

硫化树脂对三元乙丙橡胶性能的影响

黄顺道, 飞霞

(宁波兴亚橡塑集团有限公司, 浙江 宁波 315609)

摘要: 本文通过对三元乙丙橡胶化学结构的分析, 探讨了国内外多种硫化树脂与其分子中的双键、巯基进行交联反应, 以提高制品的物理机械性能, 减少其他配合剂用量, 防止硫化产品喷霜。经实践证明, 树脂硫化三元乙丙橡胶体系效果良好, 在价格性能比上, 国产 WS 硫化树脂具有较大的市场发展空间。

关键词: 硫化树脂; 三元乙丙橡胶; 交联

随着国内汽车工业和家电业的迅猛发展, 与其配套的橡胶制品近两年也得到了快速增长。三元乙丙橡胶(EPDM)以其优异的耐天候老化性能, 适用于汽车橡胶配件、家电橡胶配件, 如汽车胶管、油封、防尘套、减震器、绝缘制品等, 因此用量正在急骤增加。

目前, 国内生产橡胶制品的厂家众多, 有的虽能生产产品, 但存在一些质量差异, 如 EPDM 产品喷霜现象, 以往一般采用多种促进剂并用来解决, 效果并不理想; 采用进口材料, 能解决胶料的喷霜问题, 但进口助剂昂贵, 胶料成本提高较多。在配方设计和工艺制订时, 如何做到价廉物美, 值得我们做深层次的研究和探讨。

本文采用 WS、WL、SP1045、SP134、HI1501 改性酚醛树脂、增粘树脂对 EPDM 进行改性和交联对比试验, 发现硫化树脂能有效提高 EPDM 的硫化, 防止硫化制品喷霜, 且国产树脂的价格又比较适宜。

1 实验

1.1 原材料

三元乙丙橡胶, 吉化公司产品; WS、WL、增粘树脂, 无锡市宾王化工厂产品; SP1045, 美国十拿公司产品; SP134, 美国某公司产品; HI1501, 日本日立公司产品; 硫黄、促进剂、氧化锌、硬脂酸, 以及防老剂均为国内工业级市售产品。

1.2 仪器与设备

XK 160 型开炼机, 上海橡塑机械厂产品;

MDR 2000E 型无转子硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备厂产品; HPG 63/100 型压力成型机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品; XXL 2500 材料拉力机, 上海橡胶机械厂产品; XHS A 型邵氏硬度计, 营口市北方检测仪器厂产品。

1.3 基本配方

基本配方(质量份): EPDM 100, 炭黑 60, 500[#]石蜡油 60, 硫化剂及其辅助助剂 20, 树脂 1.5, 其它 5。

1.4 试样制备

将 EPDM 生胶在 1.5 mm 辊距的开炼机上塑炼, 薄通 6 次, 包辊, 加入 1/3 的炭黑和 500[#]石蜡油, 再加硫化剂及辅助助剂、树脂, 3 包一卷, 再吃剩余 2/3 的炭黑和 500[#]石蜡油, 吃完粉后, 6 包一卷, 出片。停放 24 h 后, 回料, 出片, 准备混炼样品以供观察外观, 其余做常规物性测试。

1.5 性能测试

各项性能测试均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂对混炼工艺的影响

在开炼机混炼时, 发现国产树脂 WL、WS、增粘树脂存在着一定的粘辊性; 在混炼开始时胶料存在分辊现象, 混炼时间要比进口树脂稍微长, 这可能与助剂(树脂)在胶料中的分散速度有关。国产产品目前一般以原始的粉状或块状供应, 而国外产品都采用二次加工, 这不仅科学合理, 而且在

混炼加工中分散速度明显要比原始态产品分散快,效果显著。但国产树脂在密炼机中混炼,由于采用密闭式混炼,其在较大剪切力作用下,分散速度和效果得到了较大的改善,生产出胶料物性也较好。国产树脂在开炼机上生产的胶料,通过回炼,拉薄通其物理性能及加工性能,能够得到有效改善。

2.2 树脂对混炼胶表面光洁度的影响

从图 1~5 可以看出, WS、WL、增粘树脂生产的混炼胶,其胶片外观质量相对于进口材料 Hi1501、SP134、S1045 胶片,其表面光滑度和光亮度存在着一定的差异,具体情况参见表 1。

表 1 不同树脂混炼胶的外观状态

类别	WS	WL	增粘树脂	Hi1501	SP 1045	SP 134
光滑度	良	良	良	优	优	良
光亮度	优	良	较好	良	好	良

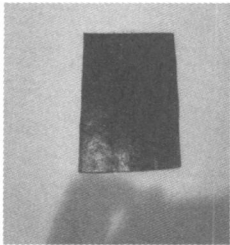


图 1 WS 胶料

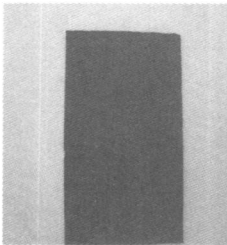


图 2 WL 胶料

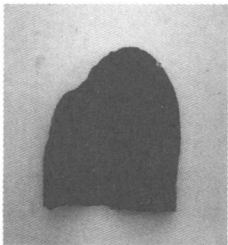


图 3 S1045 胶料

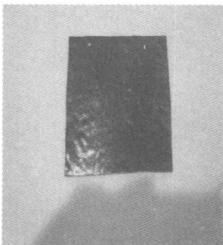


图 4 Hi1501 胶料

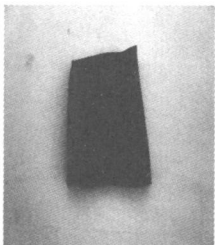


图 5 增粘树脂胶料

表 2 不同树脂对硫化胶物理性能的影响

树 脂	拉伸强度/MPa	300%定伸应力/MPa	伸长率/%	邵尔 A 型硬度/度	t ₁₀	t ₉₀
空白	13.51	3.17	882.72	42	43~	9'53~
Hi 1501	14.83	4.4	776.39	44	433~	9'23~
SP 134	12.86	3.97	703.17	44	420~	9'36~
增粘树脂	14.87	4.18	811.22	44	423~	8'31~
WS	15.45	4.29	776.06	44	448~	8'17~
WL	14.75	4.02	768.25	44	434~	9'5~
SP 1045	14.12	4.05	815.55	44	430~	9'46~

从表 1、图 1~6 可以看出, WS、Hi1501 两种树脂其混炼胶外观状态比较理想,也就是说它们与 EPDM 具有较好的相容性和分散性能,能与 EPDM 起到一定交联作用,是保证硫化制品具有均一的物理机械性能,防止硫化产品喷霜,提高制品物理性能的基础。

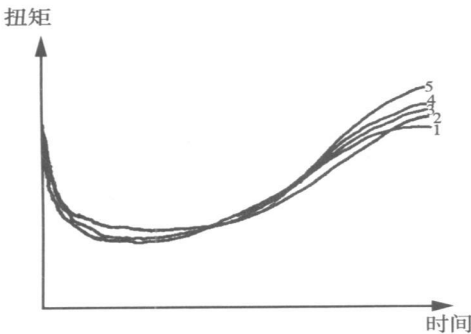


图 6 不同树脂对硫化曲线的影响

1 SP 1045; 2 WL; 3 增粘树脂; 4 Hi1501; 5 WS

2.3 树脂对胶料物理性能的影响

从表 2、图 6 可以分析,加入硫化树脂能提高

硫化胶的硬度和强度,加快胶料的硫化速度,提高胶料的交联密度,减小胶料的扯断伸长率。因此,在胶料配方设计中可以适当减少促进剂的用量,对防止胶料喷霜有较好的作用。在实际模压制品的生产中,必须有足够大定伸强度,以防造成出模产品变形的情况发生,因此在其它性能差异不是太大的情况下, Hi1501、WS 两种树脂具有实际使用价值。

分析原因是:硫化树脂与 EPDM 结合的硫化体系,在活性剂的作用下,硫化树脂与 EPDM 中的双键形成热稳定性较高的 C - C 键和醚键,这两种官能团能提高硫化胶的耐热和耐屈挠性能,同时也使硫化胶无硫化返原现象,保证硫化胶无喷霜产生。这可从表 2 中得到证实。而橡胶喷霜,包括胶料表面喷霜和制品表面喷霜,是液体或固体配合剂由橡胶内部迁移到橡胶表面的现象。当橡胶内部的配合剂达到过饱和状态时,橡胶近表层的配合剂首先析出,再由内层向表层迁移析

出,配合剂在橡胶中降低到其饱和状态时,析出过程结束。在EPDM中加入硫化树脂,其实在某种程度上减少了其它促进剂的用量,防止配合剂其余配合过量;另一方面在混炼过程中,混炼工艺的安全系数,也是配合剂能否达到最佳分散状态的检验标准。混炼胶局部过饱和,也是会造成胶料和制品喷霜。

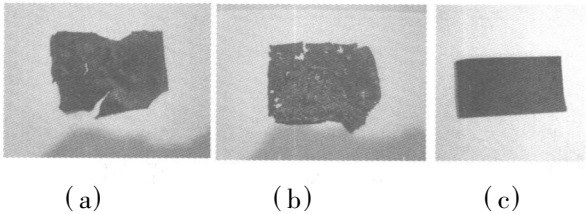


图7 WS树脂硫化照片
a. 15份WS, 160℃×150 min
b. 15份WS, 160℃×15 min
c. 1.5份WS, 160℃×10 min

2.4 不同用量的WS树脂对EPDM硫化橡胶的影响

从2.2、2.3可以得到,在EPDM硫化体系中,加入硫化树脂,可以有效控制硫化胶的喷霜,但不是加入量越多越好。图7是在其它配合量不变的情况下,把WS树脂由原来的1.5份增加到15份,在160℃×15 min硫化条件下,其硫化试片如图7(b)所示,试片表面呈泡状、发粘,处于硫化刚启步阶段;当硫化到150 min后,试片表面如图7(a)所示,虽比较光滑,但仍没有足够强力,且容易造成粘模。这些说明,在EPDM树脂硫化体系中,硫化树脂用量不宜过多,否则会影响硫化胶物理机械性能,硫化速度还会变慢。因为,过量硫化树脂的交联程度不彻底,造成硫化产品表面发粘、气孔、不光滑。1.5份WS, 160℃×10 min条件下的硫化试片表面外观光滑,如图7(c)所示。

3 结论

- 1. 加入适量硫化树脂,能有效地促进产品交联,防止其它过量促进剂迁移、喷霜。
- 2. 国产WS树脂各项性能较理想,价格便宜,具有使用价值。
- 3. 硫化树脂加入过量,会降低硫化速度。

(上接第17页)
从表5可以看出,成品试验轮胎的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率、阿克隆磨耗量较普通轮胎均有提高。

2.4.2 成品轮胎装车试验

为了进一步客观的了解这次调整的结果,任意抽选上层胶胶料加入白炭黑和Si 69偶联剂后的工程胎发往新疆修路现场进行装车试验,做对比试验,取得了一些原始数据,现介绍如下:

表6 装车试验结果

项目	普通轮胎		试验轮胎	
	17.5 25	23.5 25	17.5 25	23.5 25
裂口/处	8	8	2	2
磨耗/mm	-3	-3	-1	-1.5

由表6可以看出,改进后工程轮胎抗切割、抗崩花掉块性能有所提高,耐磨性能得到明显改善。

3 结论

- 1. 工程轮胎上层胶胶料加入适当比例的白炭黑和Si 69偶联剂后,胶料耐磨性、300%定伸应力、撕裂强度显著提高。
- 2. 加入白炭黑和Si 69偶联剂后的上层胶胶料生产的工程轮胎,抗切割、抗崩花掉块性能有所提高,耐磨性能得到明显改善,各项物理性能指标优越。
- 3. 工程轮胎上层胶胶料中加入白炭黑和Si 69偶联剂后,每条23.5 25工程轮胎的胎面胶成本提高了3.5元,不过这对于一条售价3600元以上的轮胎仅为0.1%,还是个小数字,但加工工艺得到很大改善。质量是企业的生命,质量好了,市场的占有率有广泛的前景。

参考文献:略

▲2005年,山东三工橡胶有限公司完成工业总产值现行价8.1亿元,比上年同期增长19%,实现销售收入7.8亿元,同比增长14.7%,出口创汇968万美元,实现利税6373万元,同比增长79.7%。日前,该公司又喜获山东省诸城市“2005年度贡献奖”、“2005年度投入发展奖”,同时被评为“2005年度外贸工作先进企业”。

王旭涛