中采用增塑剂少酯型丙烯酸酯, 可以明显改善并用胶的耐拉伸疲劳性<sup>[2]</sup>。CM/EPDM 并用胶(并用比为 30/70)在密炼机中于 150 ℃下混炼的胶料, 可用来制造水具、防水卷材和橡胶跑道。CM/EPDM 并用胶制作的空调器 YZW 型电线电缆线芯, 其外观光滑致密、挺性好、不变形、颜色不迁移、铜线不镀锡、物理性能优良、耐候性好、使用寿命长, 可用于各种条件下使用的空调器, 且生产效率高, 具有良好的经济效益<sup>[3]</sup>。采用 CM/EPDM 并用胶, 通

过硫化剂 DCP 和助交联剂 TAC 硫化后, 可以得到耐 150 ℃老化的胶料, 且价格便宜<sup>[4]</sup>。

本工作研究在过氧化物硫化体系下助交联剂 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(PDM)和硫黄用量对 CM/EPDM 并用胶性能的影响, 以分别找出它们的最佳用量。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

CM, 牌号 135B, 青岛海晶化工集团有限公司产品; EPDM, 牌号 4640, 美国陶氏化学公司产品; 炭黑 N330 和 N550, 青岛德固赛化学有限公司产品; 硫黄、氧化镁和氧化锌(牌号 ZnO-80), 亚特曼化工有限公司产品; 硫化剂 DCP 和助交联剂 PDM, 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

### 1.2 基本配方

CM 30, EPDM 70, 炭黑 N330 30, 炭黑 N550 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 氧化镁 3, 二盐基亚磷酸铅 1, 防老剂 RD 1, 石蜡油 8, KATA(EPDM 专用增粘剂) 2, 硫化剂 DCP、助交联剂 PDM 或硫黄 变量。

### 1.3 主要设备与仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XSM-1/20~80 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; HS1007-RT-

**作者简介:** 陈春花(1983—), 女, 山东菏泽人, 硕士, 现在青岛科技大学工作, 主要从事油田橡胶定子以及胶管等橡胶制品的研究开发。

\* 通信联系人

MO 型自动硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪、AI-7000S 型电子拉力机和 GT-7017-M 型老化箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

先将 CM 与 EPDM 按基本配方在温度为 70 °C、转子转速为 40 r·min<sup>-1</sup>、容积为 1 L 的密炼机中制备混炼胶,然后在开炼机上加入硫化剂,薄通 6 次,下片。采用无转子硫化仪测定胶料在 165 °C 下的硫化特性。试样在电热式液压平板硫化机上硫化,硫化条件为:165 °C/10 MPa × 1.2 $t_{90}$ 。

#### 1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶性能的影响

#### 2.1.1 硫化特性

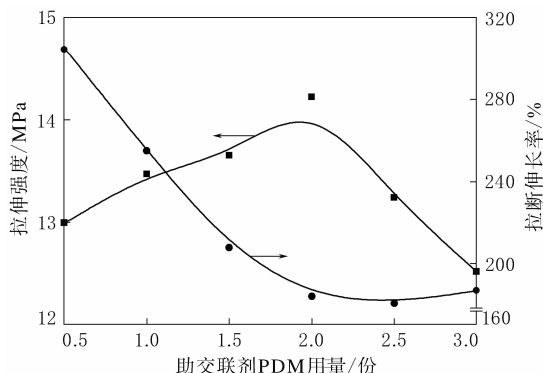
助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着助交联剂 PDM 用量的增大,CM/EPDM 并用胶的  $M_H$  和硫化程度 ( $M_H - M_L$ ) 逐渐增大, $t_{90}$  总体缩短,硫化速度 ( $V_c$ ) 略呈增大趋势。这是由于 PDM 具有双官能团,在自由基存在下具有较高的活性。当 PDM 在橡胶中的浓度超过溶解度时,便在胶料中形成 PDM 微区,大分子自由基与 PDM 反应后进一步在 PDM 微区发生自由基链转移反应,形成 PDM 悬挂物。一旦所有的 PDM 都形成悬挂物,PDM

上另一双键则可以进一步与 CM 或 EPDM 发生交联,形成共交联键,可以提高胶料的交联密度<sup>[5]</sup>,因此并用胶的  $M_H$  和  $M_H - M_L$  增大。

#### 2.1.2 物理性能

助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图 1 所示。



注同表 1。

图 1 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

从图 1 可以看出,随着助交联剂 PDM 用量的增大,CM/EPDM 并用胶的拉伸强度先增大后减小,当 PDM 用量为 1.5~2.2 份时,拉伸强度稍高;并用胶的拉断伸长率呈减小趋势,当 PDM 用量大于 2 份时,拉断伸长率的减小趋势不明显。适当地加入 PDM 可以提高单用过氧化物硫化胶料的拉伸强度。这是因为在硫化过程中,PDM 的双键打开,形成自由基,可以与 CM 发生共交联反应,增大了交联键数目,进一步完善了胶料的交联网络结构,使并用胶的拉伸强度有所提高;而拉断伸长率下降是由于胶料交联密度增大,限制了橡胶分子变形所致。

助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶 100% 定伸应力和撕裂强度的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着助交联剂 PDM 用量的增大,CM/EPDM 并用胶的 100% 定伸应力总体呈增大趋势,这是由于 PDM 的加入,使胶料的交联密度增大;并用胶的撕裂强度先增大后减小,当 PDM 用量为 0.5~1 份时撕裂强度较大,这可能是由于 PDM 两端的双键可以分别形成两个活性交联点,在小范围内可以增加两相之间的共硫化,增进两相之间的硫化相容性。

表 1 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶硫化特性的影响

| 项 目                      | 助交联剂 PDM 用量/份 |       |       |       |       |       |
|--------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0.5           | 1     | 1.5   | 2     | 2.5   | 3     |
| $M_L$ /(dN·m)            | 3.81          | 3.89  | 3.94  | 3.50  | 3.63  | 3.86  |
| $M_H$ /(dN·m)            | 27.71         | 33.99 | 35.31 | 35.79 | 36.14 | 38.44 |
| $M_H - M_L$ /(dN·m)      | 23.90         | 30.10 | 31.37 | 32.29 | 32.51 | 34.58 |
| $t_{10}$ /min            | 0.75          | 0.72  | 0.72  | 0.72  | 0.73  | 0.75  |
| $t_{90}$ /min            | 20.07         | 19.52 | 19.40 | 18.53 | 18.27 | 18.40 |
| $V_c$ /min <sup>-1</sup> | 0.05          | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |

注:硫化剂 DCP 用量为 3 份。

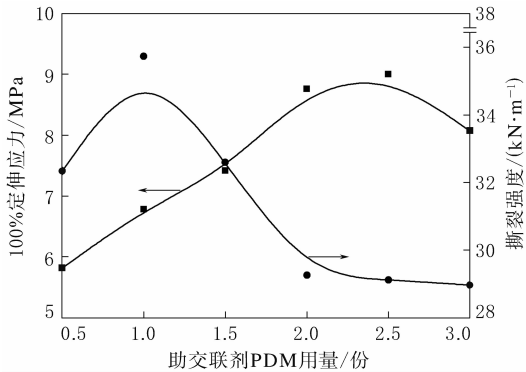
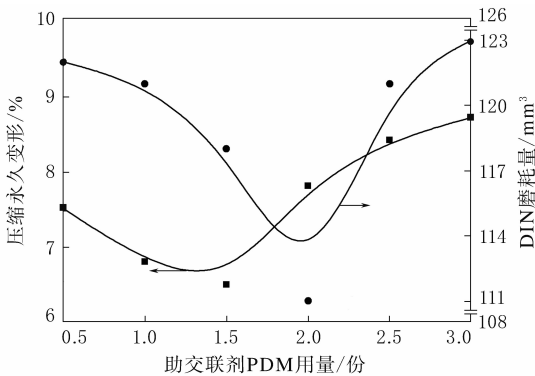


图 2 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶 100%定伸应力和撕裂强度的影响

助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶压缩永久变形和 DIN 磨耗量的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着助交联剂 PDM 用量的增大,CM/EPDM 并用胶的压缩永久变形先减小后增大,当 PDM 用量为 1~1.5 份时,并用胶的压缩永久变形较小;当 PDM 用量超过 2 份时,并用胶的压缩永久变形变化明显。而并用胶的 DIN 磨耗量则随着助交联剂 PDM 用量的增大先减小后增大,当 PDM 用量为 2 份时,并用胶的 DIN 磨耗量最小。



压缩永久变形试验条件为:23℃×72 h,压缩率 25%。  
硫化剂 DCP 用量为 3 份。

图 3 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶 压缩永久变形和 DIN 磨耗量的影响

助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶耐热空气老化性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,老化后 CM/EPDM 并用胶的硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。随着助交联剂 PDM 用量的增大,老化后并用胶的硬度变化不很明显,拉伸强度变化总体呈增大趋

表 2 助交联剂 PDM 用量对 CM/EPDM 并用胶 耐热空气老化性能的影响

| 项 目          | 助交联剂 PDM 用量/份 |     |     |     |     |     |
|--------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|              | 0.5           | 1   | 1.5 | 2   | 2.5 | 3   |
| 邵尔 A 型硬度变化/度 | +5            | +4  | +4  | +6  | +4  | +4  |
| 拉伸强度变化率/%    | +0            | +1  | +3  | +3  | +2  | +5  |
| 拉断伸长率变化率/%   | -9            | -15 | -15 | -17 | -16 | -23 |

注:老化条件为 120℃×72 h。硫化剂 DCP 用量为 3 份。

势,拉断伸长率变化总体呈减小趋势。

### 2.2 硫黄用量对 CM/EPDM 并用胶性能的影响

利用简化的二变量二次回归设计,采用三水平考察硫化剂 DCP( $X_1$ )和硫黄( $X_2$ )两因素对 CM/EPDM 并用胶性能的影响,其它配合剂为固定值。配合剂的实际用量与水平的关系为:配合剂实际用量=0 水平用量+水平×间距。

主要配合剂用量(份)及范围为:2≤硫化剂 DCP≤4;0.3≤硫黄≤0.5。

利用 RCAD 设计的试验配方如表 3 所示。

表 3 试验配方

| 项 目     | 配方编号 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         | 1    | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 硫化剂 DCP | 2    | 2   | 2   | 3   | 3   | 3   | 4   | 4   | 4   |
| 硫黄      | 0.3  | 0.4 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |

#### 2.2.1 硫化特性

在硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的  $M_H-M_L$ ,  $t_{10}$  和  $t_{90}$  等高线分别如图 4~6 所示。从图 4 可以看出,随着硫黄用量的增大,CM/EPDM 并用胶的  $M_H-M_L$  呈增大趋势,即胶料的交联程度提高。这是由于在橡胶混炼过程中,硫化剂 DCP 遇高温会融化为液体,对胶料有

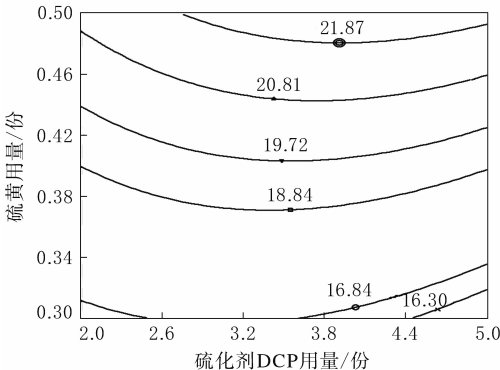


图 4 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的  $M_H-M_L$  (dN·m) 等高线

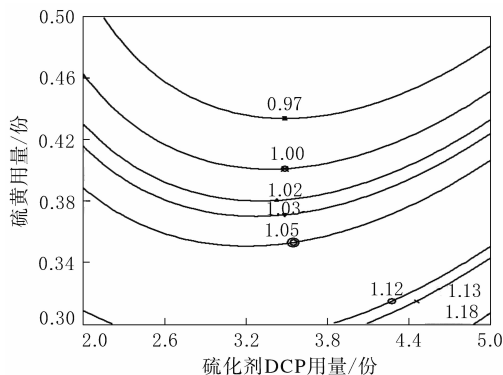


图5 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的  $t_{10}$  (min) 等高线

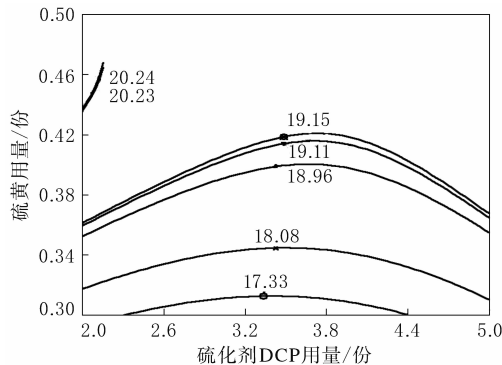


图7 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的拉伸强度 (MPa) 等高线

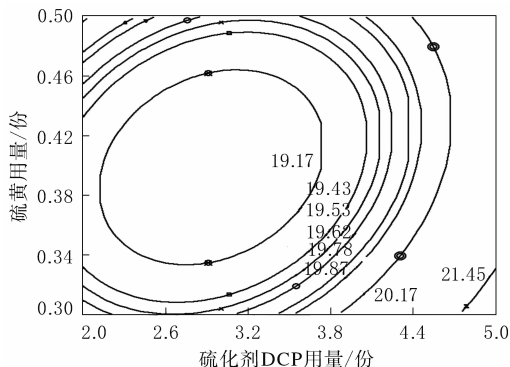


图6 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的  $t_{90}$  (min) 等高线

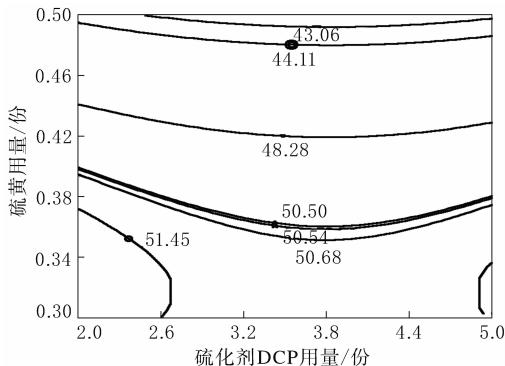


图8 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的撕裂强度 ( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 等高线

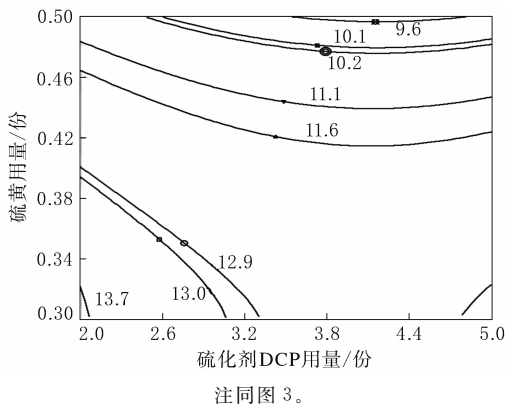


图9 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的压缩永久变形 (%) 等高线

一定的塑化作用,使  $M_L$  值减小;同时胶料的  $M_H - M_L$  还受交联键类型和交联密度的影响。

从图5可以看出,随着硫黄用量的增大,CM/EPDM 并用胶的  $t_{10}$  逐渐减小。

从图6可以看出,随着硫化剂 DCP 和硫黄用量的增大,CM/EPDM 并用胶的  $t_{90}$  先减小后增大。这是由于在实际的硫化反应过程中存在着歧化反应,阻碍大分子的交联,且自由基浓度高,歧化反应速率增大,因此并用胶的  $t_{90}$  先减小后增大。

### 2.2.2 物理性能

在硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形等高线分别如图7~9所示。

从图7可以看出,随着硫黄用量的增大,CM/EPDM 并用胶的拉伸强度呈增大趋势,硫化剂 DCP 用量对并用胶拉伸强度的影响不大。当硫化剂 DCP 用量为 3.2~3.8 份、硫黄用量为

0.3~0.4 份时,并用胶的拉伸强度较大,说明适度的交联可使交联网络结构完善,分子链交联网络受力均匀,因此并用胶的拉伸强度增大;交联程度过大时,交联点间的相对分子质量减小,不利于链段的热运动和应力传递。此外,交联结构的完善程度遭到破坏,造成应力集中,从而使拉伸强度下降。

从图8可以看出,随着硫黄用量的增大,

CM/EPDM 并用胶的撕裂强度呈减小趋势;随着硫化剂 DCP 用量的增大,并用胶的撕裂强度先减小后增大。当硫化剂 DCP 用量为 3.2~4.4 份、硫黄用量为 0.3~0.42 份时,并用胶的撕裂强度较大。分析认为,撕裂强度与交联密度有关,随着交联密度的增大,撕裂强度先增大后减小,完善的交联网络可以延缓撕裂裂纹的发展;当交联密度过大时,交联网络的完善程度遭到破坏,再受到外力作用时,裂纹容易沿着缺陷发展,使并用胶的撕裂强度下降。

从图 9 可以看出,随着硫化剂 DCP 和硫黄用量的增大,CM/EPDM 并用胶的压缩永久变形呈减小趋势。压缩永久变形反映胶料的弹性和耐蠕变能力,硫化剂 DCP 和硫黄用量增大,胶料的交联密度提高,耐蠕变能力增大,因此并用胶的压缩永久变形较低。

在硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的耐热空气老化性能如表 4 所示。从表 4 可以看出,老化后 CM/EPDM 并用胶的硬度和拉伸强度增大,并且当硫化剂 DCP 用量一定时,并用胶的硬度变化不明显,拉伸强度变化率随着硫黄用量的增大而呈增大趋势;当硫黄用量为 0.5 份时,硫化剂 DCP 用量对并用胶的拉伸强度变化率影响较大。

3 结论

(1)在硫化剂DCP/助交联剂PDM硫化体系

表 4 硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下 CM/EPDM 并用胶的耐热空气老化性能

| 项 目      | 配方编号 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          | 1    | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 邵尔 A 型硬度 |      |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 变化/度     | +3   | +3  | +2  | +2  | +3  | +3  | +2  | +3  | +4  |
| 拉伸强度变化   |      |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 率/%      | +4   | +5  | +10 | +3  | +4  | +6  | +3  | +5  | +10 |
| 拉断伸长率变化  |      |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 率/%      | -16  | -11 | -14 | -13 | -13 | -12 | -10 | -15 | -9  |

注:同表 2。

下,当硫化剂 DCP 用量为 3 份、助交联剂 PDM 用量为 1.5~2 份时,CM/EPDM 并用胶的综合性能较好。

(2)在硫化剂 DCP/硫黄硫化体系下,当硫化剂 DCP 用量为 3~4 份、硫黄用量为 0.3~0.4 份时,CM/EPDM 并用胶的综合性能较好。

参考文献:

[1] 刘方,张军. EPDM/CPE 并用胶料的阻燃性与电绝缘性研究[J]. 特种橡胶制品,2000,21(4):16.  
[2] 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术[M]. 北京:化学工业出版社,1996:169,171,313.  
[3] 彭立新,王金银. 氯化聚乙烯/EPDM 空调器电线电缆线芯的研制[J]. 橡胶工业,2001,48(8):481-483.  
[4] 蔡树铭,何秀武. 耐 150 ℃热空气胶料的配方试验[J]. 科技资讯,2003,19(16):27.  
[5] 罗东山. N,N'-间苯撑双马来酰亚胺对 EPDM 交联网络结构的影响[J]. 合成橡胶工业,1997,20(5):350-352.

收稿日期:2010-07-16

Influence of Addition Levels of Secondary Curing Agent PDM and Sulfur on Properties of CM/EPDM Blends

CHEN Chun-hua ,CAO Jiang-yong ,ZHANG Li-jun ,XIN Zhen-xiang

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

**Abstract:** The influence of addition levels of secondary curing agent PDM and sulfur for peroxide curing system on the properties of CM/EPDM blends was experimentally investigated. The results showed that,by using DCP/PDM curing system,the comprehensive properties of CM/EPDM blend were better when 3 phr DCP and 1.5~2 phr PDM were respectively used;by using DCP/sulfur cuing system,the comprehensive properties of CM/EPDM blend were better when 3~4 phr DCP and 0.3~0.4 phr sulfur were respectively used.

**Keywords:** CM;EPDM;secondary curing agent;sulfur;peroxide curing system