

胶管胶带用硫化剂和防老剂

Sinha D P, Jablonowski Tom, Ohm Bob, Vanis Vem
(Uniroyal Chemical a Crompton bussiness)

摘要: 越来越高的汽车发动机温度对在汽车中使用的胶管和胶带用聚合物提出了更严格的要求。本文综述了胶管和胶带中使用的聚合物, 并针对提高耐热、耐屈挠疲劳和耐臭氧老化性能讨论了每一种聚合物用的硫化体系和防老剂搭配。

关键词: 胶管; 硫化剂; 防老剂

中图分类号: TQ336. 2; TQ336. 3 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X (2002)12-0753-08

传统上, 许多胶管和胶带胶料都采用硫黄硫化体系硫化。其硫化胶的耐热性能可通过减少或避免使用元素硫加以改善, 因为这样可尽量减少或消除多硫交联键并主要生成单硫或双硫交联键。为了得到最佳的耐热性能必须使用过氧化物, 因为用过氧化物硫化时可以生成热稳定性更好的碳-碳交联键。

在使用过氧化物时, 需要特别注意其它的添加剂。例如防老剂(包括抗氧化剂和抗臭氧剂)的选择就需要更加严格, 因为许多防老剂会干扰过氧化物硫化。另外, 在使用过氧化物时, 要减小酸性填料的用量以防止过氧化物阳离子分解而导致的硫化程度过低(表现为较低的硬度、较低的模量和较高的压缩永久变形)。如有可能, 添加碱性化合物, 如氧化锌或氧化镁, 通常可以提高过氧化物的交联效率。还有, 石蜡油效果较好, 要避免使用芳烃油和溶剂。本文将列举一些胶带聚合物(CR, HNBR 和 EPDM)用的硫化体系和防老剂搭配, 并讨论特定胶管用的硫化体系和防老剂搭配。本文中涉及到的部分原材料示于表 1。

1 氧化和抗氧化剂

与氧发生反应后, 交联聚合物的性能会劣化。质量分数低至 0.01 ~ 0.02 的结合氧就可导致硫化胶性能非常显著的下降。任何形式的能量, 如热、光或机械应力, 都会破坏聚合物键而导致氧化反应的开始。

抗氧化剂是一种可干扰氧化反应历程的物

表 1 文中涉及的原材料

原材料	化学名称	商品名
防老剂 αMSDPA	α-甲基苯乙烯化二苯胺	Naugard 445
防老剂 ADPA	丙酮-二苯胺反应产物	AM INOX
防老剂 BHT	甲基苯酚	Naugard BHT
硫化剂 Bis-40	对(叔丁基过氧异丙苯基)苯, KE 陶土质量分数为 0.40	VulCup 40-KE
防老剂 CBS	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	DALAC S
CSM-40	氯磺化聚乙烯	HYPALON 40
CR-W	秋兰姆改性氯丁橡胶	Neoprene W
硫化剂 DCP-40	过氧化二异丙苯(碳酸钙质量分数 0.40)	DICUP 40C
防老剂 DAPD	N, N'-二芳基对苯二胺	Novazone AS
促进剂 DOTG	二邻甲苯胍	VANAX DOTG
防老剂 DPPD	N, N'-二苯基对苯二胺	Naugard J
促进剂 DPTT	六硫化双(1, 5-亚戊基)秋兰姆	TETTRONE
硫化剂 DT DM	二硫化二吗啉	NAUGEX SD-1
防老剂 IPPD	N-异丙基-N'-苯基对苯二胺	Flexzone 3C
HNBR	氢化丁腈橡胶	ZETPOL 2010
HNBR-B	氢化丁腈橡胶	ZETPOL 20302
活性助剂 MBM	N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺	HVA-2
促进剂 MBTS	二硫化苯并噻唑	NAUGEX M BTS
防老剂 MTI	2-巯基甲苯咪唑	VANOX MTI
防老剂 NBC	二丁基二硫代氨基甲酸镍	Naugard NBC
防老剂 ODPA	辛基化二苯胺	Octamine
防老剂 PANA	烷基苯基萘胺	Naugard PANA
防老剂 SDPA	苯乙烯化二苯胺	Naugalube 635
活性助剂 TAIC	三烯丙基异氰脲酸酯	DIAK 7
防老剂 TAPTD	2, 4, 6-三(N-1, 4-二甲基戊基-对苯二胺)-1, 3, 5-三嗪	Duazone 37
活性助剂 TMPTAE	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer 350
防老剂 TMQ	1, 2-二氢化-2, 2, 4-三甲基喹啉聚合物	Naugard Q
防老剂 TNPP	三(壬基苯基)亚磷酸酯	Polygard
增塑剂 TP-95	己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯	TP-95
防老剂 TPPD	N-苯基-N'-对甲苯基磺酰基对苯二胺	Aranox
促进剂 ZDBC	二丁基二硫代氨基甲酸锌	BUTAZATE
促进剂 ZDMC	二甲基二硫代氨基甲酸锌	METHAZATE
防老剂 ZM TI	2-巯基甲苯咪唑锌	VANOX ZMTI

质。为了尽可能地提高抗氧化效率,可将自由基捕捉型和过氧化物分解型两种类型的防老剂配合使用,因为配合使用比单独使用其中任何一种都能更好地提供氧化保护。典型的主防老剂或称自由基捕捉型防老剂是受阻胺类(如防老剂 ODPa)和酚类(如防老剂 BHT)。

次防老剂或称过氧化物分解型防老剂以防老剂 TNPP 为代表。与单用酚类防老剂相比,使用亚磷酸酯为次防老剂的防老剂搭配通常可改善胶料的耐变色性。

一些物理方法会导致防老剂的丧失。如果防老剂是挥发性的,那么在较高的温度下使用时,它们就会从橡胶制品中蒸发出去。几种胺类防老剂在 177 °C 下的挥发特性如图 1 所示。

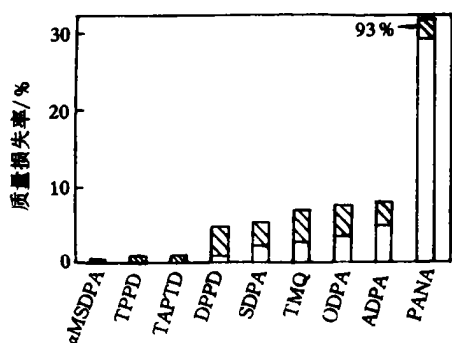


图 1 防老剂在 177 °C 时的挥发性
空白—15 min; 阴影—60 min

在本对比中,防老剂 PANA 是挥发性最强的。挥发性最弱的 3 种防老剂是防老剂 TPPD、防老剂 TAPTD 和防老剂 αMSDPA。防老剂 αMSDPA 在低挥发性方面要胜过它的辛基化(防老剂 ODPa)和苯乙烯化(防老剂 SDPA)同类。

浸入液体中工作的橡胶制品中的防老剂可能会被工作液体抽出。图 2 所示为几种胺类防老剂

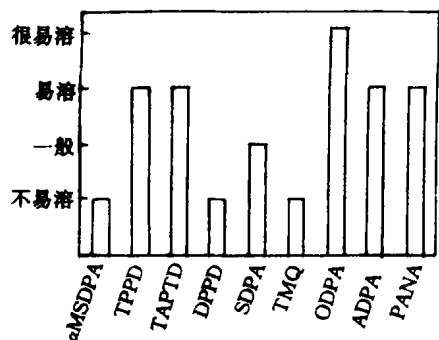


图 2 防老剂在正庚烷中的溶解性

在正庚烷中的相对溶解性。正庚烷是现代典型的烃类电机油。溶解性最小的防老剂是防老剂 αMSDPA、防老剂 DPPD 和防老剂 TMQ。浸在烃类液体中时,预计它们会更有可能会保留在橡胶制品中从而提供更长时间的氧化保护。

2 臭氧化和抗臭氧剂

臭氧在空气中的含量很低(质量分数约为 5×10^{-8})。臭氧通常是由于阳光作用在烟雾制品上形成的,因此在夏天,其质量分数通常会上升至 $30 \times 10^{-8} \sim 40 \times 10^{-8}$ 。这样的含量对人和橡胶制品都是有害的。

臭氧降解可通过橡胶制品表面变色(即泛白)观察到。橡胶制品泛白一般发生在夏初。拉伸制品暴露于臭氧之中会产生裂纹,而且裂纹将沿着与拉伸力方向垂直的方向增长。防止臭氧裂纹对于需要较长使用寿命的橡胶制品来说是很重要的。一般情况下,臭氧对饱和聚合物没有影响,只有主链不饱和的二烯类聚合物才会受到臭氧的侵袭。

臭氧化防护的常用方法是依靠在橡胶表面上形成的可抵御臭氧侵袭的隔离层。橡胶配方设计人员有几种可行的方法对使用中的橡胶部件进行臭氧化防护。但如许多配方设计一样,往往要进行折衷协调。

中等相对分子质量和结构的蜡可以在橡胶表面形成一层物理隔离层。这就提供了一条非污染、不变色的静态臭氧化防护途径。

对苯二胺(PPD)抗臭氧剂可提供动态臭氧化防护,但它们通常是易变色和污染性的。主要对苯二胺类抗臭氧剂化学结构如图 3 所示。

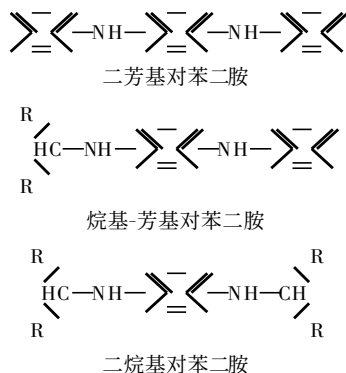


图 3 对苯二胺类抗臭氧剂化学结构

动态环境下的不污染臭氧化防护可使用防老剂 TAPTD, 其配方示例将在后面给出。

二芳基对苯二胺是对苯二胺中挥发性最小的品种(如图 2 所示)。防老剂 DPPD 的挥发性与常用的抗氧化剂相当。

烷基-芳基对苯二胺可捕捉烷氧自由基而提供抗氧化的附加功能, 烷基-芳基对苯二胺是最流行的污染型抗臭氧剂。

二烷基对苯二胺形成类焦油的低聚物, 提供一层不易渗透的表面隔离层来抵御臭氧侵袭。因此, 二烷基对苯二胺可单独使用以提供臭氧化防护, 而二芳基对苯二胺和烷基-芳基对苯二胺需要与蜡配合使用。二烷基对苯二胺是典型的挥发性最强的污染型抗臭氧剂, 也是使焦烧时间缩短最多的对苯二胺。

3 胶带用聚合物

3.1 CR

多年来, V 带用标准聚合物为氯丁二烯与硫的共聚物。这些聚合物单用金属氧化物就可以硫化, 但是加入有机促进剂, 如硫脲, 可以加快其硫化速度。CR 中的多硫键制约了其硫化胶的耐高温性能。越来越多的流线形汽车外形限制了发动机舱的尺寸。为了提高燃油效率又提高了发动机的工作温度。虽然很多新的汽车设计要求都已超出了 CR 的使用极限, 但是仍有许多 CR 制作的 V 带在使用。

CR 用标准防老剂是防老剂 ODPA。混炼时, 防老剂 ODPA 和氧化镁通常是最先加入的配合剂。防老剂 ODPA 还可改善胶料的抗臭氧化性能(见表 2)。

由表 2 可见, 以防老剂 IPPD 为代表的烷基-芳基对苯二胺易焦烧, 贮存稳定性也不好。最不易使 CR 焦烧的对苯二胺是二芳基对苯二胺, 如防老剂 DAPD。如需无污染的臭氧防护, 可采用防老剂 TAPTD, 表 3 示出了配方实例。添加防老剂 DAPD 的胶料由于二芳基对苯二胺的喷出而变为棕色, 而防老剂 TAPTD 和 ODPA 胶料均保持了黑色。

图 4 所示为 CR 中蜡和抗臭氧剂对臭氧化裂纹的影响。

表 2 CR 用防老剂对比

防老剂类型	门尼焦烧	臭氧老化
	增大 ¹⁾	时间 ²⁾ /h
空白	10	20
2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	16	21
2, 2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	11	27
石蜡	8	36
防老剂 NBC	10	36
防老剂 ODPA	8	48
防老剂 ADPA	25	60
防老剂 IPPD	200	75
防老剂 DPPD	34	110

注: 1) 38 ℃放置 2 周后 121 ℃门尼粘度增大值; 2) 质量分数为 300×10⁻⁸ 的臭氧气氛中采用辊筒屈挠法老化至 4 级的时间。

配方: CR 100; 硬脂酸 0.5; 高活性氧化镁 4; 防老剂(如表中所示) 2; 炭黑 N774 29; 氧化锌 5; 促进剂 NA-22(质量分数 0.75) 0.66。

表 3 CR 用胺类防老剂对比

项 目	ODPA	DAPD	TAPTD
组分用量/份			
CR-GW	100	100	100
增塑剂	5	5	5
氧化镁	4	4	4
加工助剂	3	3	3
MT 炭黑 N990	50	50	50
硬质高岭土	50	50	50
氧化锌	5	5	5
促进剂 DPTT	1.5	1.5	1.5
促进剂 DOTG	0.5	0.5	0.5
亚乙基硫脲(质量分数 0.75)	0.75	0.75	0.75
防老剂 ODPA	2	0	0
防老剂 DPPD	0	2	0
防老剂 TAPTD	0	0	2
门尼焦烧 $t_3(121\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	6.5	5.9	6.0
硫化仪数据(160 ℃)			
t_{s1}/min	1.2	1.1	1.2
t_{90}/min	7.9	7.4	6.3
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	7.6	8.7	8.4
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	52.9	54.2	55.4
硫化胶性能(160 ℃×20 min)			
邵尔 A 型硬度/度	70	74	72
300%定伸应力/MPa	18.6	18.2	18.4
拉伸强度/MPa	21.6	21.5	21.0
扯断伸长率/%	400	390	370
老化后性能(135 ℃×120 h)			
邵尔 A 型硬度/度	91	86	88
拉伸强度/MPa	13.4	14.4	11.5
扯断伸长率/%	80	90	60
静态(拉伸 40%)耐臭氧性能/h	120	>192	>192
动态(拉伸 25%)耐臭氧性能/h	96	264	192

注: 耐臭氧性能试验条件均为温度 40 ℃, 臭氧质量分数 50×10⁻⁸。

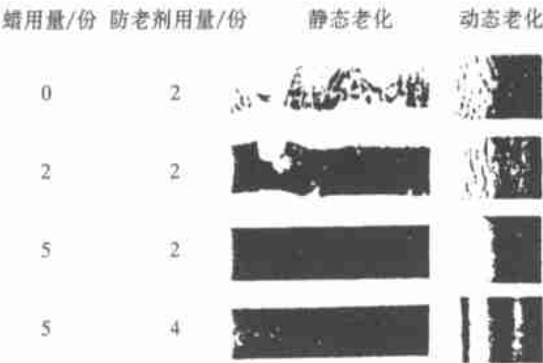


图 4 蜡和抗臭氧剂对 CR 臭氧氧化裂纹的影响
静态臭氧化条件为 100×10^{-6} , 200 h; 动态臭氧化
条件为 3×10^{-6} , 180 h

由图 4 可见,对苯二胺与蜡配合使用可得到最好的臭氧化防护效果。经适当配合,CR 胶料可在 120℃下工作。

3.2 HNBR

HNBR 具有优异的耐热和耐油性能,通过适当配合还可具有较好的耐屈挠疲劳性能。它是日本同步带用的主要聚合物,目前在欧洲的应用也不断增多。在选择硫化体系时要考虑到耐热和耐屈挠疲劳性能的平衡。虽然过氧化物硫化胶的耐热性能最好,但低硫或无硫硫化体系通常具有比过氧化物更好的耐屈挠疲劳性能。Upadhyay 在这方面的工作示于图 5。

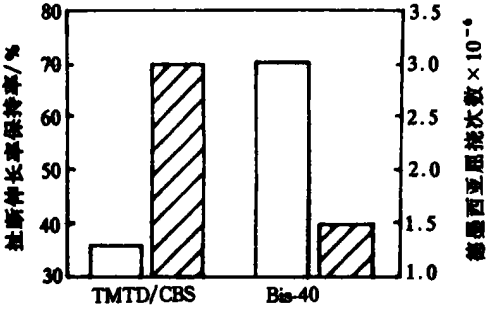


图 5 HNBR 的热老化和德墨西亚屈挠性能
空白—150℃×336 h 老化后扯断伸长率保持率;
阴影—德墨西亚屈挠次数(裂口增长至 1.3 cm)

Brown 报道,HNBR 在较高温度下具有优异的韧性和高动态模量。使用过氧化物硫化时,还可以使二丙烯酸锌发生聚合而就地生成填料。

与许多过氧化物硫化的聚合物一样,为优化高温性能,HNBR 中防老剂的选择也是十分重要的。一般推荐将防老剂 α MSDPA 和防老剂增效剂(如防老剂 ZMTI)配合使用。Unipoly 化学公

司实验室的研究表明,增效剂单独使用时胶料的耐高温老化性能相对较差。因此,增效剂与防老剂 α MSDPA 的用量比就不像防老剂总用量那么重要。作为较经济的组分,防老剂 α MSDPA 的用量提高也能使 HNBR 获得较好的耐老化性能,试验数据示于表 4。

表 4 防老剂对过氧化物硫化 HNBR 性能的影响

项 目	防老剂 α MSDPA 用量/份			
	0	0.5	1	1.5
组分用量/份				
HNBR	100	100	100	100
炭黑 N762	50	50	50	50
氧化锌	5	5	5	5
防老剂 α MSDPA	0	0.5	1	1.5
防老剂 ZMTI	1	1.5	1	0.5
加工助剂	2	2	2	2
硫化剂 Bis-40	8	8	8	8
活性助剂 MBM	3	3	3	3
硫化仪数据(177℃)				
t_{s2}/min	0.7	0.8	0.7	0.7
t_{90}/min	5.3	5.5	5.4	5.3
$M_1/(N\cdot m)$	9.7	9.3	9.6	9.6
$M_H/(N\cdot m)$	82.2	80.2	78.9	77.6
硫化胶性能(177℃×14 min)				
邵尔 A 型硬度/度	71	71	70	71
100%定伸应力/MPa	11.7	10.8	11.2	9.4
拉伸强度/MPa	27.1	27.6	25.4	23.9
扯断伸长率/%	190	220	190	190
老化后性能(177℃×21 d)				
邵尔 A 型硬度/度	86	81	81	80
拉伸强度/MPa	0.4	24.8	24.2	24.4
扯断伸长率/%	60	120	110	120
压缩永久变形(175℃×70 h)/%	23	25	25	23

有一些胶带可能并不需要发挥 HNBR 所有的耐热潜能。此时可以用混炼型聚氨酯等量替代部分价格较高的 HNBR(见表 5)。通常,在 HNBR 中加入 30 份混炼型聚氨酯不会造成胶料性能的显著劣化。

3.3 EPDM

已经可以确定,胶带在某些用途中偶尔接触油脂不会造成胶带破坏。因此可以使用烃类聚合物(如 EPDM)作为胶带的主体材料。除了相对经济以外,EPDM 还可通过配合获得优异的耐热和耐屈挠疲劳性能。

许多硫黄硫化的 EPDM 胶料除了在聚合时加入的成分外无需再添加任何防老剂。这些胶

表 5 HNBR 与混炼型聚氨酯共混物的性能

项 目	混炼型聚氨酯用量/ 份			
	100	50	30	0
组分用量/ 份				
HNBR-B	0	50	70	100
混炼型聚氨酯 Vib Rathane 5004	100	50	30	0
氧化镁	0	4	4	4
氧化锌	0	1	1.4	2
防老剂 ZM TI	0	0.4	0.4	0.4
炭黑 N550	40	45	47	50
增塑剂 TOTM	0	10	10	10
增塑剂 TP-95	10	0	0	0
稳定剂 7000	2	2	2	0
硬脂酸	0.3	0.3	0.3	0.3
加工助剂	1	1	1	1
活性助剂 TAIC	0	2	2	2
硫化剂 DCP-40	6	7	7.4	8
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52	54	57	71
硫化仪数据(160 ℃)				
t_{s1}/min	1.0	0.8	0.7	0.6
t_{90}/min	8.6	12.7	13.5	14.8
硫化胶性能(160 ℃)				
硫化时间/ min	12	20	20	20
邵尔 A 型硬度/ 度	69	68	68	68
100%定伸应力/ MPa	5.2	7.0	5.7	5.3
拉伸强度/ MPa	19.4	19.5	18.7	23.7
扯断伸长率/ %	490	270	260	290
老化后性能(135 ℃× 168 h)				
邵尔 A 型硬度/ 度	74	79	76	76
拉伸强度/ MPa	22.4	18.4	19.4	19.0
扯断伸长率/ %	340	170	180	160
老化后性能(150 ℃× 70 h)				
邵尔 A 型硬度/ 度	74	78	79	78
拉伸强度/ MPa	22.8	17.5	17.1	13.9
扯断伸长率/ %	320	140	120	105
压缩永久变形(150 ℃× 22 h)/ %	98	35	26	24
DIN 磨耗量/ mm ³	61	106	82	81

料,尤其是低硫或无硫配方胶料,在不添加防老剂时就已具有相当好的耐热性能。

然而,为了获得硫黄硫化时最好的耐热性能,另外加入一些强效防老剂可进一步改善胶料的耐热性能。硫黄硫化 EPDM 胶料中使用高效自由基捕捉型防老剂和其与防老剂增效剂搭配使用时的性能对比如表 6 所示。

两种添加防护体系胶料的耐热性能均比不加防老剂的对比胶料好。而且两种防老剂搭配使用的胶料烘箱空气老化后的性能要比单用自由基捕捉型防老剂好。

正如前面所述,过氧化物硫化时要加入防老剂才能使硫化中生成的碳-碳键的耐热老化性能

表 6 各种硫黄硫化 EPDM 胶料的性能

项 目	无抗臭 氧剂	自由基 捕捉型	并用
组分用量/ 份			
EPDM Royaleno 580HT	100	100	100
氧化锌	5	5	5
炭黑 N550	75	75	75
石蜡油	30	30	30
硬脂酸锌	1.5	1.5	1.5
促进剂 MBTS	3	3	3
促进剂 ZDBC	1.5	1.5	1.5
促进剂 TM TD	0.8	0.8	0.8
硫化剂 DTDM	0.8	0.8	0.8
硫黄	0.7	0.7	0.7
防老剂 ADPA	0	3	1
防老剂 MTI	0	0	2
门尼焦烧 $t_5(125\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	22.0	23.5	22.5
硫化仪数据(165 $^{\circ}\text{C}$)			
t_{s2}/min	4.3	4.2	4.5
t_{90}/min	10.7	10.8	14.2
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.6	24.2	24.3
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	73.7	71.2	72.1
硫化胶性能(165 $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$)			
邵尔 A 型硬度/度	68	69	72
300%定伸应力/MPa	7.3	6.0	5.3
拉伸强度/MPa	12.8	12.4	12.0
扯断伸长率/%	515	595	615
老化后性能(175 $^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$)			
邵尔 A 型硬度/度	81	84	82
拉伸强度/MPa	3.1	7.1	12.7
扯断伸长率/%	30	95	190
老化后性能(165 $^{\circ}\text{C}\times 672\text{ h}$)			
邵尔 A 型硬度/度	80	85	82
拉伸强度/MPa	12.7	14.6	12.6
扯断伸长率/%	165	190	225
老化后性能(150 $^{\circ}\text{C}\times 1\text{ }000\text{ h}$)			
邵尔 A 型硬度/度	83	83	82
拉伸强度/MPa	6.8	10.5	14.4
扯断伸长率/%	50	120	210
压缩永久变形(125 $^{\circ}\text{C}\times 22\text{ h})/\%$	67	70	81

充分发挥。典型的聚合型喹啉防老剂与过氧化物并用效果如表 7 所示。

尽管防老剂 TMQ 对过氧化物硫化的干扰最小(模量下降较小,压缩永久变形增大较小),但是更强的自由基捕捉型防老剂 ADPA 却可达到更好的高温老化后物理性能。防老剂 ADPA 和防老剂增效剂 MTI 搭配使用提供了最佳的烘箱空气老化后综合性能保持率。对比前面试验过的硫黄硫化胶料,过氧化物硫化胶都表现出更好的耐压缩永久变形性能(变形更小)。

表 7 几种过氧化物硫化的 EPDM 胶料性能

项 目	无抗臭 氧剂	TM Q	ADPA	并用
组分用量/份				
EPDM Royaleno 580HT	100	100	100	100
CSM-40	5	5	5	5
氧化锌	20	20	20	20
阻燃剂三氧化二锑	5	5	5	5
炭黑 N650	50	50	50	50
石蜡油	15	15	15	15
活性助剂 TMPTMA	2	2	2	2
硫化剂 DCP-40	7	7	7	7
防老剂 TMQ	0	3	0	0
防老剂 ADPA	0	0	3	1
防老剂 MTI	0	0	0	2
门尼焦烧 $t_5(125\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	9.8	12.5	16.0	13.3
硫化仪数据(165 $^{\circ}\text{C}$)				
t_{s2}/min	5.1	1.8	4.8	5.3
t_{90}/min	10.2	11.4	10.7	12.1
$M_1/(\text{dN}\cdot\text{m})$	45.0	40.5	40.0	42.9
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	90.6	74.6	70.7	85.7
硫化胶性能(165 $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$)				
邵尔 A 型硬度/度	66	68	67	68
300%定伸应力/MPa	7.5	4.7	4.0	5.7
拉伸强度/MPa	12.5	10.5	8.5	11.5
扯断伸长率/%	470	605	600	585
老化后性能(175 $^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$)				
邵尔 A 型硬度/度	81	86	79	79
拉伸强度/MPa	2.3	3.1	4.9	4.6
扯断伸长率/%	40	20	355	280
老化后性能(150 $^{\circ}\text{C}\times 672\text{ h}$)				
邵尔 A 型硬度/度	78	76	83	80
拉伸强度/MPa	6.7	5.8	7.8	11.2
扯断伸长率/%	245	295	365	335
老化后性能(150 $^{\circ}\text{C}\times 1\text{ }000\text{ h}$)				
邵尔 A 型硬度/度	83	82	82	78
拉伸强度/MPa	3.7	5.1	7.5	11.1
扯断伸长率/%	130	245	360	340
压缩永久变形(125 $^{\circ}\text{C}\times 22\text{ h})/\%$	34	42	52	54

EPDM V 带胶料配方示例见表 8。

这个配方的含胶率相对较高,并具有较好的回弹性和较小的压缩永久变形。过氧化物硫化体系可使胶料耐压缩永久变形性能进一步提高,而且该胶料的耐老化性能也很好。要注意此处为优化耐热性能而使用了两种防老剂。

4 胶管

4.1 散热器胶管

冷却液和散热器胶管胶料几乎全部采用 EPDM。硫黄和过氧化物这两种硫化体系均可使

表 8 EPDM V 带胶料配方和性能

项 目	数值
组分用量/份	
EPDM Royaleno 580HT	100
炭黑 N650	40
沉淀法白炭黑	10
石蜡油	10
防老剂 α MSDPA	1
防老剂 ZM TI	1.5
氧化锌	5
活性助剂 MBM	1
硫化剂 DCP-40	7.8
门尼粘度[$ML(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}$]	83
门尼焦烧 $t_3(MS, 125\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	17.7
硫化仪数据(170 $^{\circ}\text{C}$)	
t_{s2}/min	0.9
t_{90}/min	8.1
$M_1/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.6
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	48.6
硫化胶性能(170 $^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$)	
邵尔 A 型硬度/度	64
100%定伸应力/MPa	2.6
拉伸强度/MPa	11.5
扯断伸长率/%	330
老化后性能(125 $^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$)	
邵尔 A 型硬度/度	66
拉伸强度/MPa	12.6
扯断伸长率/%	320
压缩永久变形(125 $^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h})/\%$	17

用(配方示例见表 9)。

必须限制配方中炭黑的用量以得到较低的导电率。如果导电率增高,胶管胶料会吸入冷却液,形成枝状结构并在橡胶内部造成裂纹从而导致胶管过早地破坏。除了限制配方中的炭黑用量外,通常,使用过氧化物硫化可以为冷却胶管提供额外的早期破坏保护。表 9 所示配方也采取了自由基捕捉型主防老剂和防老剂增效剂搭配使用。

从表 9 可以看出过氧化物硫化胶的一些预期的良好性能,如 150 $^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 后的扯断伸长率保持率和 125 $^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 后的压缩永久变形。过氧化物硫化在耐电化学方面的优势如图 6 所示。列出硫黄硫化胶料 U 管试验结果以作参考,试验中出现轻微气泡。这种胶料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 冷却液中放置 1 周,阴极质量变化最大。

4.2 制动胶管

制动胶管可以采用 CR 或过氧化物硫化的 EPDM 制造。在温度较高的工作环境中,EPDM

表 9 EPDM 冷却胶管的电化学性能

项 目	过氧化物	硫黄 A	硫黄 B
组分用量/份			
EPDM Royalene539	50	50	50
EPDM Royalene563	50	50	50
炭黑 N762	115	115	115
重质碳酸钙 GPR325	60	60	60
石蜡油	80	80	80
氧化锌	5	5	5
防老剂 αMSDPA	1	1	1
防老剂 ZM TI	1.5	1.5	1.5
活性助剂 TMPTAE	2	2	2
硫化剂 DCP-40	8	8	8
硬脂酸	0	1	1
硫黄	0	0.5	0.5
硫化剂 DTDm	0	2	3
促进剂 ZDBC	0	2	4
促进剂 Royalac 136A	0	0	1
促进剂 DPTT	0	0.8	0
促进剂 Tuex	0	0.8	0
硫化仪数据(165 ℃)			
t_{s2}/min	1.5	3.2	3.5
t_{90}/min	10.9	9.1	9.3
硫化胶性能(165 ℃×15 min)			
邵尔 A 型硬度/度	58	60	59
200%定伸应力/MPa	3.3	3.4	3.2
拉伸强度/MPa	8.8	10.8	11.5
扯断伸长率/%	540	590	630
老化后性能(150 ℃×168 h)			
邵尔 A 型硬度/度	60	71	70
拉伸强度/MPa	8.7	11.1	11.3
扯断伸长率/%	470	200	185
压缩永久变形(125 ℃×70 h)/%	26	66	66

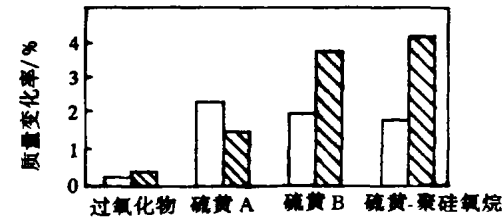


图 6 EPDM 电化学抗耐胶管电化学 U 管试验
在 80 ℃冷却液/水(50/50)中放置 1 周后的质量变化率。
空白—阳极; 阴影—阴极

的使用寿命更长一些。为了得到最大连接强度保持率和减小胶料的压缩永久变形,使用过氧化物硫化是很重要的。另外,制动胶管胶料通常较少甚至不含可抽出的油或增塑剂,目的是为了

防止在使用中收缩,可以使用 10 份液体 EPDM 替代石蜡油。这样可以显著降低胶料的门尼粘度,而不会增大胶料在 DOT4[#]制动液中的体积收缩率(见表 10)。

表 10 制动胶管用过氧化物硫化 EPDM 胶料性能

项 目	无增塑剂	液体 EPDM	石蜡油
组分用量/份			
EPDM Royalene 501	100	100	100
氧化锌	5	5	5
炭黑 N770	60	60	60
防老剂 TMQ	1	1	1
活性助剂 TMPTMA	2	2	2
硫化剂 DCP	7	7	7
液体 EPDM Trilene 77	0	10	0
石蜡油	0	0	10
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	83	69	63
硫化仪数据(177 ℃)			
t_{50}/min	3.4	3.4	3.4
t_{90}/min	12.5	13.1	12.4
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.4	2.8	2.4
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	56.0	45.0	36.8
硫化胶性能(166 ℃×30 min)			
邵尔 A 型硬度/度	73	70	66
200%定伸应力/MPa	4.6	4.0	1.7
拉伸强度/MPa	19.4	19.6	17.6
扯断伸长率/%	270	280	460
老化后性能(150 ℃×70 h)			
邵尔 A 型硬度/度	74	72	66
200%定伸应力/MPa	5.4	5.4	1.7
拉伸强度/MPa	17.7	16.5	20.4
扯断伸长率/%	215	220	470
压缩永久变形(175 ℃×22 h)/%	13	16	18
制动液中的体积变化率/%			
DOT3 [#] 制动液	+2.8	+3.1	+0.4
DOT4 [#] 制动液	+2.2	+1.9	-0.9
在三氯甲烷/丙酮(68/32)中			
抽出物比例/%	1.7	1.8	5.8

4.3 燃油胶管

有化油器的空气吸入式发动机用燃油胶管的标准结构是以 CR 作外层胶、NBR 作内层胶。硫黄硫化的 NBR 燃油胶管配方示于表 11。该胶料配方采用了防老剂并用,其中包括抽出率相对较低的防老剂 αMSDPA。

在世界上许多地方流行的燃油喷射系统中,燃油胶管通常采用 FKM 作内层胶以耐受喷射系统中燃油循环所产生的过氧化汽油。FKM 还具有较低的燃油蒸汽渗透率。

表 11 燃油胶管用 NBR 胶料性能

项 目	数值
组分用量/份	
NBR Pamacril BLT M80	100
炭黑 N762	115
硬质高岭土	60
增塑剂 TP-95	22
聚酯增塑剂	12
氧化锌	5
硬脂酸	0.5
防老剂 ADPT	1
防老剂 αMSDPA	3
硫化剂 DTDM	1
促进剂 TMTD	2.25
促进剂 CBS	2
硫化仪数据(155℃)	
t_{s2}/min	4.3
t_{90}/min	12.2
硫化胶性能(155℃×30 min)	
邵尔 A 型硬度/度	76
拉伸强度/MPa	14.1
扯断伸长率/%	360
老化后性能(125℃×70 h)	
邵尔 A 型硬度/度	87
拉伸强度/MPa	13.6
扯断伸长率/%	200
ASTM 标准燃油 C 浸泡后性能(23℃×48 h)	
邵尔 A 型硬度/度	49
拉伸强度/MPa	8.2
扯断伸长率/%	200
体积变化率/%	+33
压缩永久变形(100℃×70 h)/%	12

胶管外层胶可以采用 CPE 或 PVC/NBR。一种硫黄硫化的 NBR 燃油胶管外层胶料性能如表 12 所示。要注意此处自由基捕捉型防老剂 ADPA 和防老剂增效剂(防老剂 MTI)的并用。典型的对苯二胺类抗臭氧剂(Flexzone 6H)和 PVC/NBR 都可提供臭氧氧化防护。参考文献中还描述了胶料分别在标准燃油和混入 10 份甲基叔丁基醚、甲醇和乙醇的一种常规无铅汽油中的浸泡情况。

4.4 空调胶管

空调胶管可以选用多种聚合物制做。随着制冷剂由二氯二氟代甲烷(CFC-12)向消耗臭氧较少的四氟代乙烷(HFC-134a)过渡,适用的聚合物更加多样化。与制冷剂的这种变化一样,压缩机用润滑油也从矿物油转变为聚亚烷基乙二醇,而且系统的工作温度也有所提高。EPDM 胶管外

表 12 燃油胶管用 NBR 外层胶料性能

项 目	数值
组分用量/份	
PVC/NBR Paracril OZO	100
防老剂 ADPA	2
防老剂 MTI	1
防老剂 6PPD Flexzone 6H	1.5
炭黑 N774	60
炭黑 N650	50
己二酸酯增塑剂	15
环氧化豆油	10
促进剂 MBTS	1.5
促进剂 TMTD	1
硫化剂 DTDM	1.5
氧化锌	5.0
硫黄	0.5
硫化胶性能(168℃×20 min)	
邵尔 A 型硬度/度	85
100%定伸应力/MPa	13.0
拉伸强度/MPa	19.0
扯断伸长率/%	170
ASTM 标准燃油 B 浸泡后性能(23℃×168 h)	
邵尔 A 型硬度/度	77
100%定伸应力/MPa	8.7
拉伸强度/MPa	14.2
扯断伸长率/%	150
体积变化率/%	+17
ASTM 标准燃油 C 浸泡后性能(23℃×168 h)	
邵尔 A 型硬度/度	85
100%定伸应力/MPa	10.8
拉伸强度/MPa	14.3
扯断伸长率/%	140
体积变化率/%	+28

层胶料除了炭黑用量较大外,其它均与硫黄硫化的冷却液胶管胶料(见表 9)相似。

5 结语

本文中列出了几种胶管胶带聚合物用硫化体系和防老剂搭配的示例。硫黄硫化改为硫给予体硫化可以改善大多数此类胶料的耐热性能。为了得到最好的耐热性能,要求使用过氧化物进行硫化。在使用过氧化物硫化体系时,防老剂的选择要慎重。主防老剂和防老剂增效剂搭配使用往往效果最好。

(黄向前摘译 涂学忠校)
译自 美国“Rubber & Plastics News”,
2001-06-11, P23~34