

硫化体系对 EPDM 耐热老化性能的影响

孙立军, 罗权[✉]

(华南理工大学 材料学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)和有效硫化体系(EV)的硫化特性及其对 EPDM 力学性能和耐热老化性能的影响, 以及防老剂对 EPDM 耐热老化性能的影响。试验结果表明, 采用 SEV 和 EV 体系硫化的硫化胶有较好的耐热老化性能, 采用 CV 体系的硫化胶有较好的力学性能; 防老剂对 EPDM 的耐热老化性能无明显影响。

关键词: EPDM; 传统硫化体系; 半有效硫化体系; 有效硫化体系; 耐热老化性能

中图分类号: TQ333.4; TQ330.1⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)04-0197-04

EPDM 是一种低不饱和度的合成橡胶, 主链是不含双键的完全饱和的直链型结构, 故具有优异的耐臭氧和耐热老化等性能。由于其第三单体含不饱和双键, 因此可用硫黄、过氧化物、醌肟和反应性树脂等多种硫化体系进行硫化^[1]。不同的硫化体系直接影响着硫化胶的交联键类型和物理性能。采用过氧化物硫化的硫化胶有较好的热稳定性, 但其抗撕裂性能较差^[2], 且过氧化物价格较贵, 气味不佳, 故应用不广泛。而硫黄硫化体系具有操作安全、硫化速度适中、综合物理性能好等优点, 故对 EPDM 胶料的实际应用有特殊意义。本工作研究了普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)及有效硫化体系(EV)对 EPDM 硫化胶的性能(尤其是耐热老化性能)的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 EP4045(第三单体为 ENB), 日本三井石油化学公司产品; 硫化剂 DTD, 浙江黄岩化学厂产品; 其它配合剂均为橡胶工业常用的国产原料。

1.2 基本配方

EPDM 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 炭黑 50~90; 30[#] 机油 5~10; 硫黄和促进剂

变量。

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MM4130C 型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLB-D250kN 油压平板硫化机, 浙江湖州宏图机械厂产品; 401 型老化箱, 上海沪南科学仪器联营厂产品; XXL-2500N 材料拉力机, 上海橡胶机械厂产品。

1.4 工艺

把 EPDM 在开炼机上薄通 3 次, 然后调大辊距, 使其包辊, 待胶层平滑无网眼后加入氧化锌和硬脂酸等小料, 再交替加入炭黑和机油, 最后加入硫黄及促进剂等。混炼均匀后, 将辊距调到 1 mm, 打三角包 5 次, 打卷 3 次; 调大辊距(3 mm)下料(混炼过程中辊筒温度保持 40~50 °C), 停放 8 h 后再返炼, 裁片后进行硫化。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528-92 测试; 硬度按 GB/T 531-92 测定; 热空气老化性能按 GB 3512-89 测定。

2 结果与讨论

2.1 不同硫化体系硫化特性

CV, SEV 和 EV 体系的硫化特性如图 1 所示。从图 1 可以看出: CV 体系硫化, 焦烧期较短(t_{10} 为 55 s), 硫化速度较快(t_{90} 为 449 s), 转矩较大; 而 EV 体系硫化, 焦烧期较长(t_{10} 为 160 s), 硫

作者简介: 孙立军(1979-) 男, 安徽安庆人, 华南理工大学材料学院高分子系在读硕士生, 主要从事高分子材料成型加工的研究。

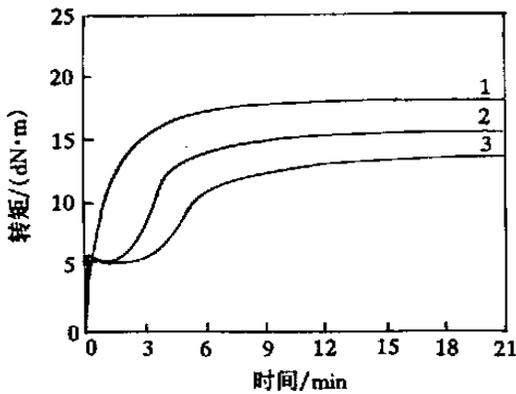


图1 不同硫化体系的硫化特性曲线
1—CV体系; 2—SEV体系; 3—EV体系

化速度较慢(t_{90} 为840 s), 转矩较小; SEV体系硫化, t_{10} 、 t_{90} 以及转矩处于上述两者之间。

这是由于EV体系的硫化剂是硫给予体DTDM, 在其分解出活性硫之前, 硫化不能进行, 因此, 硫化起步比CV体系慢^[3], 且随着其用量的增大, 焦烧期变长。说明硫给予体DTDM对EPDM具有延迟硫化的作用, 使得胶料具有较好的加工安全性^[4]。在SEV体系中使用部分硫给予体代替硫黄, 故其硫化特性介于CV体系和EV体系之间。

2.2 不同硫化体系对EPDM硫化胶力学性能的影响

采用CV, SEV和EV体系硫化的硫化胶的力学性能如表1所示。从表1可知, CV体系硫化的胶料的拉伸强度和撕裂强度均较高, 有较好的力学性能。

表1 不同硫化体系对EPDM力学性能的影响

项 目	CV	SEV	EV
老化前			
拉伸强度/MPa	23.7	18.6	16.4
扯断伸长率/%	560	500	400
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	43	43	35.8
邵尔A型硬度变化/度	65	66	69
老化后(150℃×24h)			
拉伸强度保持率/%	73	82	98
扯断伸长率保持率/%	43	44	55
撕裂强度保持率/%	63	69	87
邵尔A型硬度变化/度	+10	+10	+10

注: CV体系: 硫黄/DTDM用量比为1/0.2; SEV体系: 硫黄/DTDM用量比为0.5/2; EV体系: 硫黄/DTDM用量比为0/3.5。

硫化胶物理性能很大程度上取决于硫化体系在硫化过程中与橡胶分子形成的交联键的密度。以硫黄/促进剂组成的CV体系硫化的硫化胶中的交联键数目较高, 故强度较高; 在EV体系中, 虽然交联键以单硫键和双硫键为主, 但硫化胶中交联键密度较低, 且硫化网络中的交联键分布不均匀, 当网络受力变形时, 应力分布不均匀, 导致拉伸强度较低^[5,6]。

2.3 不同硫化体系对EPDM老化性能的影响

2.3.1 硫黄用量

不同硫黄用量的硫化胶老化(150℃×24h)后的拉伸强度和扯断伸长率保持率见图2。从图2可知, 随着硫黄用量的增大, EPDM硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率均有下降的趋势。当硫黄用量在0.25~0.75份之间, EPDM胶料老化性能的下降较为明显, 而硫黄用量再增大时, 老化性能的下降趋于平缓。

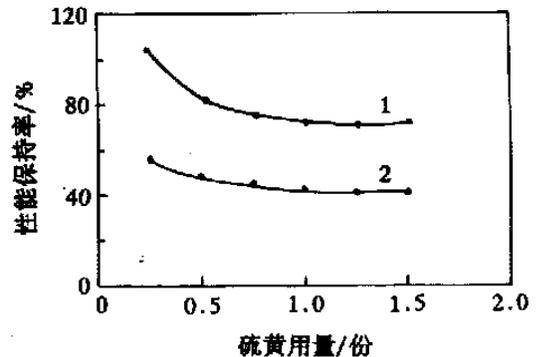


图2 硫黄用量对胶料性能保持率的影响

1—拉伸强度; 2—扯断伸长率

这是由于硫黄用量比较小且硫黄/DTDM配比适当时, 硫化胶中的单硫键、双硫键以及多硫键含量适当, 胶料有较好的力学性能; 当硫黄用量增大时, 多硫键增多, 并且硫黄用量增大, 影响DTDM参与硫化反应, 硫化反应以硫黄硫化为主, 从而影响单硫键和双硫键的生成。多硫键的增加导致耐热老化性能下降。根据Barry Williams的研究^[7]可知, 单从硫黄方面来看, 当其用量超过一定值后, 对硫化胶的交联密度无明显影响。本试验中, 当硫黄用量增大到一定值时, 硫黄供硫占绝对优势, DTDM主要起促进剂作用, 交联键类型以多硫键为主, 这时, 耐热老化性能已降低到一定程度, 达到某种相对平衡的状态, 硫黄用量继续增

大对耐热老化性能影响已不大显著。

2.3.2 硫化剂 DTDM

CV, SEV 和 EV 体系不同用量的 DTDM 对 EPDM 胶料在老化 (150 °C × 24 h) 后的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率分别见图 3 和 4。从图 3 和 4 可知: 对于硫黄用量为 1 份的 CV 体系 (见曲线 1), DTDM 用量为 0.4 ~ 0.6 份时, 老化后拉伸强度保持率及扯断伸长率保持率均比较高, 而 DTDM 用量再增大, 则性能保持率均有所下降; 对于硫黄用量为 0.5 份的 SEV 体系 (见曲线 2), 当 DTDM 用量为 3.5 份时拉伸强度保持率有最大值, 而当 DTDM 用量为 3.0 份时扯断伸长率保持率有最大值, 之后, DTDM 用量再增大则性能保持率下降; 对硫黄用量为零的 EV 体系 (见曲线 3), DTDM 用量在 1.5 ~ 3.5 份范围内, EPDM 硫化胶的耐热老化性能逐渐升高, 而 DTDM 用量大于 3.5 份时则耐热老化性能保持率下降。SEV 体系和 EV 体系的老化性能保持率的最高值均高于 CV 体系, 表明 SEV 和 EV 体系的耐热老化性能优于 CV 体系。

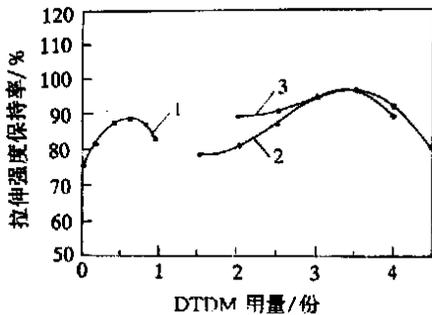


图 3 DTDM 用量对老化后拉伸强度保持率的影响
1—CV 体系; 2—SEV 体系; 3—EV 体系

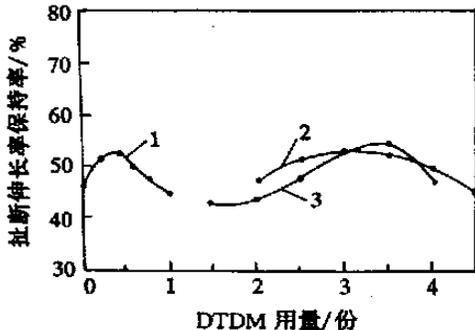
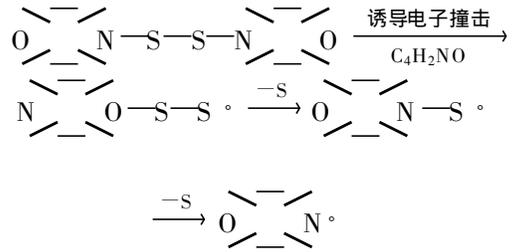


图 4 DTDM 用量对老化后扯断伸长率保持率的影响
注同图 3

由此可见, DTDM 对 EPDM 胶料兼有硫化剂和防老剂的作用。DTDM 分解历程可由下式表示:



DTDM 在硫化时首先分解成吗啉基和活性硫。而吗啉基激发橡胶烃生成橡胶烃自由基, 橡胶烃自由基通过活性硫产生交联作用, 而吗啉基的仲胺结构恰好是橡胶良好的抗氧化剂, 并且随着 DTDM 用量在一定范围内递增, 吗啉基数量也递增^[4,7], 因而 EPDM 硫化胶的耐热老化性能得到改善。

2.4 防老剂的影响

研究不同种类防老剂及其用量对 EPDM 胶料性能的影响, 同时设计一个空白试验, 以验证防老剂在 EPDM 胶料中的耐老化作用。试验结果见表 2。

从表 2 可以看出, 加防老剂 RD 和防老剂 4010NA 的硫化胶的力学性能与空白试验相近, 但加防老剂 MB 后硫化胶有比较高的扯断伸长率, 而拉伸强度降低了。这是由于防老剂 MB 对 EPDM 有软化作用, 是 DTDM 类硫给予体促进剂的硫化延迟剂, 阻止了单硫键和双硫键的生成, 因此加入防老剂 MB 的硫化胶力学性能下降; 加入防老剂能使硫化胶老化后的拉伸强度和撕裂强度保持率比空白试验有所提高, 但扯断伸长率保持率没有显著变化; 空白试验中, 胶料老化后的拉伸强度保持率和撕裂强度保持率分别为 77% 和 65%, 其力学性能保持率已经较高, 再加入防老剂效果不很明显。

3 结论

(1) EPDM 胶料中, CV 体系与 EV 体系相比, 有较短的焦烧期、较快的硫化速度和较大的转矩。SEV 体系焦烧期、硫化速度以及转矩介于 EV 体系和 CV 体系之间。

(2) CV 体系赋予 EPDM 硫化胶的力学性能

表2 防老剂及用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响

项 目	空白试验	防老剂 RD (1份)	防老剂 4010NA (1份)	防老剂 MB (1份)	防老剂 MB (1.5份)	防老剂 MB (2份)
老化前						
拉伸强度/MPa	18.5	18.6	19.6	17.5	15.7	17.6
扯断伸长率/%	480	500	520	800	820	760
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45.1	43.7	45.1	47.9	47.5	45.5
邵尔 A 型硬度变化/度	67	69	67	64	63	64
老化后(150℃×24h)						
拉伸强度保持率/%	77	82	94	85	99	99
扯断伸长率保持率/%	46	48	33	46	34	39
撕裂强度保持率/%	65	80	81	80	94	101
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+7	+9	+15	+14	+13

注: CV 体系硫化。

比 SEV 和 EV 体系所赋予的好, 但 EV 和 SEV 体系赋予 EPDM 硫化胶较好的耐热老化性能。

(3) 在硫黄用量为 0 份的 EV 体系及硫黄用量为 0.5 份的 SEV 体系中, DTDM 用量为 3.5 份时, EPDM 硫化胶有较好的耐热老化性能; 在 CV 体系中, 硫黄用量的增大导致老化性能下降, 硫黄用量为 1.0 份和 DTDM 用量为 0.5 份时, EPDM 硫化胶耐热老化性能相对较好。

(4) EPDM 胶料本身耐老化性能较好, 加入防老剂没有明显提高其耐热老化性能。

参考文献:

[1] 姜诚玉. 乙丙橡胶的合成与加工工艺[M]. 北京: 化学工业出

版社 1982. 384.

[2] 陈绮梅, 马晓兵. EPDM 硫化橡胶的热稳定性研究[J]. 橡胶工业 1996, 43(9): 535-538.

[3] W. 霍夫曼. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 王梦蛟译. 北京: 石油化学工业出版社, 1975. 86.

[4] 蒲启君, 黄品琴. DTDM 某些配合特性的验证[J]. 橡胶工业, 1986, 19(3): 6-8.

[5] 朱 敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 239-247.

[6] Barry W. A review of accelerator systems for EPDM[J]. Rubber World, 1981, 186(6): 28-35.

[7] A. C. 库兹明斯基. 弹性体制造加工和应用的物理化学基础[M]. 张隐西译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 159-165.

收稿日期: 2001-10-13

Influence of curing system on heat aging properties of EPDM

SUN Li-jun, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of different curing systems, such as CV, SEV and EV on curing behavior, mechanical properties and heat aging properties of EPDM as well as antioxidant on its heat aging properties were investigated. The results showed that the EPDM cured with SEV or EV had better heat aging properties and that cured with CV had better mechanical properties; and antioxidant gave little effect on heat aging properties of EPDM.

Keywords: EPDM; CV; SEV; EV; heat aging properties

宝应县曙光助剂厂防老剂 MMB 投产

中图分类号: TQ330.38⁺2 文献标识码: D

江苏省宝应县曙光助剂厂 2001 年 9 月成功生产了第一批防老剂 MMB, 其化学名称为 2-巯基甲基苯并咪唑。该产品主要适用于 NBR。经北京橡胶工业研究设计院检测证实, 使用防老剂

MMB 的胶料强伸性能优于使用防老剂 MB(2-巯基苯并咪唑)的胶料, 而两者耐臭氧老化性能相差无几。防老剂 MMB 的价格低于防老剂 MB, 是 MB 的理想替代产品。目前, 防老剂 MMB 已批量生产, 投放市场后受到广大用户好评。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)