

聚乙二醇对三元乙丙橡胶密封条混炼胶性能的影响

柳延波,吕占有,杨宏伟

(诺博橡胶制品有限公司,河北 保定 072550)

摘要:研究聚乙二醇(PEG)对三元乙丙橡胶(EPDM)密封条密实胶和海绵胶混炼胶性能的影响。结果表明:添加PEG的密实胶和海绵胶门尼焦烧时间缩短,硫化速度提高;随着停放时间延长,添加PEG的密实胶和海绵胶门尼焦烧时间缩短,硫化速度变化不大,门尼粘度提高;在密实胶中添加PEG、后效性促进剂和防焦剂,胶料的贮存有效期延长;在未添加PEG的海绵胶中增大超速促进剂用量,也能提高胶料的硫化速度,胶料的硫化速度和门尼粘度随着停放时间延长变化不大,贮存有效期延长。

关键词:聚乙二醇;三元乙丙橡胶;密封条;密实胶;海绵胶;贮存有效期

中图分类号:TQ333.4;TQ336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)02-20-04

汽车密封条主要由密实胶和海绵胶等组成^[1],胶料主体材料一般为三元乙丙橡胶(EPDM)^[2]。EPDM密封条胶料的生产工艺为连续微波挤出硫化,产量较大。影响密封条挤出稳定性的主要因素包括挤出工艺、胶料门尼粘度和硫化特性等。添加氧化锌、硬脂酸、聚乙二醇(PEG)等活性剂可以提高胶料的硫化速度^[3],但也会导致混炼胶起硫速度过快、贮存有效期缩短等问题。

本工作研究密封条密实胶和海绵胶混炼胶的性能,考察PEG对胶料性能和贮存有效期的影响,并对配方进行优化,为提高密封条的质量提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号PX-049PE,日本三井化学公司产品;牌号6950C,朗盛化学(中国)有限公司产品。炭黑N550,卡博特化工(天津)有限公司产品。活性氧化锌,牌号630,台湾陆昌化工有限公司产品。硬脂酸,牌号SA-1801,嘉里油脂化学工业(天津)有限公司产品。PEG4000(以下简称PEG),天津鹏升精细化工有限公司产品。加工助剂L-24,昆山亚特曼化工有限公司产品。石蜡油,牌号R-2291,北京艾迪尔复合材料有限公司产品。硫

黄(S-80)和促进剂M-75(有效成分质量分数为0.75的母胶粒,以下促进剂、防焦剂和发泡剂同),台翔橡胶(深圳)有限公司产品。促进剂EZ-75, BZ-75和TMTD-75,科茂橡塑材料有限公司产品。促进剂DTDM-75, ETU-75, CBS-75和TDEC-75,防焦剂CTP-75,连云港连连化学有限公司产品。发泡剂,牌号AC3000-75和OBSh-75,东莞福斯特橡塑科技有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 密实胶

密实胶配方见表1。A1配方(生产配方)添加了2份PEG, A2配方未添加PEG; A3配方在A1配方

表1 密实胶配方 份

组 分	A1配方	A2配方	A3配方
EPDM PX-049PE	100	100	100
炭黑N550	120	120	120
活性氧化锌	6	6	6
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
PEG	2	0	2
加工助剂L-24	3	3	3
吸湿剂	10	10	10
石蜡油	60	60	60
硫黄	1.2	1.2	1.2
促进剂BZ-75	1	1	1
促进剂M-75	1.5	1.5	1.5
促进剂DTDM-75	0.8	0.8	0.8
促进剂ETU-75	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD-75	0.5	0.5	0
促进剂CBS-75	0	0	2
防焦剂CTP-75	0	0	0.5

作者简介:柳延波(1989—),男,河北邯郸人,诺博橡胶制品有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品新材料开发和配方设计工作。

的基础上调整了硫化体系,添加了后效性促进剂和防焦剂。

1.2.2 海绵胶

海绵胶配方见表2。B1配方(生产配方)添加了2份PEG,B2和B3配方均未添加PEG,B3配方改进了硫化体系,增大了超速促进剂用量。

表2 海绵胶配方 份			
组 分	B1配方	B2配方	B3配方
EPDM 6950C	100	100	100
炭黑N550	75	75	75
活性氧化锌	7	7	7
硬脂酸	1	1	1
PEG	2	0	0
加工助剂L-24	1	1	1
石蜡油	66	66	66
发泡剂AC3000-75	0.8	0.8	0.8
发泡剂OBSh-75	2	2	2
吸湿剂	6.5	6.5	6.5
硫黄	1.2	1.2	1.2
促进剂EZ-75	0	0	1.5
促进剂BZ-75	0.9	0.9	2.0
促进剂M-75	1.0	1.0	1.5
促进剂DTDM-75	0.8	0.8	0.8
促进剂ETU-75	0.6	0.6	0.6
促进剂TMTD-75	0.6	0.6	0
促进剂TDEC-75	0.2	0.2	0.4

1.3 主要设备与仪器

3 L密炼机和196 mm(8英寸)开炼机,东莞市利拿实业(机械)有限公司产品;M2000FAN型无转子硫化仪和GT-7080S2型门尼粘度试验机,台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分3段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为40 r·min⁻¹。加料顺序为:生胶→小料→炭黑→石蜡油→排气(120℃)→排胶(150℃)。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→薄通2次→左右割胶3次→倒胶10次→下片→停放。

终炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为50℃,转子转速为40 r·min⁻¹。加料顺序为:1/2二段混炼胶→硫化剂和促进剂→剩余1/2二段混炼胶→排气→排胶(80℃)。

将终炼胶置于温度为(25±3)℃、湿度为(50±5)%的老化箱中备用。

1.5 性能测试

门尼焦烧时间测试按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行,门尼粘度测试按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行。

2 结果与讨论

2.1 密实胶

2.1.1 门尼焦烧时间 t_5

密实胶的门尼焦烧时间 t_5 见表3。从表3可以看出,3种密实胶的 t_5 从长到短顺序为A2配方胶料、A3配方胶料、A1配方胶料。添加PEG的A1配方胶料 t_5 最短,这是由于PEG在胶料中起降低促进剂反应活化能的作用。

从表3还可以看出,随着停放时间延长,A1配方胶料的 t_5 呈缩短趋势,A2配方胶料变化不大,A3配方胶料呈延长趋势。这是由于A1配方胶料添加了PEG,胶料在停放过程中PEG与噻唑类促进剂产生活化反应, t_5 缩短;A2配方胶料未添加PEG,因此 t_5 变化不大;A3配方胶料添加了PEG、后效性促进剂CBS(作为主促进剂)和防焦剂CTP,次磺酰胺类促进剂分子结构中增加了活性基团和防焦烧基团^[2],使胶料硫化速度和加工安全性较好平衡。

2.1.2 硫化速度 Δt_{30}

胶料的 $\Delta t_{30}(t_{35}-t_5)$ 越长,硫化速度越慢。密实胶的硫化速度 Δt_{30} 见表4。从表4可以看出:与

表3 密实胶的门尼焦烧时间 t_5 (125℃)			
停放时间/d	门尼焦烧时间 t_5 /min		
	A1配方	A2配方	A3配方
1	4.32	9.38	5.75
4	4.37	9.43	5.82
7	4.62	9.70	6.02
11	4.40	9.50	5.87
14	4.50	9.83	5.93
17	4.32	9.48	6.02
20	4.40	9.30	6.02
23	3.87	9.17	6.08
26	3.75	9.35	6.03
29	3.67	9.25	5.97

表4 密实胶的硫化速度 Δt_{30} (125 °C)

停放时间/d	硫化速度 $\Delta t_{30}/\text{min}$		
	A1配方	A2配方	A3配方
1	2.32	6.68	4.21
4	2.50	7.08	4.32
7	2.68	7.33	4.46
11	2.58	7.08	4.34
14	2.65	7.53	4.50
17	2.50	7.45	4.46
20	2.62	7.68	4.43
23	2.28	7.52	4.50
26	2.40	7.42	4.42
29	2.45	7.30	4.37

t_5 类似,3种密实胶的 Δt_{30} 从长到短顺序为A2配方胶料、A3配方胶料、A1配方胶料;随着停放时间延长,3种胶料的 Δt_{30} 变化不大。A1配方胶料添加了PEG,硫化速度较快;A2配方胶料未添加PEG,硫化速度较慢。总体来看,PEG可以加快胶料的硫化速度,但 Δt_{30} 受停放时间的影响不大。

2.1.3 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]

密实胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]见表5。从表5可以看出:3种密实胶的门尼粘度从大到小顺序为A1配方胶料、A3配方胶料、A2配方胶料;随着停放时间延长,A1配方胶料的门尼粘度明显提高,A2配方和A3配方胶料的门尼粘度略有提高。这是由于A1配方胶料添加了PEG,随着停放时间延长,胶料产生自交联的缓慢硫化反应,使门尼粘度提高,这意味着混炼胶的贮存有效期缩短,挤出性能下降,对密封条的加工不利。A3配方胶料虽然也添加了PEG,但同时添加了促进剂CBS和防焦剂,延缓了胶料停放时的自交联反应,从而延长了混炼胶的贮存有效期。

表5 密实胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]

停放时间/d	门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]		
	A1配方	A2配方	A3配方
1	68	63	67
4	69	63	68
7	70	63	68
11	71	64	69
14	72	64	70
17	74	65	69
20	76	65	70
23	83	65	71
26	85	65	72
29	90	66	71

2.2 海绵胶

2.2.1 门尼焦烧时间 t_5

海绵胶的门尼焦烧时间 t_5 见表6。从表6可以看出,海绵胶的 t_5 从长到短顺序为B2配方胶料、B1配方胶料、B3配方胶料。与B2配方胶料相比,添加PEG的B1配方胶料 t_5 较短,这与密实胶一致。对海绵胶而言,硫化速度与发泡速度匹配才能保证胶料具有光滑的外观和适宜的发泡密度,因此需对配方进行调整。B3配方胶料虽然未添加PEG,但增大了超速促进剂EZ-75/BZ-75/TDEC-75用量, t_5 较短。

从表6还可以看出:随着停放时间延长,B1配方胶料的 t_5 呈缩短趋势;B2和B3配方胶料的 t_5 总体略有延长。这是由于B1配方胶料添加了PEG,胶料在停放过程中PEG与噻唑类促进剂发生活化反应,因此 t_5 缩短。

2.2.2 硫化速度 Δt_{30}

海绵胶的硫化速度 Δt_{30} (125 °C)见表7。从

表6 海绵胶的门尼焦烧时间 t_5 (125 °C)

停放时间/d	门尼焦烧时间 t_5/min		
	B1配方	B2配方	B3配方
1	3.95	5.17	2.45
4	3.80	5.33	3.03
7	3.58	5.28	2.59
11	3.67	5.38	2.58
14	3.77	5.77	3.17
17	3.82	5.77	3.10
20	3.40	5.70	3.20
23	3.35	5.57	3.24
26	3.35	5.65	3.14
29	3.23	5.70	3.08

表7 海绵胶的硫化速度 Δt_{30} (125 °C)

停放时间/d	硫化速度 $\Delta t_{30}/\text{min}$		
	B1配方	B2配方	B3配方
1	1.53	2.54	1.36
4	1.56	3.03	1.37
7	1.52	3.02	1.36
11	1.47	2.55	1.33
14	1.53	3.24	1.41
17	1.49	3.06	1.36
20	1.43	3.04	1.40
23	1.37	2.55	1.41
26	1.44	3.08	1.39
29	1.37	3.02	1.33

表7可以看出:B2配方胶料的 Δt_{30} 较长,B1和B3配方胶料的 Δt_{30} 较短且比较接近;随着停放时间延长,3种胶料的 Δt_{30} 均变化不大。进一步说明PEG可以加快胶料的硫化速度,但胶料硫化速度受停放时间的影响不大,这与密实胶性能一致。

2.2.3 门尼粘度[ML(1+4)100 °C]

海绵胶的门尼粘度[ML(1+4)100 °C]见表8。从表8可以看出,随着停放时间延长,B2和B3配方胶料门尼粘度总体略有提高,而B1配方的门尼粘度总体明显提高。这是因为B1配方胶料中的PEG对噻唑类促进剂有活化作用,且可以作为二次促进剂,因此胶料随着停放时间延长会产生自交联的缓慢硫化反应,从而使门尼粘度提高。B3配方

表8 海绵胶的门尼粘度[ML(1+4)100 °C]

停放时间/d	门尼粘度[ML(1+4)100 °C]		
	B1配方	B2配方	B3配方
1	29	27	32
4	30	27	33
7	31	28	34
11	33	28	34
14	33	28	34
17	35	28	35
20	36	28	35
23	39	29	36
26	42	28	35
29	45	29	36

胶料虽未添加PEG,但通过增大超速促进剂的用量,使胶料既有适宜的硫化速度,又使硫化速度和门尼粘度随着停放时间延长变化不大,胶料贮存有效期可以延长至1个月左右。

3 结语

(1)在密封条密实胶和海绵胶中添加PEG,胶料的门尼焦烧时间缩短,硫化速度提高。

(2)随着停放时间延长,添加PEG的密实胶和海绵胶门尼焦烧时间 t_5 缩短,硫化速度变化不大,门尼粘度提高。

(3)在密实胶中添加PEG,同时添加后效性促进剂和防焦剂,胶料停放时的自交联反应延缓,贮存有效期延长。

(4)在海绵胶中不添加PEG,但增大超速促进剂的用量,也能够提高胶料的硫化速度,同时胶料的硫化速度和门尼粘度随着停放时间延长变化不大,贮存有效期延长。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社. 2005:54-55.
- [2] 徐建. 汽车橡胶密封条的挤出工艺[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(11):33-39.
- [3] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社. 2005:94-95, 347-348.

收稿日期:2016-08-28

Effect of Polyethylene Glycol on Properties of EPDM Compound for Sealing Applications

LIU Yanbo, LYU Zhanyou, YANG Hongwei

(Noble Rubber Products Co., Ltd, Baoding 072550, China)

Abstract: The effect of polyethylene glycol (PEG) on the properties of EPDM compounds for sealing applications, including solid compound and foamed compound, was studied. The results showed that the scorch time for solid compound and foamed compound with the addition of PEG was shortened, and the vulcanization speed increased. With the prolonging of the storage time, the scorch time was further shortened, the vulcanization speed changed little, and Mooney Viscosity increased. With use of PEG, delayed-action accelerator and scorch retarder in solid compound, the storage life of the compound was prolonged. In the foamed compound without addition of PEG, ultra-fast accelerator could be used, and its addition level was increased in order to increase vulcanization speed, while the vulcanization speed and Mooney viscosity of the compound changed little during storage period.

Key words: polyethylene glycol; EPDM rubber; seal; solid compound; foamed compound; storage life