

促进剂对三元乙丙橡胶海绵性能的影响

刘晓博, 毕文军, 明长城, 王 重*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:研究促进剂品种和用量对三元乙丙橡胶(EPDM)海绵性能的影响。结果表明:在一定的发泡体系下,硫化速率对 EPDM 海绵的结构和性能影响很大;采用发泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系,当硫化体系及用量为硫黄 1.2,促进剂 TMTD 1,促进剂 M 0.8,促进剂 PZ 1.2,促进剂 BZ 1.5 时,所得 EPDM 海绵呈微孔结构,泡孔分布均匀,综合性能良好。

关键词:三元乙丙橡胶;海绵;促进剂;交联密度;物理性能;压缩永久变形

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)08-0473-05

橡胶海绵由于其多孔特性,广泛用于缓冲、隔音、保温等领域^[1-2]。国内外已对橡胶海绵的制备进行了大量研究^[3-4]。采用三元乙丙橡胶(EPDM)制备的橡胶海绵具有良好的耐天候性和低温柔软性等优点,可以作为隔音密封材料而应用于汽车、建筑等行业^[5-7]。但传统的橡胶海绵在特殊使用场合下缺点较明显^[8]。

本工作以 EPDM 为基体,以发泡剂 AC、OB-SH 和尿素作为发泡体系,将 3A 分子筛引入橡胶海绵中作为填充补强剂^[9],旨在将 EPDM 优异的耐老化性和橡胶海绵的缓冲、隔音、保温等优点结合在一起,制备一种具有吸湿性的橡胶海绵,同时研究不同品种和用量的促进剂对 EPDM 海绵内部结构和性能的影响以及橡胶海绵结构与性能之间的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, Royalene 525 型, 乙烯质量分数为 0.55, 门尼粘度[ML(1+4)125℃]为 55, 亚乙基降冰片烯(ENB)质量分数为 0.08, 美国尤尼罗伊尔公司产品;发泡剂 AC, 日本东京化工有限公司产品;发泡剂 OBSH, Rhenogran OBSH-75 型, OBSH 质量分数为 0.75, 德国莱茵化学有限公司

产品;尿素, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂产品;3A 分子筛, 沈阳市东陵翔铭分子筛厂产品;炭黑 N550, 青岛凯博特橡塑助剂有限公司产品;二甲基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 PZ), 浙江超微细化工有限公司产品;二丁基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 BZ), 浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品;四硫化双五亚甲基秋兰姆(促进剂 DPTT), 石家庄金和纳米化工有限公司产品;二乙基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 EZ), 宜兴市鸿远精细化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方									份
促进剂 品种	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
PZ	1.2	1	1	1	1.2	1.2	1	1	1
BZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5
DPTT	0	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5
EZ	0	0	1	1.5	0	0	0	1	1.5

注:配方其余组分及用量为 EPDM 100, 炭黑 N550 20, 氧化锌 5, 氧化钙 5, 硬脂酸 3, 偶联剂 Si69 2, 石蜡油 65, 3A 分子筛 115, 硫黄 1.2, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 M 0.8。1[#]~4[#]配方中加入 6 份发泡剂 OBSH;5[#]~9[#]配方中加入 1 份发泡剂 AC、5 份发泡剂 OBSH 和 0.2 份尿素。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机和 XLB-DQ 400×400×2E 型平板硫化机, 青岛环球机械股份有限公司产品;RG L-30A 型微机控制电子万能试验

作者简介:刘晓博(1986—),男,辽宁鞍山人,沈阳化工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的加工成型与改性研究。

* 通信联系人

机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;XHS 型邵尔橡胶硬度计,营口市材料试验机厂产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-7049 型压缩永久变形测试器,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HITACHI S-3400 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

先将 EPDM 在开炼机上薄通 5 次,然后依次加入硬脂酸、氧化锌、发泡剂、氧化钙,混炼均匀后依次加入炭黑、填料,进一步混炼均匀后加入增塑剂,混合均匀后加入促进剂,最后加入硫化剂。待胶料混合均匀后,打三角包 5 次左右,调整辊距至 2~3 mm,出片。停放 24 h 后采用无转子硫化仪在 200 ℃下测定 t_{90} ,再在 50 t 平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 200 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 交联密度

采用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度,溶剂选用环己烷。使用 Flory-Rehner 方程计算交

联密度^[10-11]。交联密度(ρ_c)计算公式如下:

$$\rho_c = -\frac{1}{2V} \left[\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2}} \right]$$

式中 V ——溶剂摩尔体积;
 V_r ——橡胶溶胀态体积分数;
 χ ——聚合物-溶剂相互作用参数,本试验为 0.321。

1.5.2 物理性能

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

1.5.3 SEM 分析

将试样在液氮中进行淬断,将淬断试样断面向上置于导电胶板上,在真空状态下喷金,然后采用 SEM 进行观察,放大倍数为 40 和 100。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

促进剂品种和用量对 EPDM 海绵硫化特性的影响如表 2 所示。

表 2 促进剂品种和用量对 EPDM 海绵硫化特性(200 ℃)的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
$M_L/(N \cdot m)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$M_H/(N \cdot m)$	4	5	5	5	1	1	4	2	1
t_{10}/min	0.80	0.67	0.62	0.60	0.65	0.50	0.67	0.56	0.55
t_{30}/min	1.25	0.98	0.92	0.88	0.83	0.78	1.67	0.95	1.02
t_{50}/min	2.13	1.45	1.43	1.30	1.37	1.13	1.92	1.38	1.08
t_{90}/min	8.78	6.83	8.23	6.25	4.23	4.03	4.13	3.83	3.92

从表 2 可以看出,在相同的发泡体系下,在 1[#] 和 6[#] 配方中加入促进剂 DPTT 和 EZ,可以提高胶料的硫化效率。对比 2[#]~4[#] 配方胶料的 t_{90} 可知,4[#] 配方胶料的硫化效率最高;对比 7[#]~9[#] 配方胶料的 t_{90} 可知,8[#] 配方胶料的硫化效率最高。添加氨基甲酸锌类促进剂,如 PZ,BZ 和 EZ,对胶料硫化速率的影响因发泡体系不同而各异。这可能是由于不同氨基甲酸锌类促进剂在同一体系中产生相互抑制作用。对比 1[#] 和 2[#] 配方胶料的 t_{90} 可知,加入促进剂 DPTT 可以明显提高胶料的硫化速度;对比 7[#] 和 8[#] 配方胶料的 t_{90} 可知,加入促进剂 EZ 可使胶料的硫化速度略有提高。9[#] 配方胶料的 t_{90} 比 8[#] 配方胶料略有延长,说明促

进剂 EZ 用量过大有可能降低硫化效率。试验表明,单纯增大促进剂用量不是获得具有微孔结构橡胶海绵的首选方法,只有当硫化速率与发泡速率相匹配时,橡胶海绵才能具有较好的微孔结构。

2.2 交联密度

促进剂品种和用量对 EPDM 海绵交联密度的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,促进剂品种和用量对 EPDM 海绵交联密度的影响较大。1[#] 配方胶料的交联密度小于 2[#] 配方胶料。这可能是由于发泡剂 OBSH 在 200 ℃下分解速度较快,1[#] 配方胶料的 t_{90} 比 2[#] 配方胶料有所延长,2[#] 配方胶料的较快交联速率能形成较高的交联密度。在发泡剂

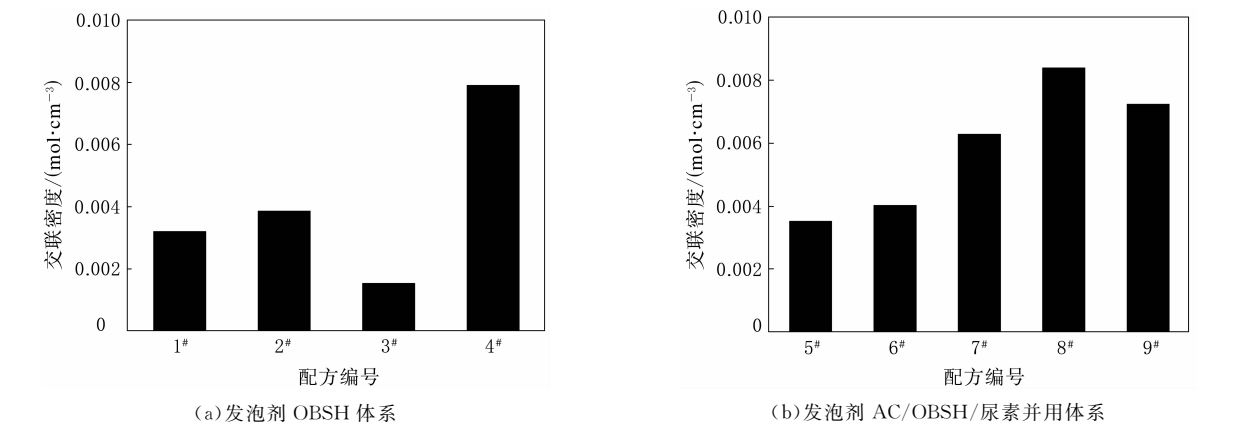


图 1 促进剂品种和用量对 EPDM 海绵交联密度的影响

OBSH 体系下,4[#] 配方胶料的 t_{90} 最短,交联密度最大。在发泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系下,8[#] 配方胶料的 t_{90} 最短,交联密度最大。可见胶料的 t_{90} 与交联密度之间存在着非线性负相关关系。在不同的发泡体系下,相同的促进剂体系产生的效

果不完全一致。发泡剂的分解速率与混炼胶的交联速率之间的匹配在交联过程中起着决定性作用。

2.3 物理性能

促进剂品种和用量对 EPDM 海绵物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 促进剂品种和用量对 EPDM 海绵物理性能的影响

项 目	配方编号								
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #	8 #	9 #
密度/(Mg · m ⁻³)	0.47	0.51	0.50	0.49	0.53	0.54	0.44	0.48	0.57
邵尔 A 型硬度/度	30	28	25	28	24	32	28	26	24
100%定伸应力/MPa	0.97	0.95	0.67	0.94	0.85	0.74	0.52	0.59	0.62
拉伸强度/MPa	1.81	1.95	1.38	1.96	1.34	1.16	1.11	1.25	1.14
拉断伸长率/%	215	283	249	256	237	115	210	279	254
压缩永久变形 ¹⁾ /%	12	11	11	13	11	8	10	13	15

注:1)70 ℃×72 h,压缩率为 50%。

从表 3 可以看出,EPDM 海绵的拉伸强度与 t_{90} 有相对应关系。 t_{90} 长的胶料拉伸强度较低,如 3[#] 配方胶料的拉伸强度低于 2[#] 和 4[#] 配方胶料,同时 2[#] 和 4[#] 配方胶料的拉伸强度相接近。这可能是由于硫化时间长,容易在橡胶海绵内部形成大孔,从而降低拉伸强度。

从表 3 还可以看出,在促进剂体系相同的条件下,使用发泡剂 OBSH 的橡胶海绵的各项物理性能总体优于使用发泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系的橡胶海绵。这是因为使用发泡剂 OBSH 时主要是在橡胶海绵中产生微小闭孔结构,这种结构可以使橡胶形成连续相结构,同时微孔结构可以起到对外力进行应力分散的作用。

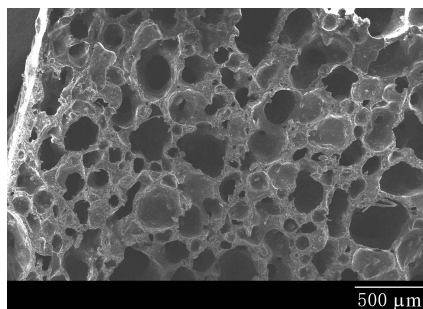
综合分析可知,橡胶海绵的拉伸强度和拉断伸长率与密度之间没有呈线性关系。这可能是由

于橡胶海绵本身具有泡孔,在拉伸试样制备时个别试样会产生大孔,成为应力缺陷。同时,微孔结构可以在不同的应力范围内起到分散应力的作用,而单一的泡孔结构只在相对较小的应力范围内具有较高的强度。对比各组配方可知,6[#] 配方胶料的压缩永久变形较小,综合物理性能较好。

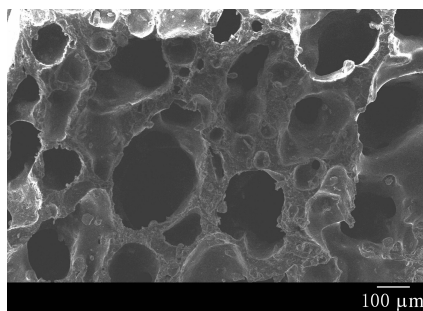
EPDM 海绵中交联速率和发泡剂分解速率的匹配对橡胶海绵的综合物理性能影响较大,二者匹配良好,则发泡制品的物理性能优良。分析认为,复合硫化体系的 EPDM 胶料中不仅有 C—C 交联键,还存在 C—S—C 交联键,当受到机械拉伸时,硫键的应力重排特性是均匀分散应力,从而使胶料具有较高的拉伸强度。橡胶海绵的交联密度大,单位体积内交联点多,则拉伸强度大。橡胶海绵密度小,单位体积含胶率低,缺陷多,则物理性能较差。

2.4 SEM 分析

本试验所得 EPDM 海绵试样中,6[#] 配方试样的综合物理性能较好,同时宏观形态结构较好,在放大镜下观察泡孔呈针孔状,分布均匀,因此选择 6[#] 配方试样进行 SEM 分析。SEM 照片如图 2 所示。



(a)放大 40 倍



(b)放大 100 倍

图 2 6[#] 配方试样的 SEM 照片

从图 2 可以看出,白色部分为泡孔壁,黑色部分为“空洞”,泡孔壁互相连接成网状,白色到黑色过渡部分为泡孔壁的“球面”部分。SEM 分析结果显示,该配方试样的孔径约为 150 μm ,泡孔为圆形,数量小,泡孔壁厚且小孔多。这可能是由于发泡剂 OBSH 产生的气体量不足,发泡剂 AC 含量小,导致发泡剂分解产生的气体不足以在橡胶基体中形成过饱和状态,而且形成的泡核不能充分生长,因此产生少量微孔结构。由于该配方中含有 1 份发泡剂 AC,导致泡孔形状不规则,泡孔壁薄,并且泡孔壁上有小孔出现,形成了少量的开孔结构。

3 结论

(1)采用发泡剂 OBSH 的海绵的 t_{90} 比采用发

泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系的橡胶海绵有所延长。只有当硫化速率与发泡速率相匹配时,EPDM 海绵才能具有较好的微孔结构。

(2)促进剂品种和用量对 EPDM 海绵的交联密度影响较大。在发泡剂 OBSH 体系下,4[#] 配方胶料的交联密度最大;在发泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系下,8[#] 配方胶料的交联密度最大。

(3)在配方其他组分不变的情况下,采用发泡剂 AC/OBSH/尿素并用体系,当硫化体系及用量为硫黄 1.2,促进剂 TMTD 1,促进剂 M 0.8,促进剂 PZ 1.2,促进剂 BZ 1.5 时,所得 EPDM 海绵的孔径约为 150 μm ,泡孔分布均匀,综合性能良好。

参考文献:

- [1] 王作龄. 海绵橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2000, 27(2): 22-30.
- [2] Hilyard N C, Cunningham A. Low Density Cellular Plastics, Physical Basis of Behavior[M]. London: Chapman and Hall, 1994: 104.
- [3] 彭宗林, 王君, 张祥福, 等. EPDM 胶料中发泡剂 H 的分解特性研究[J]. 橡胶工业, 2000, 47(8): 456-459.
- [4] 李强, 李庄, 沙磊. 三元乙丙海绵橡胶垫热老化寿命之研究[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(5): 37-39.
- [5] Sombatsompop N, Lertkamolsin P. Effect of Chemical Blowing Agents on Swelling Properties of Expanded Elastomers [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2000, 32(4): 311-328.
- [6] Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solids, Structure, and Properties[M]. New York: Pergamon Press, 1988: 255.
- [7] Sun H, Mark J E. Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Some Microcellular Polysulfone Foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7): 1692-1701.
- [8] 廖昌荣. 微孔橡胶中空玻璃间隔条[P]. 中国: CN 101092867A, 2007-12-16.
- [9] Ma S Q, Sun D F, Yuan D Q, et al. Preparation and Gas Adsorption Studies of Three Mesh-adjustable Molecular Sieves with a Common Structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(18): 6445-6451.
- [10] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. I. Rubberlike Elasticity[J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521.
- [11] Jiang A, Hamed G R. Crosslinking of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) by Buckminsterfullerene [J]. Polymer Bulletin, 1997, 38(5): 545-549.

Influence of Accelerators on Properties of EPDM Sponge

LIU Xiao-bo, BI Wen-jun, MING Chang-cheng, WANG Zhong

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The effects of the type and addition level of accelerators on the performances of EPDM sponge were investigated. The results showed that, under certain blowing system, the curing rate had significant influence on the structure and properties of EPDM sponge. It was found that, by using the AC/OBSH/urea blowing system, and the curing system composed of 1.2 phr sulfur, 1 phr accelerator TMTD, 0.8 phr accelerator M, 1.2 phr accelerator PZ, and 1.5 phr accelerator BZ, the EPDM sponge possessed a well-distributed cellular structure and had good performance.

Key words: EPDM; sponge; accelerator; crosslink density; physical property; compression set

20 号标准天然橡胶现货挂牌交易 填补行业空白

中图分类号: TQ332 文献标志码: D

2013 年 7 月 8 日, 橡胶行业翘首企盼多年的天然橡胶 20 号标准胶正式在渤海商品交易所挂牌交易, 填补了行业空白。

7 月 8 日上午, 渤海商品交易所-橡胶谷天然橡胶现货交易中心揭牌暨天然橡胶(橡胶谷)挂牌交易庆典仪式在青岛隆重举行, 泰国前副总理、泰中经济文化协会名誉会长披尼·扎禄颂巴, 青岛市副市长刘明君, 中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英, 以及各有关部门领导、企业代表出席了庆典活动。

中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英表示, 天然橡胶价格近年来的非理性波动影响了国内橡胶行业的发展速度。天然橡胶现货交易中心的成立为橡胶行业提供了一个公开、透明、高效的现货交易平台, 将推动天然橡胶定价格局的改变, 形成以期货市场、现货市场和实体流通市场相互作用、相互影响的多层次市场体系。

世界最大的天然橡胶生产企业泰国诗董橡胶中国区总经理李世强表示, 天然橡胶品种登陆现货交易平台, 将改变天然橡胶传统交易模式, 推动橡胶产业的健康稳定发展。此次渤海商品交易所挂牌交易的天然橡胶现货交易标的物为 20 号标准胶。该品种是进口天然橡胶的主要品种, 占天然橡胶全部进口总量的 80% 以上。

青岛市副市长刘明君在致辞时表示, 青岛作

为我国面向世界的重要区域性经济中心、东北亚航运中心, 在橡胶工业方面一直处于国内领先水平。渤海商品交易所与橡胶谷共同打造的天然橡胶现货交易中心揭牌并开市交易, 是青岛橡胶行业发展的一个重要里程碑。该交易中心将为我国建立橡胶价格新机制注入新动力, 为橡胶生产企业、贸易商和制造企业打造一个新型橡胶贸易平台。

据了解, 天然橡胶现货交易中心希望通过行业资源整合、商业模式创新和全产业链的贸易流程再造, 为参与天然橡胶流通的各方提供交易、结算、交收、检验、仓储、物流、融资、信息、数据、培训、咨询等一站式服务及供应链整体解决方案。天然橡胶(橡胶谷)在产品设计上采用“境内关外”的保税库交收, 充分利用青岛保税区“免证、免税、保税”成熟的进口橡胶贸易流转和仓储物流服务体系, 通过天然橡胶境内外既有客户群, 联合东南亚产业巨头以及国内龙头轮胎企业, 有效实现跨境贸易的无缝对接。

近年来, 天然橡胶价格持续波动, 导致价高伤企、价低伤农的恶性循环, 尤其是 2013 年以来, 天然橡胶价格持续大幅下滑、进口现货大量积压、上游产能持续释放、贸易信用风险加剧, 违约事件频频发生, 天然橡胶行业整体现状不容乐观, 行业内部压力急剧凸显。行业企业和投资者期待渤海商品交易所-橡胶谷天然橡胶现货交易中心能够真正发挥预期的作用, 推动橡胶行业健康持续发展。

(本刊编辑部 黄丽萍)