



吉化乙丙橡胶挤出制品配方设计(一)

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

乙丙橡胶具有优异的耐臭氧、耐热老化、耐天候、耐化学药品性和良好的电性能,其使用温度范围宽,相对密度小,制品在实际生产中可实现高填充以降低成本,且生胶本身具有多种门尼粘度(吉化乙丙橡胶具有独特的低门尼胶种)以及充油不充油多种牌号供选择,在国际橡胶制品市场中所占份额越来越大。

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,参考国内外相关文献,对吉化乙丙橡胶(EPDM)挤出成型配合情况进行了细致的分析,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。

1 挤出制品配方设计

1.1 生胶的选择

由日本三井公司引进的年产 2 万 t 的吉化乙丙橡胶配套装置于 1997 年投产。该生产装置以乙烯、丙烯为原料,乙叉降冰片烯(ENB)为第三单体,采用溶液聚合,经脱催、溶液回收、干燥、造粒或压块、包装等制成成品。吉化 EPDM 制品外观好,性能稳定。在原有引进的 24 个牌号基础上,我们又根据中国橡胶市场的要求,开发了十几个新牌号,用以生产不同性能要求的橡胶制品。

由于不同生胶分子量及分子量分布不同,乙丙烯比、门尼值、第三单体种类及含量的差异较大,其应用领域也不尽相同。一般来讲,偏重于制

品的低温性能以低乙烯含量的 EPDM 为主;偏重于高填充低成本、要求制品有较低的压缩永久变形以高分子量的 EPDM 为主;偏重于抗下垂变形以含有支链 DCPD 单体的 EPDM 和高分子量的 EPDM 为主;偏重于耐热老化性能以二元或以 ENB 为单体且碘值相对较低的 EPDM 为主;偏重于和其它胶种并用,则应根据不同的并用胶硫化速度选用不同碘值的 EPDM。

由于制品的挤出成型性能在很大程度上取决于 EPDM 的特性,故在 EPDM 挤出制品配方设计中,除考虑以上基本设计思路外,还必须对生胶本身对挤出成型性能的影响进行分析,这些性能包括胶条的喂料性能、挤出速率及稳定性、挤出物表面形状、挤出膨胀率等。故挤出橡胶制品必须根据制品所要求的物理性能包括挤出成型性能在内的加工性能来选择 EPDM 的牌号。下面就不同牌号的胶种对这些性能的影响作出分析。

1.1.1 格林强度

格林强度直接影响着橡胶的加工性能,通常乙丙橡胶表现出较低的格林强度。

目前,国内大部分厂家的挤出制品均采用带状供料,这就要求带状胶料必须具有一定的格林强度。由于合成橡胶技术分中心采用的是由日本进口的双螺杆挤出机,这种机器的供料辊设置、螺杆形状为供料的连续性提供了保障,即使较低的格林强度也不会对制品的连续生产产生太大的影

响。但我们发现许多厂家的挤出机性能不佳,许多应厂家要求而专门研制的配方在厂方的实际生产中遇到了麻烦,为此我们专门对格林强度这一问题进行了系统的分析。

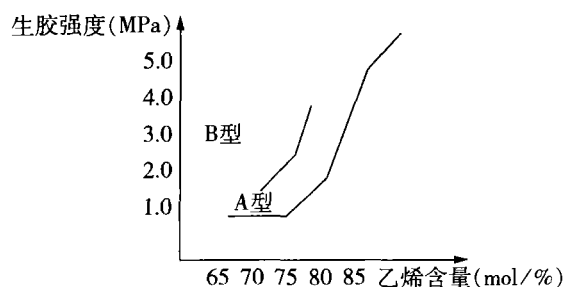


图 1 生胶强度与乙烯含量及分布关系图

图 1 显示了具有不同组成及组成分布的乙丙橡胶的生胶强度的测量结果。一般,具有较高生胶强度的乙丙橡胶也具有较高的格林强度。然而,生胶强度及格林强度之间的关系是复杂的,且不能线性地表达。经过多组对比实验,我们发现尽管较高的乙烯含量会有较高的格林强度,但影响格林强度的不单纯仅仅是乙烯含量这个因素。在相同的乙烯含量下,乙烯分布较宽的 B 型乙丙橡胶表现出了更优异的格林强度。因此,我们在胶种的选择上,通常并用适当的宽乙烯分布的 B 型乙丙橡胶,顺利地解决了这一困扰厂家的顽症。

1.1.2 分子量分布

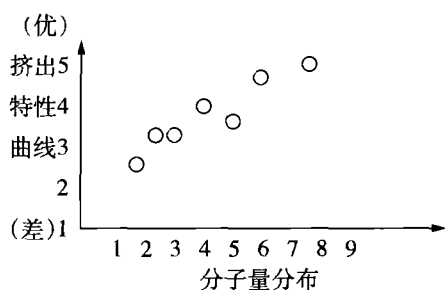


图 2 分子量分布与挤出表面

即使是分子量相同的 EPDM,也会由于分子量分布、长链支化量不同,而导致制品的挤出形状、表面光滑度不同。图 2 显示了分子量分布与挤出物表面的关系。当分子量分布较宽时,会赋予挤出制品较好的外观。在挤出机中,胶料因受剪切作用而发生内部形变,通过口型板后,部分松

弛部分回复,由于分子量分布较宽的胶种低分子量含量较多,故容易松弛的部分多,因此挤出物表面及边缘较好。但分子量分布的影响会随着填充量的增加而减弱。另外分子量越大,长链的支化量越多,挤出膨胀率就越大。

1.1.3 门尼粘度及二烯烃种类

挤出制品通常是在无压力的情况下,将混炼胶以 80~90℃ 的温度下从机头挤出,然后导入 250℃ 左右的热风硫化线中进行连续硫化。我们希望挤出制品在硫化前能尽量保持其挤出形状,避免发生诸如塌陷等变形。为此,就必须适当提高胶料的门尼粘度。高门尼粘度乙丙橡胶往往制成充油胶,以改善加工性,有利于防止制品“塌瘪”,可以大量填充,降低生产成本。但门尼粘度的上升,却会出现挤出速率的下降。

不同厂家的 EPDM 中的第三单体种类不同。吉化乙丙橡胶的第三单体为 ENB 和 DCPD。具有长支链型的 EPDM 橡胶表现出了优异的挤出性能。

1.2 硫化体系

由于乙丙橡胶主链上不含有双键,所以橡胶本身具有良好的耐热老化、耐天候、耐臭氧等性能,但其硫化速度则要比其它的二烯烃慢。为了提高生产效率,在生胶的选择上可采用高碘值的吉化乙丙胶,如 4045、4090。硫化体系以硫黄为主,同时采用噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类及秋兰姆类等多种促进剂并用的方式。

单纯考虑生产效率,而使硫化速度过快,很容易引起焦烧。一般使用硫化曲线中 T_{90} (170℃) 约为 6 min,焦烧时间 (125℃) 约为 7 min 的硫化体系为宜。

在实际的售后服务中,我们注意到有这样一个不容忽视的问题,厂方生产的胶料会由于定货方的问题停放一段时间,而不能及时挤出,所以提供的配方中还必须考虑混炼胶的停放稳定性。从硫化曲线可知,二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆类是焦烧时间较短的硫化促进剂,而次磺酰胺类是焦烧时间长且较为理想的硫化促进剂,但存在着停放稳定性的问题。促进剂 PZ 和促进剂 ZDC 的硫化起步速度快,可使 EPDM 在发泡前橡胶表面硫化形成表皮层,提高强度。为了防止喷霜,PZ 用量不要超过 1 份过多,另外可以和喷霜小的 BZ

并用。

1.3 补强填充体系

表 1 炭黑结构与胶料物理机械性能的关系

牌号	HAF-LS	HAF	HAF-HS
炭黑特性			
平均粒径/ μm	24	25	25
碘吸附值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	86	80	84
DBP 吸油量/ $[\text{ml} \cdot (100\text{g})^{-1}]$	75	102	126
挤出物表面(满分 5 分)	3	4	5
胶料特性			
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100^\circ\text{C}]$	40	48	57
硫化胶物理性能			
300%定伸应力/MPa	5.4	7.8	9.1
拉伸强度/MPa	17.0	19.1	18.6
扯断伸长率/%	650	610	580
邵尔 A 型硬度/度	61	67	67
压缩永久变形 $(100^\circ\text{C} \times 22\text{h})/\%$	49	52	56

和其它橡胶制品一样,EPDM 也以炭黑为主要补强体系。不同种类的炭黑其粒径(用比表面积、吸碘值等表示)对胶料及硫化胶的物理性能会带来影响;其结构(用吸油量表示)会影响挤出物表面、挤出膨胀率。表 1 列出了炭黑结构与胶料

的物理机械性能之间的关系。

最近有资料表明,一些厂家为提高制品的表面光泽,放弃了半补强炭黑 SRF,将常用的快压出炭黑 FEF 换成了高结构的快压出炭黑(FEF-HS),取得了较好的效果。目前市场上出现的高结构炭黑种类有 SRF-HS、GPF-HS、FEF-HS、HAF-HS 等。值得一提的是,高结构的炭黑虽然赋予了制品较好的挤出表面,但会导致胶料的门尼粘度上升,硫化胶的扯断伸长率下降。

浅色或彩色挤出制品选用无机填充剂作为补强或填充体系。无机填充剂与挤出成型性能没有一定的关系,表 2 列出了实践中总结的经验值。表 2 的基本配合显示出粒径小、吸油量多的白炭黑挤出物表面最好,然后依次是煅烧陶土、滑石粉。无机填充剂的缺点是其耐紫外线性能不好,存在大面积老化的问题。通常采用添加紫外线遮蔽剂(金红石二氧化钛)来克服这一缺点。另外,白炭黑会使胶料的门尼粘度上升,从而引起挤出速率下降,滑石粉会粘附在口型的孔眼与拐弯处。

表 2 无机填充剂的种类与挤出物表面状态及胶料物理机械性能之间的关系

无机填充剂	白炭黑		滑石粉	碳酸钙		陶土	
	I	II		重质	超细	硬质陶土	煅烧陶土
白色填充							
特性粒径/ μm	30	20	≤ 6000	1800	40	< 1000	< 1000
剂吸油量/ $[\text{ml} \cdot (100\text{g})^{-1}]$	240	270	—	—	—	—	—
pH	8~8.5	5.0	9.25	8.8	8~9	5.5	5~6
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.95	1.95	1.75	2.70	2.60	2.60	2.60
挤出物表面评分	3	4	2	1	2	2	3
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100^{\circ}\text{C}]$	90	140	24	40	51	40	38
硫化胶物理性能							
300%定伸应力/MPa	2.6	2.6	3.7	1.5	2.6	2.5	2.8
拉伸强度/MPa	15.9	6.7	9.8	2.0	11.8	15.3	4.9
扯断伸长率/%	870	800	540	450	700	620	460
硬度(JIS-A)/度	56	66	54	44	50	46	52
压缩永久变形 $(70^{\circ}\text{C} \times 22\text{h})$	50	76	29	21	26	32	16

1.4 软化体系

作为非结晶性的 EPDM,必须使用补强剂。随着补强体系的增加,制品被赋予较好的物理机械性能,但同时胶料门尼粘度上升,挤出成型性能下降,硫化胶的硬度上升。为了调节制品的门尼粘度,降低硫化胶硬度,必须配合适当的软化剂。合成橡胶技术分中心几年来通过大量的实验,对国内 17 种牌号的石蜡油进行了对比,积累了第一手宝

贵经验。

在挤出制品中,由于通常都是采用无压力的连续硫化装置,这就要求软化剂在满足制品挤出性能的基础上,挥发成分最好较低,以防高温硫化中发烟过大而附着在热风硫化槽、抽空排气等设备上引起自燃。对于一些有特殊耐热老化要求的挤出制品,可以选择相对粘度较高的石蜡油。

(未完待续)