

氯磺化聚乙烯对三元乙丙橡胶 耐热老化性能的影响

黄明璐, 田肖利

(连云港金泰达橡胶材料有限公司, 江苏 连云港 222000)

摘要: 研究氯磺化聚乙烯(CSM)和氯化聚乙烯(CM)对三元乙丙橡胶(EPDM)物理性能及耐热老化性能的影响。结果表明: CSM具有独特的氯磺酰基, 添加CSM的EPDM胶料定伸应力与拉伸强度增大, 耐热老化性能明显提高; 添加CM的EPDM胶料耐热老化性能无明显改善; 添加气固法CSM3570与溶剂法CSMTS530的EPDM胶料耐热老化性能相近; 气固法CSM3570用量为5份时, EPDM胶料耐热老化性能较好, 性价比较高。

关键词: 氯磺化聚乙烯; 三元乙丙橡胶; 氯化聚乙烯; 耐热老化性能; 溶剂法; 气固法

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共聚物, 具有优异的耐天候、耐臭氧、耐热、耐酸碱、电绝缘、充油和常温流动性能。EPDM制品在120℃下可长期使用, 在150~200℃下可短暂或间歇使用, 加入适当防老剂可提高其使用温度。

过氧化物交联的EPDM胶料耐热老化性能比用硫磺硫化的EPDM胶料好, 但由于硫磺硫化工艺简便, 价格相对低廉, 应用更广泛, 所以提高硫磺硫化EPDM胶料的耐热老化性能非常重要。据介绍^[1], 在EPDM胶料中并用5~10份含氯橡胶可以提高EPDM胶料的耐热老化性能, 原因为含氯橡胶释放的含氯物质可以使胶料热老化过程中形成的过氧化物分解, 起到提高EPDM胶料耐热老化性能的作用。

常见的含氯橡胶包括氯磺化聚乙烯(CSM)、氯丁橡胶(CR)和氯化聚乙烯(CM)。CSM是聚乙烯经过氯化 and 氯磺化后的弹性体, 氯质量分数一般为23%~42%, 硫质量分数一般为1%~2%。CSM不含双键, 具有优异的耐热、耐候、耐臭氧、耐油等性能, 主要应用于建筑材料、电子电气和汽车零部件等领域^[2]。CSM与CM结构非常相似, 均是氯原子在聚乙烯主链上无规取代氢原子的弹性体, 两者唯一的区别是CSM含质量分数约3%的氯磺酰基, 这使得

CSM能够用常见的硫化促进剂(如促进剂TMTD等)硫化, 同时也使CSM具备了许多特殊性能。

CSM由美国杜邦公司于1955年用溶剂法开始工业化生产, 目前仍使用传统溶剂法生产CSM的企业主要有日本东曹公司与中国石油吉林石化分公司。连云港金泰达橡胶材料有限公司于2009年开始用气固法工业化生产CSM, 气固法工艺不使用有机溶剂, 工艺路线较短, 绿色环保, 无溶剂残留, 有利于控制产品质量与成本。本工作研究不同工艺CSM和CM对EPDM胶料耐热老化性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号4570, 美国陶氏化学公司产品; 溶剂法CSM, 牌号TS530, 日本东曹公司产品; 气固法CSM, 牌号3570, 连云港金泰达橡胶材料有限公司产品; CM, 牌号135B, 潍坊亚星化学股份有限公司产品; 炭黑N330和N774, 卡博特化工有限公司产品; 促进剂EMC, 上海嵘井贸易公司产品; 其他均为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和Q25T型平板硫化机, 无锡第一橡塑机械有限公司产品; MV-C3型无转子硫化仪

和K5型电子拉力实验机,北京瑞达宇晨仪器有限公司产品。

1.3 配方

1[#]配方: EPDM, 100; 炭黑N330, 30; 炭黑N774, 30; 轻质碳酸钙, 20; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 0.5; 聚乙烯蜡, 0.5; 石蜡油, 25; 硫黄, 1.2; 促进剂EMC, 4。

2[#]配方: CSM3570, 5; 其他同1[#]配方。

3[#]配方: CSMTS530, 5; 其他同1[#]配方。

4[#]配方: CM135B, 5; 其他同1[#]配方。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。加料顺序为: EPDM→炭黑、轻质碳酸钙和小料→硫黄和促进剂→薄通→下片。

1.5 性能测试

胶料所有性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 含氯橡胶技术指标

含氯橡胶技术指标见表1。

表1 含氯橡胶技术指标

项 目	CSM3570	CSMTS530	CM135B
氯质量分数/%	34.5	34.5	35.0
硫质量分数/%	1.5	1.0	-
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	70	56	95

2.2 含氯橡胶对EPDM胶料性能的影响

含氯橡胶对EPDM胶料性能的影响见表2。

从表2可以看出: 与未添加含氯橡胶的1[#]配方胶料相比, 添加CSM的2[#]配方和3[#]配方胶料定伸应力与拉伸强度增大, 热老化后物理性能明显提高, 这是由于CSM在硫黄硫化EPDM胶料中, 能够与EPDM胶料共享硫化剂, 二者产生共交联, 增大胶料交联密度; 添加CSM3570的2[#]配方胶料和添加CSMTS530的3[#]配方胶料物理性能相近, 热老化后物理性能相当, 说明气固法CSM在EPDM胶料中能够代替昂贵的溶剂法CSM。

CSM特有的氯磺酰基团为提高EPDM胶料的耐热老化性能起了关键作用, 而由于CM不与能硫黄类硫化剂和促进剂反应, 孤立于EPDM胶料的交联网络, 因此与1[#]配方胶料相比, 添加CM的4[#]配方胶料定伸应力和拉伸强度减小, 热老化后物理性能无明显改善。

2.3 气固法CSM用量对EPDM胶料性能的影响

CSM在EPDM胶料中的用量一般不超过10份, 其用量影响EPDM胶料的成本和密度。以下研究2份(5[#]配方)、5份(2[#]配方)和8份(6[#]配方)CSM3570的EPDM胶料性能, 结果如表3所示(除CSM外, 5[#]和6[#]配方同1[#]配方)。

从表3可以看出: 随着CSM3570用量增大, 胶料的定伸应力和拉伸强度基本呈增大趋势, 热老化后

表2 含氯橡胶对EPDM胶料性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
含氯橡胶	空白	CSM3570	CSMTS530	CM135B
硫化胶性能(160℃×8 min)				
邵尔A型硬度/度	65	68	67	64
100%定伸应力/MPa	2.6	3.2	3.0	2.3
200%定伸应力/MPa	5.3	6.4	6.9	4.7
拉伸强度/MPa	15.8	15.5	16.4	14.6
拉断伸长率/%	505	390	425	530
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	48	47	44
125℃×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+11	+14	+13	+17
拉伸强度变化率/%	-37.2	-22.3	-18.6	-31.0
拉断伸长率变化率/%	-72.1	-59.2	-55.8	-69.9

表3 CSM3570用量对EPDM胶料性能的影响

项 目	1#配方	5#配方	2#配方	6#配方
CSM3570用量/份	0	2	5	8
硫化胶性能 (160 °C × 8 min)				
邵尔A型硬度/度	65	67	68	66
100%定伸应力/MPa	2.6	2.8	3.2	3.0
200%定伸应力/MPa	5.3	5.6	6.4	6.6
拉伸强度/MPa	15.8	14.4	15.5	16.7
拉断伸长率/ %	505	501	390	454
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	44	44	48	49
125 °C × 70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+11	+10	+14	+17
拉伸强度变化率/%	-37.2	-24.7	-22.3	-20.7
拉断伸长率变化率/%	-72.1	-69.5	-59.2	-59.7

物理性能变化率基本呈减小趋势；CSM3570用量为5份与8份的胶料热老化后物理性能的变化率相差不大。考虑到CSM3570对EPDM胶料成本和密度的影响，CSM3570用量选取5份为宜。

3 结论

(1) CSM具有独特的氯磺酰基，添加CSM的EPDM胶料定伸应力和拉伸强度增大，热老化后物理性能明显提高；添加CM的EPDM胶料定伸应力和拉伸强度减小，热老化后物理性能无明显改善。

(2) 添加气固法CSM3570与溶剂法CSMTS530的EPDM胶料耐热老化性能相近。

(3) CSM3570用量为5份时，EPDM胶料耐热老化性能较好，性价比较高。

参考文献：

- [1] 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，2005：139.
- [2] 王沛熹. 氯磺化聚乙烯制备、加工及技术进展[J]. 中国氯碱，2001，(1)：25-28.

Influence of CSM on the Heat Aging Resistance of EPDM

Huang Minglu, Tian Xiaoli

(Lianyungang Jintaida Rubber Material Co., Ltd., Lianyungang 222000, China)

Abstract: The influence of chlorosulfonated polyethylene (CSM) and chlorinated polyethylene (CM) on the physical properties and heat aging resistance of EPDM rubber was investigated. Due to the unique chlorosulfonyl groups in CSM, the EPDM rubber blended with CSM showed increased modulus and tensile strength, and possessed quite improved heat aging resistance. The heat aging resistance of the EPDM modified by adding CM had no significant improvement. Moreover, the heat aging properties of EPDM with CSM3570 from gas-solid process and CSMTS530 from solution process were similar. With 5 phr of CSM3570, the properties of EPDM after heat aging were good and the performance-to-cost ratio was better.

Keywords: CSM; EPDM; CM; heat aging resistance; solution process; gas-solid process