



吉化乙丙橡胶挤出制品配方设计(二)

王积悦 杜 鹃

(吉化公司有机合成厂合成橡胶技术分中心 吉林 132022)

摘要:本文在吉化公司有机合成厂合成橡胶技术分中心几年来的大量实验基础上,对吉化乙丙橡胶(EPDM)挤出制品配方设计从生胶选择、硫化体系、补强体系、填充体系等各方面进行了细致的分析,并针对售后服务中遇到的第一线生产问题,提出了具体解决办法。

关键词:吉化 EPDM;挤出制品;配方设计

(续上期)

1.5 吸湿剂

在进行无压力连续硫化时,挤出橡胶制品实心胶条的表面经常会出现气泡,挤出海绵制品内部会出现孔分布不均匀,这些通常都是由于胶料中的水份崩沸造成的。这一般是助剂在长期存放中吸附的空气中的水分。

为防止加工助剂在存放中吸湿发潮,应配以专门的库房存放药品。如果挤出制品表面发泡是单纯由填料引起的,可将填料在一定温度下烘干后再用于实验,一般就可解决问题。不过,如是其它助剂如硫黄和促进剂,使用升温的方法是可行的。此时使用 5~15 份的吸湿剂(氧化钙)是一个简单而有效的解决方法。

在其它模压制品中,则不会出现此问题。合成橡胶技术分中心曾为此专门进行了几组实验,将挤出制品中表面有气泡的胶料经加压硫化,气泡消失,甚至即使在胶料中添加了一定量的发泡剂,经加压硫化后,其制品的表面和内部均无气泡产生。

1.6 发泡体系

1.6.1 发泡剂

发泡剂分为无机发泡剂和有机发泡剂两类。海绵橡胶主要使用有机发泡剂。相对来说,有机发泡剂的分解温度更接近橡胶的硫化温度(130~200℃),且加工稳定性和发气量稳定性较好,其分

解的氮气可以在橡胶中产生气泡而制成海绵橡胶。

发泡剂 OB(OBSH):该发泡剂特别适用于 EPDM 的挤出硫化发泡,也是目前合成橡胶技术分中心采用较多的一种。由于其无污染,可制得白色海绵橡胶。其缺点是发气量小,即使大量使用也无法制得高发泡倍率的海绵胶,而且随着用量的增大,会导致显著延迟硫化。另外,其分散效果不佳。

发泡剂 AC(ADCA):多用于制备聚乙烯等塑料泡沫。单独使用时其分解温度为 200℃,在含有氧化锌、硬脂酸锌和含锌促进剂等配合的胶料中,其分解温度可降至 130~180℃。该发泡剂发泡量较大,可制得高发泡倍率且表皮良好的海绵橡胶。与 OB 不同的是,AC 容易受橡胶中水分影响而显著阻碍硫化。

发泡剂 H(DPT)价格较低,发气量大,但分解产物有毒,难以操作。

1.6.2 硫化速度与发泡速度

前面我们对挤出制品的硫化体系进行了分析,但对于海绵制品的分析还远远不够。比一般挤出制品复杂,海绵制品必须对发泡速度和硫化速度进行细致的探讨。因为硫化速度直接影响到海绵橡胶的密度(发泡倍率)、吸水率(开孔气泡增加而吸水率增大)和表皮状态是否良好。海绵橡胶硫化速度和发泡速度的平衡非常重要。发泡早

表 3 常用发泡剂

商品名	化学名称	分解温度/℃	发气量/(ml·g ⁻¹)
发泡剂 OB(N#5000)	4-4 氧双苯磺酰肼 OBSH	157~162	115~135
发泡剂 AC	偶氮二甲酰胺(ADCA)	195~210	190~240
发泡剂 H(发泡剂 D)	二亚硝基五亚甲基四胺(DPT)	200~205	232~252

于硫化,气体由橡胶表面跑掉,造成发泡不足和表面不光滑;若硫化早于发泡时,胶料粘度增大,发泡困难,造成发泡不足。低温长时间低速硫化会导致制品表皮薄,生成开孔多;高温短时间高速硫化会导致制品表皮厚,生成的闭孔较多。

1.6.3 发泡剂对硫化行为的影响

一般来说,发泡剂的加入会直接影响到硫化速度和硫化胶密度。

由于分解产物的促硫化功能,发泡剂 H 和发泡剂 H/BK 并用胶的硫化起步速度变快;发泡剂 AC 对硫化有延缓作用,在 BK 存在的情况下,这种作用更加明显;延迟硫化速度最为显著的为 OBSH,同时其分解产物呈酸性,与硫黄等化学药品相互反应,降低了硫化体系化学药品的作用。

2 挤出制品配方实例

通过几年的努力,合成橡胶技术分中心在挤出制品配方设计中积累了宝贵的经验,针对生产一线开发研制的配方已在全国许多厂家实现了工业化生产。下面列举几个实例,介绍其要求特性,加工方法及配合。

2.1 车辆门窗密封条

车辆门窗密封条是车辆上防尘、挡雨的关键部件,它的好坏直接影响着车辆的密封、防雨和挡雨的效果。据统计,国外汽车密封条的使用寿命一般与汽车的使用寿命相同,在 10 年以上,而国产密封条寿命一般只有 2~5 年,甚至更短,其主要原因就是国内厂家为节省成本等原因尚未采用 EPDM 生产。针对这一现状,我们开发研制了高性能、低成本的吉化 EPDM 车辆门窗密封条。

EPDM 由于牌号较多,不同牌号在性能上有很大区别,本试验采用吉化生产的 3080、3092E,其碘值高,门尼粘度值大,因此可进行高填充,既降低胶料成本,又赋予胶料好的挤出性能。

本试验采用硫和硫给予体并用硫化体系,通过对比试验方法考察硫黄用量及各类促进剂不同

用量下对硫化胶物理性能的影响,最终选取最佳用量。

经综合考虑,填充体系选用 HAF/FEF 并用。调整其用量,使产品物理机械性能达到要求。通过试验可知在 EPDM 中炭黑用量增加,可提高胶料的拉伸强度,增加胶料的硬度,但伸长率会随着炭黑用量的增加而降低。

本配合采用了石蜡油作为软化剂,因石蜡油含挥发成份少、总量损失少、粘度大、闪点高,非常适用于高温连续硫化,适于作乙丙橡胶加工操作油。在胶料中加入补强填充剂后,软化剂的填充量可达 50 份,既可达到物理性能标准,又可大大降低含胶率和成本。防老剂采用防老剂 RD。

表 4 车辆门窗密封条配方及硫化胶性能

吉化 EPDM4095/3080	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
HAF/FEF	95
石蜡油	50
硫化体系	5.0
胶料特性	
100%定伸应力/MPa	3.67
拉伸强度/MPa	16.15
扯断伸长率/%	420
撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	34.70
邵尔 A 型硬度/度	76
压缩永久变形(70℃×22 h,压缩 25%)/%	12
拉伸强度变化率/%	6.9
扯断伸长率变化率/%	19
硬度变化率/%	1
耐臭氧老化 (50pphm,40℃×100h,伸长 20%×10h)	无裂纹

备注:硫化条件:150℃×25 min

此种胶料硫化体系适合热空气高温连续硫化生产要求,并赋予胶料好的物理机械性能;此种胶料配合赋予胶料较好的加工工艺性能,完全能够满足密封条连续生产工艺要求。

2.2 汽车水箱胶管

作为汽车发动机冷却水软管,必须保证制品的良好的耐臭氧性与耐热老化性,在高低温下能

保持良好的密封性,即较低的压缩永久变形。

根据高填充、低成本,密封性好的要求,EP-DM 应采用分子量高、乙烯含量较低的胶种。根据多组实验数据,我们采用了吉化 3092E。硫化体系使用耐热老化性好、低压缩永久变形的低硫高促体系。补强剂则采用补强效果好、挤出表面光滑的快压出炭黑。

2.3 电线电缆

在电线电缆制品中,电性能指标是一个重要的衡量参数。一般来讲,配合剂体系的电阻均低于生胶,所以在高压电缆制品中含胶率应尽可能的高。故通常采用低门尼胶种,如吉化 3045、4045。

对于某些要求耐热老化性好的电缆,如耐热电缆可试并用吉化 0045,对于海底电缆可试并用 3072E。对于电性能要求不高的电缆保护护套可以使用门尼值较高的 4090,以实现高填充。

硫化体系中常使用醌类硫化剂,其特点是硫化速度快、易分散,硫化胶耐臭氧性好,定伸应力高。电缆中填充体系较杂,根据不同制品的要求,滑石粉、陶土、白炭黑、炭黑都可使用。高压制品推荐使用片状超微结构的细滑石粉。

电线电缆一般在高温及臭氧场合使用,应采用耐高温、防臭氧的防老剂。在一些配方中,也可使用一些具有特殊作用的助剂用以改善性能,如具有阻燃作用的三氧化二锑。

表 5 汽车水箱胶管配方及性能

吉化 EPDM3092E	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
FEF 等填充体系	160
软化体系	85
硫黄	0.5
助促进剂	4.5
门尼粘度 ML(1+4)100℃	69
300%定伸应力/MPa	9.7
拉伸强度/MPa	13.9
扯断伸长率/%	390
邵尔 A 型硬度/度	67
压缩永久变形(120℃×22h)	39
耐热老化性能(135℃×70h)	
拉伸强度变化率/%	-6
扯断伸长率变化率/%	-35
硬度变化	+6

表 6 耐热电缆绝缘层

吉化 4045/0045	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
滑石粉/炭黑	100
过氧化物	6.8
醌类助剂	2.0
防老剂	2.0
门尼粘度 ML(1+4)100℃	45
300%定伸应力/MPa	4.1
拉伸强度/MPa	8.4
扯断伸长率/%	490
邵尔 A 型硬度/度	69
耐热老化(160℃×168h)	
拉伸强度保持率/%	102
扯断伸长率保持率/%	90
硬度变化	-2
电性能/(Ω·m)	8.6×1015
击穿电压/(kV·mm ⁻¹)	35

参考文献:略

硅藻土 的用途

硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩,具有孔隙度大,吸附性强,化学性质稳定,体轻、质软、隔音、耐磨、耐热等物点。不溶于酸,易溶于碱。主要化学成份是 SiO₂,还有少量的 Al₂O₃、P₂O₃、CaO、MgO 等。作为玻璃钢、橡胶、塑料的填料、能明显增强制品的刚性和硬度,提高制品的耐热、耐磨、抗老化等性能,大幅度降低成本。若作为高沥青含量的路面和防水卷材的填料,能有效地解决泛油和挤浆现象,提高防滑性、耐磨性、抗压强度、耐浸蚀能力、大幅度地提高使用寿命。

金 山

▲三角集团获得由中国石油和化学工业协会、国家统计局工业交通司评出 2003 年度中国石油和化学工业百强企业。

于光国

▲日前,河南省技术监督局根据《河南省产品质量管理条例》有关规定,对全省 79 种产品及生产企业发出免检公告,风神股份的“河南”牌轮胎、“风神”牌轮胎两种产品又获免检,有效期为:2004 年 1 月 1 日至 2005 年 12 月 31 日。

谢智保