

过氧化物硫化 EPDM 发泡材料的研制

雷卫华, 赵 祺

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 探讨了采用过氧化物硫化的 EPDM 发泡材料的配方设计和工艺。EPDM 发泡材料的优化配方为: EPDM[或 EPDM/ 甲基乙烯基硅橡胶(并用比 90/10)并用体系] 100; 2[#]气相法白炭黑 50; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; 硫化剂 DCP 2~3; 氧化锌 8; 发泡剂 AC 8; 调节剂 A 1; 调节剂 B 0.5。EPDM 的塑炼辊温为 (23±5) °C, 胶料的混炼辊温为 60~70 °C。混炼后压出的胶片密实, 无气泡和杂质, 表面光滑平整。装模用的胶片完整且厚度均匀一致。胶料的硫化条件为: 一段 170 °C×(9~10) min; 二段 170 °C×10 min。优化配方的发泡材料物理性能较好。

关键词: EPDM; 发泡材料; 过氧化物; 甲基乙烯基硅橡胶; 配方设计

中图分类号: TQ333.4; TQ336.4⁺6 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)05-0274-05

EPDM 具有优异的耐热、耐老化、耐臭氧、耐候、耐化学药品性能, 良好的回弹性能, 较宽的使用温度范围(-57~+150 °C), 较好的发泡和成型性能, 常用于高性能发泡材料的制备。目前, EPDM 发泡材料已用于航空、航天、军事等重要领域^[1]。本课题探讨了采用过氧化物硫化的 EPDM 发泡材料的制备, 现简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 4045, 门尼粘度 42, 碘值 26, 中国石油吉林化工集团公司有机化工厂产品; 甲基乙烯基硅橡胶(MVQ), 牌号 110-2, 晨光化工研究院二分厂产品; 2[#]气相法白炭黑, 沈阳化工厂产品。沉淀法白炭黑, 牌号 S-760, 上海沪东化工厂产品; 乙烯-酯酸乙烯共聚物(EVA), 上海化工研究院产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP), 上海高桥化工厂产品; 2,5-二甲基-2,5-双叔丁基过氧化己烷(硫化剂双 25), 晨光化工研究院有机硅中心产品; 调节剂 A(防老剂)和 B(含硫有机化合物), 自制。

1.2 仪器及设备

XK-160 型双辊炼胶机, 上海轻工机械研究

所产品; YX-50 型压力成型机, 上海西玛伟力机械公司产品; YX-1 型邵尔 A 型硬度计、WS-1 型橡胶威氏塑性计和 QP-16 型塑性制样机, 上海化工机械四厂产品。

1.3 生产工艺

胶料在开炼机上混炼, 混炼工艺为: 生胶塑炼后, 依次加入白炭黑、机油、乙二醇、氧化锌混炼一定时间, 加入硫化剂、发泡剂混炼均匀, 出片。混炼胶停放 4~12 h 后进行裁片、称量、装模、硫化(包括一段和二硫化, 以下无说明均指一段硫化), 即得到 EPDM 发泡材料(板材)。

1.4 性能测试

(1) 硬度测试: 用邵尔 A 型硬度计测试试样表面硬度后, 切去试样表皮, 测量试样泡沫硬度。

(2) 密度测试: 用游标卡尺测量试样几何尺寸并计算试样体积 V , 用工业天平称量试样质量 m , 计算发泡材料的密度 $\rho(\rho = m/V)$ 。

(3) 塑性值测试: 用塑性制样机制作 $\Phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 用威氏塑性计(测试温度 70 °C)测试试样的威氏塑性值。

(4) 物理性能测试: 将 EPDM 泡沫材料切成厚(1.7±0.3) mm 的薄片后截取试样, 测试试样的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形等性能。

各项性能均按相应国家标准测试。

作者简介: 雷卫华(1971-) 男, 四川中江人, 中国工程物理研究院工程师, 学士, 从事橡胶、塑料材料的研究工作。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

2.1.1 主体材料

为利于发泡, 选用门尼粘度小的 EPDM 或 EPDM/MVQ(并用比 90/10)并用体系作主体材料。

2.1.2 硫化体系

EPDM 发泡材料的硫化体系主要为硫黄和过氧化物硫化体系。EPDM 胶料采用硫黄硫化体系时, 发泡材料形成以多硫键为主的交联结构, 其拉伸强度较高, 但耐热和耐老化性能略差; 采用过氧化物硫化体系时, 发泡材料形成单一的碳-碳交联键, 其耐热和耐老化性能优异, 压缩永久变形小(应力松弛稳定性好), 扯断伸长率与硫黄硫化体系发泡材料相当。因此, 制备耐热、耐老化及压缩永久变形小的高性能泡沫材料适宜采用过氧化物硫化体系。

由于含酰氧基的过氧化物在混炼中易分解且硫化效果差^[2], 因此我们选用硫化剂 DCP 和双 25 进行胶料的硫化发泡试验, 结果见表 1 和 2。从表 1 和 2 可以看出, 硫化剂 DCP 胶料的硫化速度比硫化剂双 25 胶料快。鉴于发泡剂的分解温度在 140~180 °C 的范围内, 为使胶料获得良好的发泡效果, 必须采用硫化剂 DCP 作主硫化剂, 才能使胶料的硫化速度与发泡速度匹配。经试验, 确定过氧化物硫化体系的适宜用量为 2~3 份。

2.1.3 补强剂

白炭黑是 EPDM 胶料主要的白色补强剂, 能赋予 EPDM 制品优异的性能。采用沉淀法白炭黑作补强剂, 胶料的流动性好(利于发泡), 发泡材料的扯断永久变形小。气相法白炭黑作补强剂

表 1 硫化剂 DCP 和双 25 胶料的硫化试验对比

项 目	硫化剂	
	DCP	双 25
硫化温度/°C	150~180	170~190
分解活化能/(kJ·mol ⁻¹)	170.30	154.23
硫化速度	快	慢

注: 试验配方: EPDM 90; MVQ 10; 2[#]气相法白炭黑 50; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; EVA 7; 发泡剂 AC 6; 氧化锌 9; 硫化剂 2。

表 2 硫化剂 DCP 和双 25 胶料的硫化发泡试验对比

项 目	硫化剂	
	DCP	双 25
一段硫化(硫化时间 10 min)后		
发泡效果	密度 0.39 Mg·m ⁻³ , 泡孔均匀, 孔径 0.05 mm	泡孔孔径大
硫化效果	硫化充分, 弹性好, 泡沫邵尔 A 型 硬度 28 度	柔软, 粘手, 无 弹性
二段硫化(硫化时间 12 min)后		
发泡效果	—	密度 0.83 Mg·m ⁻³ , 孔径 0.22 mm
硫化效果	性能好, 扯断永 久变形小	硫化较充分, 弹性好, 表面邵尔 A 型硬 度 55 度

注: 试验配方: 调节剂 A 1; 其余同表 1 配方。硫化温度为 170 °C。

时, 可以用二苯基硅二醇(在高温下能与白炭黑表面的羟基发生化学反应)改性, 以改变气相法白炭黑的表面形状, 改善胶料的流动性。

白炭黑对胶料硫化发泡效果的影响见表 3。由表 3 可以看出, 气相法白炭黑胶料的塑性值小, 发泡阻力较大, 发泡材料的泡孔孔径小。但气相法白炭黑发泡材料的物理性能较沉淀法白炭黑及改性气相法白炭黑好。

2.1.4 增塑剂

石蜡油、癸二酸二辛酯和 30[#] 机油具有良好

表 3 白炭黑对 EPDM 胶料硫化发泡效果的影响

项 目	沉淀法白	改性 2 [#] 气相	2 [#] 气相法
	炭黑	法白炭黑*	白炭黑
二苯基硅二醇			
用量/份	0	5	0
发泡剂 AC 用量/份	6	6	8
硫化剂 DCP 用量/份	2	3	2
威氏塑性值	0.36	0.33	0.16
硫化温度/°C	160	160	170
硫化时间/min	12	6	7
密度/(Mg·m ⁻³)	0.49	0.51	0.48
表面邵尔 A 型硬			
度/度	20	42	52
泡沫邵尔 A 型硬			
度/度	11	21	30
泡沫孔径/ μ m	0.30	0.10	0.04
发泡效果	表里均匀	表皮较厚	表皮厚

注: *先用二苯基硅二醇处理, 处理条件为 160 °C×60 min。基本配方: EPDM 100; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; 硫化剂 DCP 2; 氧化锌 9; 调节剂 A 1; 白炭黑 50。

的增塑性, 适合用作 EPDM 发泡胶料的增塑剂^[1]。为保证发泡材料的物理性能, 增塑剂的用量不宜太大, 适合为 10~20 份。

2.1.5 发泡体系

橡胶的发泡剂多为有机发泡剂, 其中以发泡剂 AC 和 H 应用最为广泛。发泡剂 AC 和 H 分别用发泡助剂氧化锌和硅油来调节发泡速率和发泡效果。发泡剂 AC 和 H 分别在氧化锌和硅油配合下的热失重曲线见图 1。从图 1 可以看出, 发泡剂 H 在较低温度下就开始分解, 分解温度范围较宽, 分解速度较慢; 发泡剂 AC 在 150 °C 以下分解很少, 在 160 °C 以上分解速度较快, 适宜发泡温度为 160~180 °C。

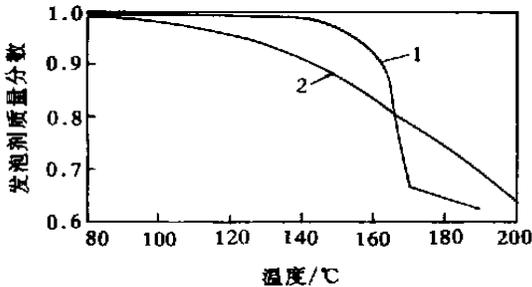


图 1 发泡剂 AC 和 H 的热失重曲线

1—发泡剂 AC(发泡助剂为氧化锌); 2—发泡剂 H(发泡助剂为硅油)

发泡体系对 EPDM 胶料发泡效果的影响见表 4。从表 4 可以得出, 发泡剂 H/硅油发泡体系的发泡材料泡孔致密、均匀; 但长时间停放后, 发泡剂 H/硅油发泡体系的发泡材料密度显著增大, 而发泡剂 AC/氧化锌发泡体系的发泡材料密度变化很小。因此, 宜选用发泡剂 AC/氧化锌发泡

表 4 发泡体系对 EPDM 胶料硫化发泡效果的影响

项 目	发泡体系 1 ¹⁾	发泡体系 2 ²⁾
硫化时间(170 °C)/min	6	6
密度/(Mg·m ⁻³)	0.48	0.51
表面邵尔 A 型硬度/度	52	37
泡沫邵尔 A 型硬度/度	30	29
泡沫孔径/mm	0.04	0.20
发泡效果	表里均匀	表皮较厚
存放 20 d 后的密度/(Mg·m ⁻³)	0.53	0.83

注: 1) 发泡剂 AC 8; 氧化锌 8。2) 发泡剂 H 8; 硅油 4。基本配方: EPDM 100; 2[#]气相法白炭黑 50; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; 硫化剂 DCP 2; 调节剂 A 1。

体系。

另外, 为提高胶料的发泡倍率, 还可以加入 EVA, 但 EVA 的加入会使发泡材料的弹性降低和扯断永久变形增大, 因此要获得物理性能好的发泡材料不宜加入 EVA。

2.1.6 硫化发泡调节剂

试验发现, 采用 DCP 作硫化剂的 EPDM 胶料硫化速度较快而发泡速度较慢, 在硫化接近完成时发泡才达到高峰, 结果发泡剂 AC 用量高达 8 份, 发泡材料的密度才减小至 0.50 Mg·m⁻³ 左右。为此, 采用硫化发泡调节剂来调节硫化和发泡速度, 以使硫化与发泡过程匹配, 试验结果见表 5。从表 5 可以看出, 调节剂 A/B 并用体系的胶料硫化发泡时间较长, 发泡材料密度小、均匀性好、硬度低, 这表明调节剂 B 具有延迟硫化时间、降低硫化程度的作用, 因此硫化发泡调节剂采用调节剂 A/B 并用体系。

表 5 硫化发泡调节剂对 EPDM 胶料硫化发泡效果的影响

项 目	空白	调节剂	
		A ¹⁾	A/B 并用体系 ²⁾
硫化时间(170 °C)/min	5.5	6.0	9.0
密度/(Mg·m ⁻³)	0.65	0.53	0.49
表面邵尔 A 型硬度/度	50	52	42
泡沫邵尔 A 型硬度/度	37	30	35
发泡效果	表皮较厚	表皮较薄	表里均匀

注: 1) 调节剂 A 1。2) 调节剂 A 1; 调节剂 B 0.5。基本配方: EPDM 100; 2[#]气相法白炭黑 50; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; DCP 2; 发泡剂 AC 8; 氧化锌 8。

2.1.7 优化配方

确定 EPDM 发泡材料的优化配方为: EPDM [或 EPDM/MVQ (并用比 90/10) 并用体系] 100; 2[#]气相法白炭黑 50; 30[#]机油 10; 乙二醇 3; 硫化剂 DCP 2~3; 氧化锌 8; 发泡剂 AC 8; 调节剂 A 1; 调节剂 B 0.5。

2.2 工艺条件

2.2.1 混炼工艺

根据 ASTM D 3568—81 标准, EPDM 胶料应在开炼机上混炼, 辊温为 (23±5) °C。由于采用的 XK-160 型开炼机无冷却水装置, 因此混炼

中胶料和辊筒只能自然降温。根据 EPDM 塑性和粘辊性差、不易与配合剂混合的特点,胶料混炼工艺确定为:EPDM 在 $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的辊温下薄通 5~10 次后,在辊温为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 的条件下先加入 30[#] 机油(改善包辊效果),再依次加入白炭黑、乙二醇、氧化锌、硫化剂和发泡剂,配合剂全部混入胶料后,在 0.2~0.5 mm 的辊距下薄通 10~15 遍,以保证胶料混炼均匀。但胶料不能过炼,以免其塑性值过大。

混炼后压出的胶片应密实,无气泡和杂质,表面光滑平整。装模用的胶片要完整且厚度均匀一致,最好不用小胶块粘接边角,否则会造成发泡胶板不平整和局部脱胶等问题。

2.2.2 硫化条件

(1)一段硫化

一段硫化温度和时间对 EPDM 发泡胶料硫化发泡性能的影响见表 6 和 7。由表 6 和 7 可以看出,硫化时间一定,硫化温度越高,胶料的硫化

速度越快,发泡材料的密度越大、硬度越高;硫化温度一定,硫化时间越长,胶料硫化程度越高,发泡材料的密度越大、硬度越高。从表 7 还可以看出,硫化时间为 6 min,胶料欠硫;硫化时间超过 10 min,发泡材料密度过大。因此,要保证 EPDM 发泡材料密度适中和物理性能良好,必须严格控制硫化时间。EPDM 发泡胶料适合的一段硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times (9 \sim 10) \text{ min}$ 。

(2)二段硫化

为进一步提高硫化程度,发泡材料应进行二段硫化,但二段硫化的时间不宜太长,以免发泡材料出现脱皮和起泡问题。二段硫化条件确定为: $170^\circ\text{C} \times 12 \text{ min}$ 。

2.3 发泡材料力学性能

用本研究确定的优化配方和工艺条件制得的发泡材料物理性能见表 8。从表 8 可以看出,EPDM 和 EPDM/MVQ 并用体系发泡材料的拉伸强度和硬度较高,扯断伸长率较大,扯断永久变

表 6 EPDM 发泡胶料的硫化温度-时间效应

项 目	硫化时间(170°C)/min				硫化时间(160°C)/min	
	3.5	4.0	4.5	6.0	4.0	6.0
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.25	0.30	0.43	0.55	0.19	0.33
泡沫邵尔 A 型硬度/度	10	13	19	27	5	11

注:试验配方:补强剂为改性 2[#]气相法白炭黑,其余同优化配方(主体材料为 EPDM)。

表 7 EPDM 发泡胶料的硫化时间效应

项 目	硫化时间(170°C)/min			
	6	9	10	11
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.38	0.49	0.60	0.64
泡沫邵尔 A 型				
硬度/度	28	35	45	47
硫化效果	芯部欠硫	较好	好	好

注:试验配方为优化配方(主体材料为 EPDM)。

表 8 较好配方的发泡材料力学性能

项 目	主体材料	
	EPDM	EPDM/MVQ
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.52	0.55
泡沫邵尔 A 型硬度/度	30	38
拉伸强度/MPa	3.2	3.3
扯断伸长率/%	540	510
扯断永久变形/%	2.5	2.9

注:一段硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times 9.2 \text{ min}$,二段硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times 12 \text{ min}$ 。

形较小,综合物理性能较好。

3 结论

(1)采用硫化剂 DCP 的 EPDM 发泡材料耐热性能、耐老化性能好,压缩永久变形小。

(2)采用气相法白炭黑作补强剂,EPDM 胶料的塑性值小,发泡材料的泡孔微细,物理性能好。

(3)采用发泡剂 AC/氧化锌发泡体系,EPDM 发泡材料的收缩率小,泡孔微细。

(4)用调节剂 A/B 并用体系调节硫化和发泡速度,EPDM 胶料能获得良好的硫化和发泡效果。

(5)EPDM 发泡胶料的适宜硫化条件为:一段 $170^\circ\text{C} \times (9 \sim 10) \text{ min}$;二段 $170^\circ\text{C} \times 12 \text{ min}$ 。

参考文献:

- [1] Wang C S. Effects of foaming variables on density and morphology of expanded ethylene-propylene terpolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(4): 1 205-1 215.
- [2] 王明成, 王清元, 刘圣仑. 硅橡胶/三元乙丙橡胶共混研究[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(1): 10-16.
- [3] 缪桂韶. 炭黑与软化剂对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(4): 1-3.

收稿日期: 2001-11-27

Development of peroxide-vulcanized EPDM foam

LEI Wei-hua, ZHAO Qi

(Chinese Research Institute of Engineering physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The formulation and processing technology of peroxide-vulcanized EPDM foam were investigated. The optimized formula of EPDM foam was as follows: EPDM or EPDM/MVQ (90/10) 100; 2[#] fume silica 50; 30[#] engine oil 10; glycol 3; DCP 2~3; zinc oxide 8; blowing agent AC 8; conditioning agent A 1; conditioning agent B 0.5. EPDM was plasticated at (23±5) °C and the compound was mixed at 60~70 °C. The milled sheet featured uniform, dense, smooth and free of air bubble and foreign impurity. The vulcanizing conditions were as follows: for first stage, 170 °C×(9~10) min; for second stage, 170 °C×10 min. The optimized formula gave EPDM foam better physical properties.

Keywords: EPDM; foam; peroxide; MVQ; formulation

橡胶小辞典 4 条

船尾橡胶密封 rubber seal for ship behind shaft 系用于船舶尾轴的旋转密封, 有封油、封水的双重作用, 一般由密封元件和夹持定位部件组成, 是船舶动力装置的一个重要部件。由于工作环境恶劣, 且安装于船外水线下, 维修十分困难, 因此对密封装置要求较高。其结构形式主要有如下 5 种。(1)油圈式: 系由三道油圈和三道油令板组成; (2)骨架油封式: 属于一种轴向阻油的接触式唇形密封, 一般用 3~4 道油封组合而成, 其中两道阻水, 两道阻油; (3)浮动式密封: 一般由三道橡胶骨架油封及防震衬套组成, 可克服骨架油封对轴径向跳动适应性差的缺点; (4)端面密封: 是由橡胶密封和金属零件组合的密封装置, 常用于中型船舶; (5)辛泼莱克斯密封: 其密封元件由 3 个唇部装有箍紧弹簧的辛泼莱克斯橡胶密封圈组成。此种密封对轴道追随性好, 适应面广, 密封效果好, 使用寿命长。

J 形及 L 形密封 J-type and L-type rubber seal 两种均为唇形橡胶密封, 截面形状分别为 J

形和 L 形。多为纯橡胶制品, 也有少数是夹布制品。根据使用条件, 一般用 NR 或 NBR 制造。结构较简单, 摩擦力低, 专用于气压或液压机械设备的活塞及活塞杆密封, 工作压力在 1 MPa 以下, 如用于汽车和火车制动系统及离合器操纵系统中, 起传递压力和密封的作用。

伸缩缝用橡胶密封 space rubber seal 橡胶密封的一种。主要用于各种建筑物的伸缩缝, 起防水、密封以及缓冲作用, 以适应建筑物因气温变化而产生的热胀冷缩和尺寸变化。一般用耐老化性能优良的 CR, IIR 和 EPDM 等制作。产品包括截面为各种形状、尺寸的硫化胶片、胶条, 或者用密封膏及液态密封胶灌注后室温硫化而成。

吸水膨胀密封胶条 expandable rubber sealing strip when water absorption 橡胶密封胶条的一种。胶料中配合有吸水材料, 在干燥状态下与一般实心密封胶条并无差别, 当与水接触时立即吸收水分体积迅速膨胀并充塞于缝隙各空间, 堵塞、切断水流通渠道而达到止水密封效果。常用于房屋建筑及地下工程接缝部位止水密封。