

第三单体含量和助交联剂用量对三元乙丙橡胶耐磷酸酯液压油性能的影响

沈忻海, 苏正涛

(中国航发北京航空材料研究院 减振降噪材料及应用技术航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 研究三元乙丙橡胶(EPDM)第三单体(亚乙基降冰片烯)含量和助交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)用量对EPDM胶料耐磷酸酯液压油性能的影响。结果表明:在EPDM第三单体含量相同时,在试验范围内,随着助交联剂TMPTMA用量的增大,胶料的硫化速率加快,交联密度增大,耐磷酸酯液压油性能提高;在助交联剂TMPTMA用量相同时,随着EPDM第三单体含量的增大,胶料的硫化速率加快,交联密度增大,耐磷酸酯液压油性能提高;对于第三单体含量较小的EPDM,当助交联剂TMPTMA用量超过一定值后,其用量增大,胶料的交联密度增幅较小,但耐磷酸酯液压油性能持续提高。

关键词: 三元乙丙橡胶;第三单体;助交联剂;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;磷酸酯液压油;交联密度;耐油性

中图分类号: TQ333.4;TQ330.38⁺5

文章编号: 1000-890X(2019)09-0665-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0665

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯及少量非共轭二烯烃的共聚物,因分子主链完全饱和,其具有优异的耐臭氧性能、耐天候老化性能、耐热性能、耐化学介质性能、耐水蒸气性能和电绝缘性能等特性,应用非常广泛^[1-2]。

磷酸酯液压油是民航飞机液压系统实现能量传递、转换和控制的工作介质。我国民航飞机液压系统主要使用进口IV型磷酸酯液压油,该油品牌号为LD-4,性能符合波音公司标准BMS-3-11要求^[3]。磷酸酯液压油是不燃性液压油,可使大多数胶种胶料严重溶胀,对客机原来使用的丁腈橡胶和氟橡胶密封制品侵蚀性很大,而EPDM密封制品能在120℃以下磷酸酯液压油中长期工作^[4]。因此,研究EPDM胶料的耐磷酸酯液压油性能对EPDM在航空液压系统密封制品中的使用至关重要。

胶料的交联程度与其耐油性、耐热性能、耐磨性能和力学性能等密切相关^[5]。胶料交联程度的影响因素很多,如生胶品种、填料和硫化剂品种及用量、硫化工艺等^[6-11]。EPDM中的第三单体亚

乙基降冰片烯(ENB)含量对胶料的交联程度有一定影响。

为了进一步提高EPDM胶料的耐磷酸酯液压油性能,本工作主要研究EPDM第三单体含量和高活性三官能团助交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯^[12](简称助交联剂TMPTMA)用量对胶料硫化特性、交联密度及耐油性性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM,牌号Keltan 2450(ENB质量分数为0.041),牌号Keltan 2650C(ENB质量分数为0.060),牌号Keltan 2750(ENB质量分数为0.078),阿朗新科公司产品;炭黑N330和N774,上海卡博特化工有限公司产品;防老剂RD和MB,中国石化南京化学工业有限公司产品;过氧化二异丙苯(DCP),天津阿克苏诺贝尔过氧化物公司产品;助交联剂TMPTMA,江苏天鹏同仁精细化工有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、石蜡油,工业级,市售品。

1.2 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑密炼机和XK-160型开炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;RPA2000

作者简介: 沈忻海(1988—),男,浙江嘉善人,中国航发北京航空材料研究院在读硕士研究生,主要从事橡胶材料的研究。

E-mail: 764722556@qq.com

橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品; MicroMR-CL-1型交联密度仪,苏州纽迈电子科技有限公司产品; YJ-450型液压成型机,华城液压机电有限公司产品; AL104-IC型分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.3 配方

试验配方如表1所示。

组 分	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
Keltan 2450	100	100	100	0	0	0	0	0	0
Keltan 2650C	0	0	0	100	100	100	0	0	0
Keltan 2750	0	0	0	0	0	0	100	100	100
硫化剂DCP	8	8	8	8	8	8	8	8	8
助交联剂									
TMPTMA	1.5	3	4.5	1.5	3	4.5	1.5	3	4.5

注:配方其余组分及用量为炭黑N330 70,炭黑N774 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂RD 3,防老剂MB 3,石蜡油 6。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行:初始温度为60℃,转子转速为10 r·min⁻¹,生胶塑炼2 min后将转子转速调至20 r·min⁻¹,加入氧化锌、硬脂酸、防老剂RD以及防老剂MB,混炼2 min,缓慢加入炭黑N330、炭黑N774和石蜡油,配合剂全部加入后混炼8 min,排胶。二段混炼在开炼机上进行混炼:将硫化剂DCP和助交联剂TMPTMA加入一段混炼胶中,薄通、打三角包,胶料混合均匀后下片,备用。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性采用RPA2000橡胶加工分析仪

测试,温度为165℃。

(2) 交联密度采用MicroMR-CL-1型交联密度仪进行测试。原理是利用低场核磁共振技术测试交联链、悬尾链、自由链3种结构的核磁共振信号并通过信号衰减区分,这3种结构在磁场中的衰减可以用高斯和指数模型来拟合。交联密度测试在相同条件下进行,测得的交联密度为相对值。需要说明的是,本工作中测试交联密度的试样与测试耐油性能的试样裁取于同一个硫化胶片。

(3) 耐油性能按照GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试,试验条件为120℃×22 h,介质为LD-4磷酸酯航空液压油。

2 结果与讨论

硫化是橡胶分子链在热、辐射等条件下与硫化剂发生反应,由线形结构转化为三维立体网状结构的工艺过程。

试验配方胶料的硫化特性、交联密度和耐油性能如表2所示,硫化曲线如图1所示。

从图1和表2可以看出:当EPDM牌号相同即第三单体含量相同时,随着助交联剂TMPTMA用量增大,胶料的 F_{\max} 和交联密度增大,硫化速率加快,胶料在磷酸酯液压油中浸泡后质量变化率和体积变化率减小,耐磷酸酯液压油性能提高;当助交联剂TMPTMA用量相同时,随着EPDM第三单体含量增大,EPDM胶料的 F_{\max} 和交联密度增大,硫化速率加快,胶料在磷酸酯液压油中浸泡后质

表2 EPDM胶料的硫化特性、交联密度和耐油性能

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
硫化特性(165℃)									
$F_L/(dN \cdot m)$	2.07	1.69	1.70	1.51	1.27	1.39	2.11	1.92	1.76
$F_{\max}/(dN \cdot m)$	42.50	44.33	46.60	46.18	48.39	51.87	47.64	49.77	53.94
$F_{\max} - F_L/(dN \cdot m)$	40.43	42.64	44.90	44.67	47.12	50.48	45.53	47.85	52.18
t_{10}/min	0.72	0.72	0.70	0.87	0.85	0.80	0.75	0.77	0.70
t_{90}/min	11.26	11.16	11.46	12.31	12.18	12.17	11.98	12.06	12.00
硫化速率(CR) ¹⁾ / [(dN·m)·min ⁻¹]	3.84	4.08	4.17	3.90	4.16	4.44	4.05	4.24	4.62
交联密度×10 ⁻⁵ / (mol·mL ⁻¹)	20.77	21.51	21.55	21.68	21.98	22.11	21.83	22.05	22.23
在LD-4磷酸酯液压油中浸泡后									
质量变化率/%	22.32	22.16	19.63	21.99	21.05	19.36	21.65	20.45	19.14
体积变化率/%	26.79	26.33	23.41	26.13	24.99	22.93	25.90	24.40	22.76

注:1) CR = $(F_{\max} - F_L) / (t_{90} - t_{10})$ 。

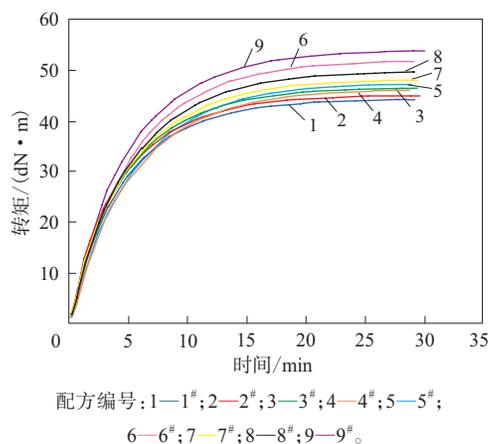


图1 EPDM胶料的硫化曲线

量变化率和体积变化率减小,耐磷酸酯液压油性能提高。分析认为,由于第三单体含量和助交联剂用量增大,可以提供更多的交联点,因此在相同的硫化条件下,胶料的硫化速率加快,交联程度和交联密度增大,橡胶分子间间隙减小,耐油性能提高。

从表2还可以看出:对于相同牌号,即相同第三单体含量的EPDM,当助交联剂TMPTMA用量从1.5份增至3份时,胶料的交联密度增幅较大;当助交联剂TMPTMA用量从3份增至4.5份时,胶料的交联密度增幅减小,尤其是牌号为Keltan 2450的EPDM胶料的交联密度增幅极小,但其耐油性能依然有所提升。分析认为,当EPDM第三单体含量一定时,助交联剂TMPTMA用量超过一定值后,其用量增大,胶料的交联密度增幅变小,可能是因为助交联剂分子间发生了聚合等反应,这种反应没有增加橡胶交联链、悬尾链的数量,所以交联密度仪无法测出交联密度的明显变化,但胶料的 M_n 仍增大,表明更多助交联剂的加入确实提高了胶料的交联程度,进一步缩小了橡胶分子间的间隙,从而提升了胶料的耐油性能。

3 结论

(1) 对于相同牌号,即相同第三单体含量的EPDM,助交联剂TMPTMA用量越大,胶料的硫化速率越快,交联程度和交联密度越大,耐磷酸酯液压油性能越好。

(2) 助交联剂TMPTMA用量相同时,EPDM的第三单体含量越高,胶料的硫化速率越快,交联程度和交联密度越大,耐磷酸酯液压油性能越好。

(3) 对于牌号为Keltan 2450的EPDM,当助交联剂TMPTMA用量从3份增至4.5份时,交联密度仪测得的胶料交联密度值增幅较小,但胶料的耐磷酸酯液压油性能仍进一步提高。

参考文献:

- [1] Van Duin M, Orza R, Peters R, et al. Mechanism of Peroxide Cross-linking of EPDM Rubber[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 291(1): 66-74.
- [2] 齐亮, 纪丙秀, 刘锦春, 等. EPDM橡胶耐热性能的研究[J]. *弹性体*, 2011, 21(3): 26-30.
- [3] 姜克娟. 航空油料的现状与发展[A]. 大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会2007年学术年会. 深圳: 2007: 10-15.
- [4] 刘嘉, 苏正涛, 栗付平. 航空橡胶与密封材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [5] 吴健, 张传兵, 王友善, 等. 航空用三元乙丙橡胶的拉伸/压缩力学行为研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(11): 1210-1213.
- [6] Wang C, Chang C. Fracture Energies and Tensile Strength of an EPDM/PP Thermoplastic Elastomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 75(8): 1033-1044.
- [7] Katbab A A, Nazockdast H, Bazgir S. Carbon Black-reinforced Dynamically Cured EPDM/PP Thermoplastic Elastomers. I. Morphology, Rheology, and Dynamic Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 75(9): 1127-1137.
- [8] Tan H Sh, Isayev A I. Comparative Study of Silica-, Nanoclay- and Carbon Black-filled EPDM Rubbers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(2): 767-774.
- [9] Dijkhuis K A J, Noordermeer J W M, Dierkes W K. The Relationship between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(11): 3302-3312.
- [10] Dubey K A, Sinha S K, Bhardwaj Y K, et al. Carbon Black-Filled PE/PP/EPDM Blends: Phase Selective Localization of Carbon Black and EPDM-induced Phase Stabilization[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(5): 442-450.
- [11] 刘东, 杜爱华. 第三单体含量和种类对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2017, 64(11): 670-673.
- [12] 吴胜琨. 交联剂TMPTMA的合成研究[J]. *安徽化工*, 2009, 35(1): 47-51.

收稿日期: 2019-03-10

Effect of Third Monomer Content and Amount of Co-curing Agent on Phosphate Hydraulic Oil Resistance of EPDM

SHEN Xinhai, SU Zhengtao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China)

Abstract: The effect of the third monomer (ethylene norbornene) content of ethylene propylene diene rubber (EPDM) and the amount of the co-curing agent trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) on the phosphate hydraulic oil resistance of EPDM compound was investigated. The results showed that, when the third monomer content was the same, with the increase of the amount of TMPTMA in the experimental range, the vulcanization rate, crosslinking density and phosphate hydraulic oil resistance of the compound were improved. When the amount of TMPTMA was the same, with the increase of the content of the third monomer, the vulcanization rate, crosslinking density and phosphate hydraulic oil resistance of the compound increased. For EPDM with low third monomer content, when the amount of TMPTMA exceeded a certain value, with the increase of the amount of TMPTMA, the crosslinking density of the compound increased slightly, but the phosphate hydraulic oil resistance increased continuously.

Key words: EPDM; third monomer; co-curing agent; TMPTMA; phosphate hydraulic oil; crosslink density; oil resistance

Nitto推出NT420V豪华全天候载重轮胎和SUV轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年7月8日报道:

Nitto轮胎美国公司首次推出了一款全天候F负荷等级的LT公制规格轮胎——NT420V轮胎(见图1)。



图1 NT420V轮胎

该公司称,NT420V豪华载重和SUV全天候轮胎为1 t卡车车主提供了一个合适的负荷等级产品。新NT420V轮胎有32种流行规格,适用于0.5~1 t卡车、全部SUV和部分跨界车[轮辋直径为508.0~609.6 mm(20~24英寸)]。

该公司表示,新NT420V轮胎是受欢迎的

NT420S系列轮胎的后继产品,采用独特的非定向不对称胎面花纹和LT公制规格,提供全天候性能。NT420V轮胎具有新型胎面花纹,采用Nitto专有的胎面花纹计算机模拟技术设计。优化胎面花纹可降低道路噪声,其独特的不对称排列将胎面分为两个截然不同的性能区。外侧胎面具有转弯和干路面操纵性能(由刚性胎面花纹块提供),而内侧胎面由于较高的空隙率和较宽的周向花纹沟槽增强了潮湿天气条件下的性能。

该公司称,除了全天候性能外,NT420V轮胎计算机设计的胎面花纹还提供了一种引人瞩目的独特外轮廓,具有独一无二的触感,胎面呈明显的锯齿状。此外,胎面独特的视觉触感延伸到胎侧,胎侧设计了钻石图案,以吸引人们对工厂或售后市场车轮的注意。

该公司高级产品和业务开发总监Angelo Naval说:“我们很高兴推出现代豪华载重和SUV全天候NT420V轮胎,并且相信融合了突出美学和出色公路操控性能的NT420V轮胎将成为这一重要市场领域的赢家。”

(赵敏摘译 吴秀兰校)