

三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的高温撕裂强度研究

赵向辉, 余波, 谢锦涛, 郑添来

(厦门翔邦高分子科技有限公司, 福建 厦门 361100)

摘要: 研究不同温度下三元乙丙橡胶(EPDM)和丁腈橡胶(NBR)的撕裂强度。结果表明:EPDM和NBR胶料的撕裂强度随温度升高而降低,基本符合阿累尼乌斯方程,常温下撕裂强度约为高温下撕裂强度的4倍;通过常温与高温下的撕裂强度之比(常热比),可由常温撕裂强度直接推算高温撕裂强度;天然橡胶(NR)具有较高的高温撕裂强度,并用NR可以提升其他胶种的高温抗撕裂性能。

关键词: 撕裂强度;高温;常热比;三元乙丙橡胶;丁腈橡胶;天然橡胶

中图分类号: TQ333.4/.7;TQ330.7⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)06-0413-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0413

根据Griffith理论,橡胶材料的撕裂破坏是指其裂纹或裂口受力时,由于应力集中迅速传递能量,裂口成长、扩大、开裂而导致破坏的现象^[1-3]。撕裂通常沿着基材强度最低、阻力最小的途径扩展,因此裂口扩展方向通常选择内部结构较弱的路线进行,可能在基材本身,可能在基材-填料界面,可能是直接破坏能量贯穿材料,借由电子显微镜观察破坏面即可推断。在橡胶制品实际加工过程中存在许多因高温撕裂而造成的脱模破裂等缺陷^[4-6]。

针对橡胶制品高温撕裂和脱模破裂的主要因素(模具、胶种、胶料配方和生产工艺等),本工作选取三元乙丙橡胶(EPDM)和丁腈橡胶(NBR)两种生胶,改变硫化体系和硫化温度,分析温度对胶料撕裂强度的影响,模拟橡胶制品在实际生产中脱模时撕裂的状态,探讨常温与高温下的物理性能之比(常热比),为消除制品脱模破裂缺陷提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号为4450S,朗盛集团公司产品;

作者简介: 赵向辉(1987—),男,河南辉县人,厦门翔邦高分子科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料混炼工艺研究工作。

E-mail: md-sv@ivyseals.com

NBR,牌号为1052,南帝化学工业股份有限公司产品;炭黑N326,N550和N990,卡博特(中国)投资有限公司产品。

1.2 试验配方

分别以NBR和EPDM两种生胶为主体材料,以硫黄和过氧化物两种硫化体系硫化,制备如下4种配方胶料(邵尔A型硬度为60度)。

EPDM60P胶料配方(过氧化物硫化体系):

EPDM 100,炭黑N550 70,炭黑N990 60,石蜡油 20,防老剂TMQ 1.5,硬脂酸锌 5,氧化锌 5,过氧化二异丙苯(DCP)(有效成分质量分数为0.99) 2.5,助交联剂TAC70(有效成分质量分数为0.7) 1.75。

EPDM60S胶料配方(硫黄硫化体系):

EPDM 100,炭黑N550 70,炭黑N990 60,石蜡油 20,防老剂TMQ 1.5,硬脂酸锌 5,氧化锌 5,硫黄S-80(有效成分质量分数为0.8) 1.25,促进剂MBT80(有效成分质量分数为0.8) 0.63,促进剂OTOS 1,促进剂ZDBC80(有效成分质量分数为0.8) 1.88,促进剂DTDM80(有效成分质量分数为0.8) 0.5。

NBR60P胶料配方(过氧化物硫化体系):

NBR 100,炭黑N550 25,炭黑N326 20,粘土 30,增塑剂D810 25,防老剂TMQ 1.5,氧化锌 5,DCP(有效成分质量分数为0.99) 1.5,助交联剂TAC70 2。

NBR60S胶料配方(硫黄硫化体系): NBR 100, 炭黑N550 25, 炭黑N326 20, 粘土 30, 增塑剂D810 25, 防老剂TMQ 1.5, 氧化锌 5, 硫黄S-80 0.75, 促进剂CBS80GE (有效成分质量分数为0.8) 1.88, 促进剂MBT80GA(有效成分质量分数为0.8) 1, 促进剂TMTD 2.19。

1.3 主要设备与仪器

100 t平板硫化机, 霖城科技有限公司产品; 电子拉力机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; 表面模温计, 日本安立计器株式会社产品。

1.4 试样制备

(1) 胶料按照常规工艺混炼均匀并下片, 在176.7℃下硫化240 s, 再在室温下冷却8 h, 制备哑铃形拉伸试样和直角形撕裂试样。

(2) 模具在平板硫化机上加热到180℃, 再放入试样保温1 min。

1.5 性能测试

保温后的试样在不同温度下按照ASTM D 412《硫化橡胶和热塑性弹性体拉伸试验方法》和

ASTM D 624《通用硫化橡胶和热塑性弹性体的撕裂强度的标准试验方法》分别测试拉伸性能和撕裂强度, 温度用表面模温计测试。

2 结果与讨论

2.1 温度对胶料撕裂强度的影响

胶料在不同温度下的拉伸性能和撕裂强度见表1。

从表1可以看出, 随着温度升高, 4种胶料的撕裂强度急剧降低。这是由于测试时撕裂应力集中于破坏裂口, 直接破坏材料的能量迅速传递, 直至完全撕裂破坏。当温度升高时, 橡胶分子链活动增强, 更柔软, 刚性降低, 抗撕裂破坏能力变弱, 因此胶料的撕裂强度随温度升高而迅速降低, 且温度越高降幅越大。

从表1还可以看出, 与EPDM60S胶料相比, EPDM60P胶料的高温撕裂强度较高。分析认为, 过氧化物硫化EPDM胶料的全饱和主链和C—C键在高温时相对稳定, 不易发生断裂, 导致撕裂强度降幅较小; 硫黄硫化EPDM胶料形成的C—S和

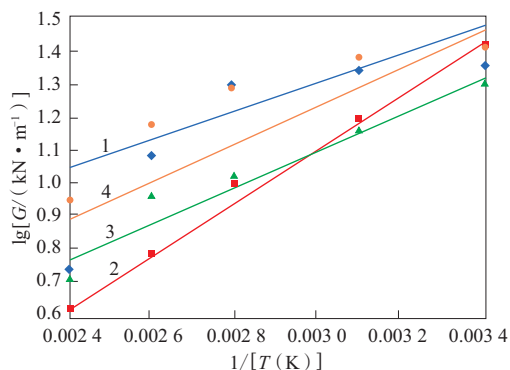
表1 在不同温度下胶料的拉伸性能和撕裂强度

项 目	EPDM60P温度/℃					EPDM60S温度/℃					NBR60P温度/℃					NBR60S温度/℃				
	23	50	80	110	140	23	50	80	110	140	23	50	80	110	140	23	50	80	110	140
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.3	2.6	3.0	2.1	2.4	2.8	3.3	3.8	2.1	2.2	2.5	2.9	4.2	2.4	2.8	2.8	2.9	3.1
拉伸强度/MPa	12.4	11.2	9.2	7.2	7.2	14.1	12.0	8.7	7.9	6.7	13.4	12.5	10.4	9.8	9.3	14.9	10.0	9.7	9.4	8.8
拉伸伸长率/%	480	413	356	214	204	570	494	321	244	167	427	319	242	181	169	480	377	366	341	307
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	22	19	12	5	26	16	10	6	4	22	21	20	15	9	23	14	11	9	5

S—S键对温度较敏感, 容易断裂, 且断裂后自由基不易与EPDM饱和主链再交联形成新的C—C键。因此, 硫黄硫化EPDM胶料的高温撕裂强度降低较明显。

从表1还可以看出, 两种硫化体系NBR胶料的高温撕裂强度的变化与两种硫化体系EPDM胶料类似, 但二者差异稍小, 这可能是由于硫黄交联NBR胶料形成的C—S和S—S键对温度虽较敏感, 但容易断裂, 断裂后的自由基可与NBR不饱和主链再交联, 形成新的C—C键, 从而增大交联密度, 弥补降低的撕裂强度。

撕裂强度用 G 表示, 温度用 T 表示, $\lg G$ 与 $1/T$ 的关系见图1。从图1可以看出, 随着温度升高,



1—EPDM60P; 2—EPDM60S; 3—NBR60P; 4—NBR60S。

图1 $\lg G$ 与 $1/T$ 的关系

EPDM和NBR胶料的撕裂强度明显降低(常温下撕裂强度约为高温下撕裂强度的4倍),除最高温测试点偏离外,基本满足如下阿累尼乌斯方程。

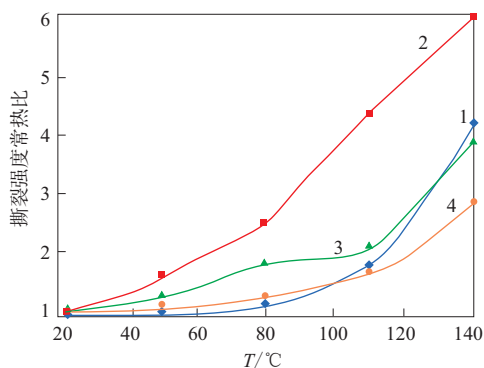
$$k = Ae^{-E_a/RT} \text{ (指数式) 或}$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \text{ (对数式)}$$

式中, k 为速率常数, A 为指前因子(也称频率因子), E_a 为表观活化能, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度^[1]。

分析认为,随着温度升高,橡胶分子运动动能增大,破坏分子间键能需要的能量减小,导致胶料的撕裂强度降低,而最高温测试点因胶料在升温过程中可能产生了化学反应(继续交联或老化断链),表现出偏离。

通过常热比可由常温物理性能直接推算高温物理性能。常热比越大,说明高温下物理性能降幅越大。常热比可作为配方和模具设计的参考。胶料撕裂强度常热比与温度的关系见图2。



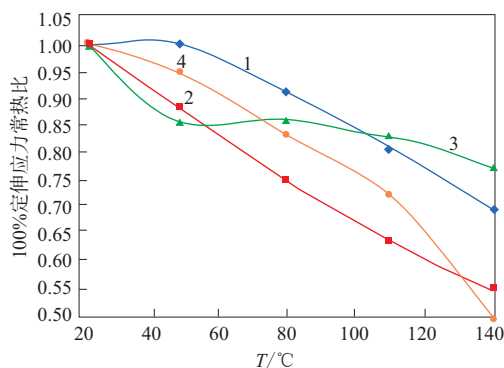
注同图1。

图2 胶料撕裂强度常热比随温度的变化趋势

从图2可以看出,随着温度升高,胶料的撕裂强度常热比增大,表明高温下撕裂强度降幅增大。一般胶料硫化都在较高温度下进行,以缩短操作周期,提高效率。但在高温下,因硫化胶撕裂强度大幅降低,故在成品脱模时,对成品和毛边进行处理时经常造成撕裂破坏。一般可以通过增大成品厚度、调高撕裂强度、改变模具设计(如倒角和弧度)、减小应力集中点来解决^[7-9]。

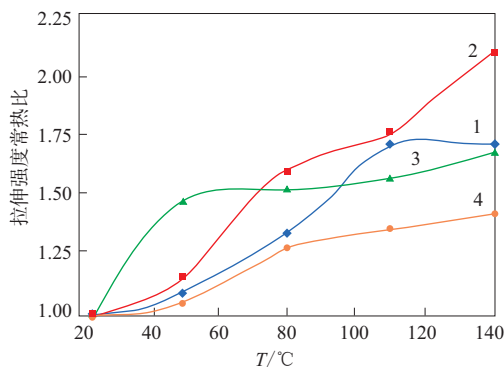
2.2 温度对100%定伸应力常热比和拉伸强度常热比的影响

胶料100%定伸应力常热比和拉伸强度常热比随温度的变化趋势见图3和4。



注同图1。

图3 胶料100%定伸应力常热比随温度的变化趋势



注同图1。

图4 胶料拉伸强度常热比随温度的变化趋势

从图3和4可以看出,随着温度升高,胶料的100%定伸应力常热比减小,拉伸强度常热比增大。这是由于温度升高时,橡胶分子链的热力学理论熵值增大,排列乱度增大,更卷缩,因此拉伸时需更大的力来克服增大的熵。但因分子键在高温下容易断裂,因此拉断伸长率变小,且温度越高,拉断伸长率降幅越大。而拉伸强度是拉伸断裂时的应力,虽拉断伸长率降低,但拉伸强度总体降幅不如撕裂强度降幅大。撕裂与拉伸力学破坏模式完全不同,破坏机制未必相关。

2.3 硫化程度对高温撕裂强度的影响

理论与实际经验得出,胶料的物理性能与交联密度(或交联硫化时间)、交联键和橡胶种类有密切关系。一般来说,胶料的拉伸强度随着交联密度增大(硫化时间延长)而提高,在硫化时间为 t_{90} 时达到峰值,然后逐渐降低;硬度与定伸应力随着交联密度增大(硫化时间延长)而提高,硫化时间大于 t_{90} 后趋于稳定;撕裂强度随着交联密度增

大(硫化时间延长)在 $t_{50} \sim t_{70}$ 之间达到峰值,然后逐渐降低。根据此特性,本工作选取EPDM60S和EPDM60P两个配方,由硫化曲线制作硫化程度为30%,50%,70%,90%,即硫化时间为 t_{30} , t_{50} , t_{70} , t_{90} (EPDM60S和EPDM60P胶料分别对应50和60 s,80和100 s,130和160 s,300和400 s)的试样,研究温度对不同硫化程度胶料撕裂强度的影响。

EPDM60S和EPDM60P胶料在不同硫化时间下的撕裂强度分别见图5和6。

从图5和6可以看出,在常温(23℃)和高温(140℃)下,随着交联密度增大(硫化时间延长),EPDM60S和EPDM60P胶料的撕裂强度先提高,达到峰值后降低。常温下胶料在 t_{30} 前交联度严重不足,抗撕裂能力低;随着交联程度提高,网状结构增强,胶料的撕裂强度提高;胶料的撕裂强度在 $t_{50} \sim t_{70}$ 间达到较大值,而后随着交联密度增大(硫化时间延长),撕裂强度降低,这是由于过大的交联密度使胶料变脆。高温下胶料的撕裂强度也基

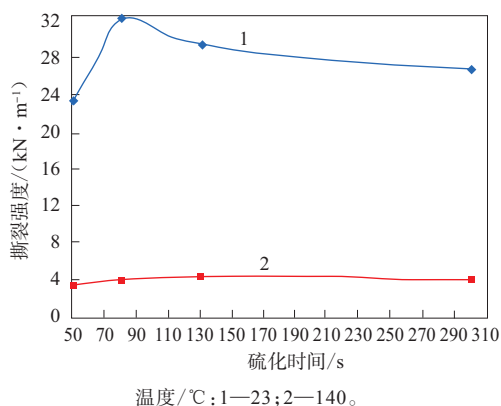


图5 EPDM60S胶料在不同硫化时间下的撕裂强度

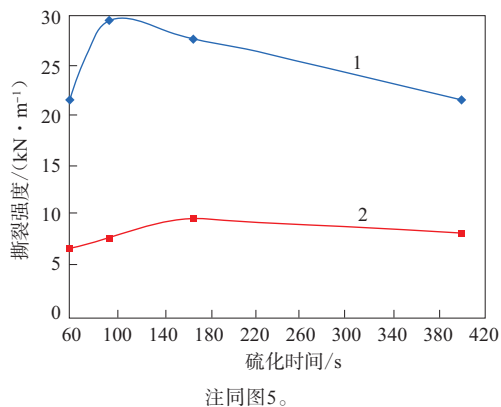


图6 EPDM60P胶料在不同硫化时间下的撕裂强度

本遵循此规律,但高温下撕裂强度达到最大值的硫化时间延长至 t_{70} 。高温时橡胶分子链变软,刚性降低,使交联程度影响撕裂强度降低的效应延后,因此常温与高温下撕裂强度最大值出现的硫化时间不同^[10-11]。

2.4 硫化体系对胶料高温撕裂强度的影响

硫化体系对胶料的高温撕裂强度有一定影响,EPDM60S,EPDM60P和EPDM60P+0.1份硫黄胶料在不同温度下的撕裂强度如表2所示。

表2 EPDM胶料在不同温度下的撕裂强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

胶料	23℃	140℃
EPDM60S	26	4
EPDM60P	22	8
EPDM60P+0.1份硫黄	24	6

从表2可以看出:胶料常温下的撕裂强度从高到低的顺序为:EPDM60S,EPDM60P+0.1份硫黄,EPDM60P;高温撕裂强度从高到低的顺序刚好相反。

2.5 胶种对高温撕裂强度的影响

不同胶种胶料具有不同的物理性能和撕裂强度,尤其是高温撕裂强度,且甚少文献提起。

在此,对NBR、EPDM、氯丁橡胶(CR)和天然橡胶(NR)胶料(邵尔A型硬度为60度)的高温撕裂强度进行对比。胶料编号分别为NBR60SA,EPDM60SA,CR60SA,NR60SA。胶料配方为:生胶 100,炭黑N550 70,炭黑N990 60,软化剂 20,防老剂 1.5,氧化锌 5,硬脂酸锌 5,硫黄S-80 1.25,促进剂MBT80 0.63,促进剂OTOS 1,促进剂ZDBC80 1.88,促进剂DTDM80 0.5。硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times 240\text{ s}$,无二段硫化。胶料的撕裂强度及其常热比如表3所示。

从表3可以看出:4种胶料在常温下的撕裂强度从高到低顺序为NR60SA,CR60SA,EPDM60SA,NBR60SA;在高温下的撕裂强度从高到低顺序为NR60SA,NBR60SA,CR60SA,EPDM60SA;与其他3种胶料不同,NR60SA胶料的高温撕裂强度高于常温撕裂强度,常热比为0.9,这可能与NR较大的相对分子质量和NR在高温时易断链又同时很快再交联有关;NBR60SA胶料的高温撕裂强度高于CR60SA胶料,与EPDM60SA胶料的高温撕裂强度相当。由于NR具有较大的高温

表3 胶料的撕裂强度及其常热比

项 目	NR60SA温度/℃		NBR60SA温度/℃		CR60SA温度/℃		EPDM60SA温度/℃	
	23	140	23	140	23	140	23	140
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	39	23	5	28	5	26	4
撕裂强度常热比	0.9		4.6		5.6		6.5	

撕裂强度,可以通过并用NR来提升其他胶种的高温抗撕裂性能。

3 结论

(1) EPDM和NBR胶料的撕裂强度随着温度升高而降低,基本符合阿累尼乌斯方程;胶料常温下撕裂强度约为高温下撕裂强度的4倍。

(2) 影响胶料常温和高温撕裂强度的主要因素有硫化体系、硫化程度和胶种等。

(3) 通过撕裂强度常热比可由常温撕裂强度直接推算高温撕裂强度,撕裂强度常热比越大,说明高温下撕裂强度降幅越大。撕裂强度常热比可作为胶料配方和模具设计的参考。

(4) 由于NR具有较大的高温撕裂强度,因此可以通过并用NR来提升其他胶种的高温抗撕裂性能。

参考文献:

[1] 邵文波. 用阿累尼乌斯方程式计算等效硫化时间[J]. 中国轮胎资

源综合利用,2007(10):43-45.

[2] 郭建华,刘云鹏,李函坚,等. 配方因素对氟橡胶高温撕裂性能的影响[A]. “上海西玛伟力”杯第五届全国橡胶制品新技术交流暨信息发布会论文集[C]. 扬州: 全国特种橡胶制品信息站, 2014: 53-57.

[3] 吴向东, 缪桂韶. 不同硫化体系对NR、NBR、EPDM硫化胶撕裂强度的影响[J]. 广东橡胶, 2006(6): 8-10.

[4] 陈国栋, 满敬国, 刘生兰, 等. EPDM抗撕裂工艺条件研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(6): 54-55.

[5] 满敬国, 陈国栋, 刘生兰, 等. 三元乙丙橡胶抗撕裂性能的研究[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(1): 24-26.

[6] 霍柱辉. 评价大型工程机械轮胎胎面胶抗切割性能的裤形撕裂强度试验方法探讨[J]. 轮胎工业, 2016, 36(2): 119-123.

[7] 温世鹏, 柳东海, 张法忠, 等. 短纤维/白炭黑/天然橡胶复合材料撕裂性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 133-138.

[8] 张继川, 李翔, 薛兆弘, 等. 割口对胶料撕裂性能测定结果的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(9): 563-566.

[9] 霍柱辉, 卢南江, 齐婷, 等. 抗撕裂树脂在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(9): 34-38.

[10] 吴欣欣. 提高橡胶抗撕裂性能的方法和机理[J]. 轮胎工业, 2018, 38(7): 392-395.

[11] 肖程远, 谭莲影, 陈晓艳, 等. 三元乙丙橡胶胶料抗穿刺性能的研究[J]. 橡胶科技, 2018, 16(3): 32-34.

收稿日期: 2019-02-11

Study on Tear Strength of EPDM and NBR at High Temperature

ZHAO Xianghui, YU Bo, XIE Jintao, ZHENG Tianlai

(Xiamen Elastec Corp., Xiamen 361100, China)

Abstract: The tear strength of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and nitrile butadiene rubber (NBR) at different temperatures was studied. The results showed that the tear strength of EPDM and NBR compound decreased as temperature increasing, which basically conformed to Arrhenius equation. The tear strength at room temperature (RT) was about four times of that at high temperature (HT). Through the ratio of the tear strength at room temperature to high temperature (RT/HT tear strength ratio), the tear strength at high temperature could be directly calculated from the tear strength at room temperature. NR had higher tear strength at high temperature, so the tear resistance of other kinds of rubber at high temperature could be improved by blending NR.

Key words: tear strength; high temperature; RT/HT tear strength ratio; EPDM; NBR; NR