

正交设计法优化三元乙丙橡胶/丙烯酸酯橡胶并用胶的硫化体系

祝岩婷, 郑丛丛, 冯绍华*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程中心, 山东 青岛 266042)

摘要:采用正交设计法研究硫化剂 DCP/TCY 并用硫化体系中硫化剂和促进剂用量对三元乙丙橡胶(EPDM)/丙烯酸酯橡胶(ACM)并用胶物理性能的影响。结果表明:硫黄和氧化锌用量对 EPDM/ACM 并用胶拉伸强度有显著影响,硫化剂 DCP 用量对拉伸强度有一定影响;硫化剂 DCP、TCY 和硫黄用量均对撕裂强度有显著影响,氧化锌用量对撕裂强度有一定影响;硫化剂 DCP、促进剂 DM 和氧化锌用量对并用胶的耐热老化性能有影响;在正交设计试验范围内,并用胶综合性能较好的优化配方为:硫化剂 DCP 3,硫化剂 TCY 2,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 5。

关键词:EPDM;ACM;并用胶;正交设计;物理性能

中图分类号:TQ333.4;TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)10-0595-05

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯和丙烯在 Ziegler-Natta 催化剂引发下,加入少量非共轭二烯烃第三单体共聚而得。其分子链饱和,具有优异的耐老化性能、耐臭氧腐蚀性能及电绝缘性等,在汽车部件、防水卷材、耐热胶管胶带、汽车密封件等产品中应用广泛。丙烯酸酯橡胶(ACM)的主链也为饱和型,但含有极性酯基,从而具有较好的耐老化性能和耐烃类油溶胀性^[1],被称为“高性能汽车橡胶”,但其物理性能较差。

将 EPDM 与 ACM 并用,取长补短,有望制得高强度的耐高温、耐油材料。由于硫化体系显著影响材料的交联状态,从而影响橡胶制品的性能,因此对 EPDM/ACM 并用胶硫化体系的优化选择成为必要。

本工作采用正交设计法^[2]研究硫化剂 DCP/TCY 并用硫化体系中硫化剂和促进剂的用量对 EPDM/ACM 并用胶物理性能的影响,并对试验结果进行方差分析^[3],以考察各因子对并用胶拉伸强度、撕裂强度和耐热老化性能影响的显著性,最终得到试验范围内的优化配方。

作者简介:祝岩婷(1989—),女,山东济宁人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶改性与加工研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 4570,美国陶氏化学公司产品;ACM,牌号 PA-402L,日本 NOK 公司产品;炭黑 N330,山西三强炭黑集团产品;硫化剂 TCY,上海品盛化工有限公司产品;硫化剂 DCP,上海高桥石化精细化工有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM/ACM 70/30,炭黑 N330 60,硬脂酸 1,增塑剂 TOTM 5,防老剂 RD 1。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175 BL 型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D400×400 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪、GT-TCS-2000 型万能拉力机和 7017 型热氧老化箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

采用两辊开炼机对 EPDM/ACM 并用胶进行混炼,加料顺序为:生胶→氧化锌、硬脂酸、促进剂 DM→防老剂 RD→炭黑→增塑剂 TOTM→硫化剂 DCP、硫黄、硫化剂 TCY。

采用无转子硫化仪测试胶料在 160℃下的硫化特性。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为

160 ℃/15 MPa×1.2 t_{90} ,硫化胶试样停放 24 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》,试验温度为 160 ℃;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能和撕裂性能分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定(撕裂强度采用直角形试样),拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;热老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,试验条件为 160 ℃×96 h。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计

确定正交试验影响因子为硫化剂 DCP 用量(A)、硫化剂 TCY 用量(B)、硫黄用量(C)、促进剂 DM 用量(D)和氧化锌用量(E),选择 L₁₆(4⁵)设计。具体因子水平和试验方案分别如表 1 和 2 所示。

表 1 试验因子与水平

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A	1	2	3	4
B	0.5	1	1.5	2
C	0.15	0.30	0.45	0.75
D	0.25	0.50	0.75	1.00
E	1	3	5	7

表 2 L₁₆(4⁵)正交试验方案

试验编号	因 子				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

2.2 硫化特性

各试验方案胶料的硫化特性测试结果见表 3。

表 3 各试验方案胶料的硫化特性测试结果

项 目	试验编号															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
M _L /(dN·m)	3.7	4.0	4.1	4.5	4.1	3.8	3.3	3.8	2.9	3.3	3.4	3.2	3.1	3.5	3.5	4.0
M _H /(dN·m)	17.8	19.6	20.1	21.7	21.8	20.9	21.1	21.0	25.1	22.8	21.3	21.6	22.1	24.5	21.5	24.2
M _H —M _L /(dN·m)	14.1	15.6	16.0	17.2	17.7	17.1	17.8	17.2	22.2	19.5	17.9	18.4	19.0	21.0	18.0	19.8
t_{10} /min	1.5	1.0	1.0	0.8	1.2	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
t_{90} /min	27.6	26.9	30.3	35.9	28.5	24.0	26.6	16.1	31.3	26.5	16.2	15.5	25.3	13.9	18.8	12.8

从表 3 可以看出:各试验方案胶料的焦烧时间相差较小;3,4 和 9 试验方案胶料的正硫化时间较长,不适合实现工业生产;8,11,12,14 和 16 试验方案胶料的正硫化时间较短,在 12~19 min 之间,硫化时间适宜;硫化程度(M_H—M_L 表征)极差为 8.1 dN·m,但是大部分配方胶料的硫化程度相差较小。

2.3 物理性能

表 4 所示为各试验方案硫化胶的物理性能测

试结果。

对表 4 中硫化胶的拉伸强度和撕裂强度进行方差分析。查 F 检验表可得 F 临界值,当 F>F_{0.01}(3,16)(其中 3 为因子自由度,16 为误差自由度)时,说明该因子的水平改变对试验结果有非常显著的影响,记为***;当 F_{0.01}(3,16)>F>F_{0.05}(3,16)时,说明该因子水平的改变对试验结果有显著的影响,记为**;当 F_{0.05}(3,16)>F>F_{0.1}(3,16)时,说明该因子水平的改变对试验结

表 4 各试验方案硫化胶的物理性能测试结果

项 目	试验编号															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
邵尔 A 型硬度/度	71	72	74	75	74	74	75	73	71	74	70	68	69	71	68	73
拉伸强度/MPa	14.8	16.2	15.7	16.7	17.8	17.7	14.2	14.6	14.0	16.2	17.6	17.5	14.4	15.6	16.1	14.5
拉断伸长率/%	459	474	415	436	370	396	355	443	289	382	545	513	352	313	453	344
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	50	50	51	43	45	46	44	38	41	45	43	38	38	44	38
热空气老化后																
邵尔 A 型硬度变化/度	+10	+13	+11	+10	+9	+8	+10	+11	+13	+10	+8	+11	+4	+12	+10	+13
拉伸强度变化率/%	+8	+8	+6	+5	+26	+15	+5	+10	+1	+14	+11	+1	+3	+8	+5	+10

果有一定的影响,记为 * ;当 $F<F_{0.1}(3,16)$ 时,说明试验结果的波动主要是由试验误差引起的。

2.3.1 拉伸强度方差分析

拉伸强度的方差分析结果如表 5 和 6 所示。

表 5 拉伸强度各水平数据之和

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A	126.5	128.3	130.5	121.2
B	121.8	131.4	127.0	126.3
C	129.1	135.0	119.6	122.8
D	123.9	125.5	128.2	128.9
E	123.2	117.7	130.4	135.2

表 6 拉伸强度方差分析

因 子	自由度	偏差平方和	F 比	显著性
A	3	5.85	2.49	*
B	3	5.74	2.45	—
C	3	17.48	7.45	* * *
D	3	1.99	0.85	—
E	3	22.34	9.52	* * *
误差	16	12.51		
总和	31	65.91		

由 F 检验表查得 $F_{0.01}(3,16)=5.29, F_{0.05}(3,16)=3.63, F_{0.1}(3,16)=2.46$ 。从表 6 可以看出, C 和 E 因子的 F 比均大于 $F_{0.01}(3,16)$,说明硫黄和氧化锌的用量对 EPDM/ACM 并用胶的拉伸强度有非常显著的影响, A 因子的 F 介于 $F_{0.1}(3,16)$ 与 $F_{0.05}(3,16)$ 之间,因此硫化剂 DCP 用量的改变也会影响并用胶拉伸强度的大小,而 B 和 D 因子的 F 均小于 $F_{0.1}(3,16)$,说明硫化剂 TCY 和促进剂 DM 的用量对 EPDM/ACM 并用胶的拉伸强度没有显著影响,试验结果的波动主要是由试验误差造成的。

从硫化机理^[4]进行分析,氧化锌用量对 EPDM/ACM 并用胶拉伸强度影响显著,可能是由

于在金属氧化物存在的条件下,硫化剂 TCY 中的硫基首先与氧化锌反应生成含有硫负离子的化合物,继而与橡胶中的 C—C 键发生亲核取代,生成以橡胶为骨架的硫醇分子,最后与硫化剂 TCY 自由基作用完成交联,氧化锌的加入促进了阴离子的形成速度,为亲核取代反应创造了有利条件。含氯硫化活性单体 ACM 中的活性氯原子与硫化剂 TCY 在硫化或热老化反应中易于脱氯而产生氯化氢,氯化氢对硫化反应有抑阻作用,因此加入一定量的金属氧化物在硫化体系中,可以中和硫化过程中产生的氯化氢,抑制逆反应进行,促进硫化反应。

从表 5 和 6 可以看出,因子 A 的最佳水平为 A_3 ,因子 B 和 D 的影响不显著,考虑经济成本选择 B_1 和 D_1 ,因子 C 的最佳水平为 C_2 ,因子 E 的最佳水平为 E_4 。因此,提高拉伸强度的最佳组合为 $A_3B_1C_2D_1E_4$,即并用胶拉伸强度较大的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 3,硫化剂 TCY 0.5,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 7。

2.3.2 撕裂强度方差分析

撕裂强度的方差分析结果如表 7 和 8 所示。

将表 8 中因子 A, B, C, D 和 E 的 F 与 F 临界值作比较,发现硫化剂 DCP、硫化剂 TCY 和硫黄的用量对 EPDM/ACM 并用胶的撕裂强度影响显著,氧化锌用量对撕裂强度有一定影响,而促

表 7 撕裂强度各水平数据之和

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A	395.0	356.3	333.5	313.0
B	331.4	346.4	367.7	352.3
C	346.9	360.8	338.5	351.6
D	346.2	352.0	346.0	353.6
E	348.3	344.0	351.8	353.7

表 8 撕裂强度方差分析

因 子	自由度	偏差平方和	F 比	显著性
A	3	463.04	172.70	***
B	3	84.49	31.51	***
C	3	32.43	12.10	***
D	3	5.72	2.13	—
E	3	6.78	2.53	*
误差	16	14.30		
总和	31	606.76		

进剂 DM 用量对试验波动几乎无影响。原因是硫化剂 DCP、硫化剂 TCY 和硫黄为胶料的主要硫化剂,硫化剂 DCP 在交联过程中形成过多的 C—C 交联键,刚性较大,对外力作用抵抗能力低,对撕裂性能影响大,而硫黄和硫化剂 TCY 交联形成硫键,可以起到延缓破坏的作用,3 种硫化剂适当的结合,硫化胶的撕裂性能才会达到理想的效果。

从表 7 和 8 可以看出,因子 A 的最佳水平为 A₁,因子 B 的最佳水平为 B₃,因子 C 的最佳水平为 C₂,因子 D 影响不显著,考虑经济成本选择 D₁,因子 E 的最佳水平为 E₄。因此,提高硫化胶撕裂强度的最佳组合为 A₁B₃C₂D₁E₄,即撕裂强度较大的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 1,硫化剂 TCY 1.5,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 7。

2.3.3 耐热老化性能方差分析

在正交设计的方差分析中,若不计算 F,仅仅得出偏差平方和,也可以在一定程度上比较正交设计中各因子作用的显著性。热空气老化后拉伸强度变化率的方差分析如表 9 和图 1 所示。

表 9 拉伸强度变化率各水平数据之和

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A	27.1	54.2	25.7	25.4
B	37.8	43.6	25.9	25.2
C	43.7	38.5	23.6	26.7
D	21.3	31.7	54.2	25.3
E	36.2	22.8	23.7	49.8

从图 1 可以看出,因子 B 和 C 的偏差平方和远小于因子 A、D 和 E,说明硫化剂 TCY 和硫黄用量对 EPDM/ACM 并用胶的耐热老化性能的影响相对较小,因此在对 EPDM/ACM 并用胶耐热老化性能要求较高时,可适当降低对硫化剂 TCY

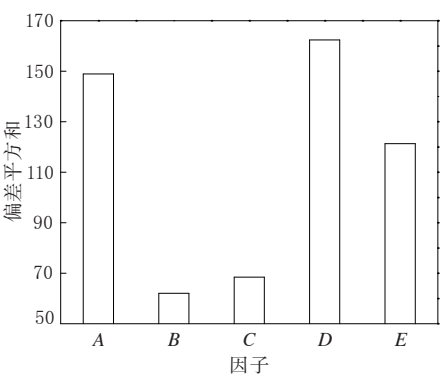


图 1 老化后拉伸强度变化率的偏差平方和和硫黄用量的考察力度,而着重关注其他 3 个因子。

从表 9 和图 1 可以看出,因子 A 的最佳水平为 A₄,因子 B 的最佳水平为 B₄,因子 C 的最佳水平为 C₃,因子 D 的最佳水平为 D₁,因子 E 的最佳水平为 E₂。因此,提高耐热老化性能的最佳组合为 A₄B₄C₃D₁E₂,即耐热老化性能较好的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 4,硫化剂 TCY 2,硫黄 0.45,促进剂 DM 0.25,氧化锌 3。

纵向对比各试样的性能,拉伸强度较大的硫化胶为方案 5、6、11 和 12,其中方案 11 和 12 胶料的正硫化时间较短,硫化程度适中,可优先考虑;撕裂强度较大的为方案 2、3 和 4 胶料,但方案 3 和 4 硫化时间过长,不适合工业化生产;耐热老化性能较好的为方案 9、12 和 13,但是方案 9 和 13 硫化胶的拉伸强度较小。综合考虑,方案 12 为综合性能最优配方。

3 结论

(1)在硫化剂 DCP/TCY 并用硫化体系中,硫黄和氧化锌用量对 EPDM/ACM 并用胶拉伸强度有非常显著的影响,硫化剂 DCP 用量对拉伸强度有一定的影响;硫化剂 DCP、硫化剂 TCY 和硫黄用量均对并用胶撕裂强度有非常显著的影响,氧化锌对撕裂强度有一定的影响;硫化剂 DCP、促进剂 DM 和氧化锌用量可影响橡胶耐热老化性能。

(2)EPDM/ACM 并用胶拉伸强度较大的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 3,硫化剂 TCY 0.5,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 7;撕裂强度较大的硫化体系配方为:硫化剂 DCP

1,硫化剂 TCY 1.5,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 7;耐热老化性能较好的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 4,硫化剂 TCY 2,硫黄 0.45,促进剂 DM 0.25,氧化锌 3。

(3)正交试验范围内,EPDM/ACM 并用胶综合性能较好的硫化体系配方为:硫化剂 DCP 3,硫化剂 TCY 2,硫黄 0.3,促进剂 DM 0.25,氧化锌 5。

参考文献:

[1] 张玉龙,张晋生. 特种橡胶及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.

[2] 张殿荣,辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[3] 刘振学,黄仁和,田爱民. 实验设计与数据处理[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[4] 邓华,罗权焜. 硫化体系对氯丁橡胶硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(1):36-39.

收稿日期:2014-04-25

Optimization on Curing System of EPDM/ACM Blends by Orthogonal Design Method

ZHU Yan-ting ,ZHENG Cong-cong ,FENG Shao-hua
(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The effects of addition levels of curing agent and accelerator of DCP/TCY curing system on the physical properties of EPDM/ACM blend were investigated by using orthogonal design method. The results showed that,the addition levels of sulfur and zinc oxide had very significant effect on the tensile strength of EPDM/ACM blends,and the addition level of curing agent DCP also had some influence on it. The addition levels of DCP, TCY and sulfur had very significant effect on the tear strength of the blends,and zinc oxide showed certain influence on it. In addition, curing agent DCP,accelerator DM and zinc oxide had influence on the aging resistance. The optimized curing system was as follows: curing agent DCP 3,curing agent TCY 2,sulfur 0.3,accelerator DM 0.25,and zinc oxide 5.

Key words: EPDM;ACM;blend;orthogonal design;physical property

一种耐高低温油封用橡胶

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由烟台润蚨祥油封有限公司申请的专利(公开号 CN 103159991A,公开日期 2013-06-19)“一种耐高低温油封用橡胶”,涉及的一种耐高低温油封用橡胶配方为:丁腈橡胶(NBR) 30~70,氢化丁腈橡胶(HNBR) 70~30,白炭黑 30~50,快压出炭黑 30~50,氧化锌 4~6,硬脂酸 0.5~2、防老剂 445 0.5~1.5,有机硅加工助剂 WS180 1~1.5,增塑剂 TP-759 5~20,交联剂 DCP 1~3,助交联剂 TAIC 1~2.5。该产品具有耐油和耐温范围广、成本和价格适中的特点。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种高阻燃高耐热合成橡胶及制备方法

中图分类号:TQ333.1;TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由宜兴市聚金信化工有限公司申请的专利(公开号 CN 103183851A,公开日期 2013-07-03)“一种高阻燃高耐热合成橡胶及制备方法”,涉及的高阻燃高耐热合成橡胶包含丁苯橡胶(SBR)、气相法白炭黑、氢氧化铝、2,4'-二羟基二苯砜、双酚 A、环氧氯丙烷和双 25 硫化剂。其制备步骤为:将 SBR、气相法白炭黑、2,4'-二羟基二苯砜放入混炼机中混炼 0.3~0.8 h;然后加入氢氧化铝、双酚 A 和环氧氯丙烷继续混炼 1~2 h;加入双 25 硫化剂,升温至 190~215 ℃进行硫化;硫化 2~3 h 制得产品。

(本刊编辑部 赵 敏)