

# EPDM绝热层用过氧化物和硫磺硫化体系可挥发逸出物研究

张冶焘<sup>1</sup> 王明超<sup>1,2</sup> 何永祝<sup>1</sup> 郭坤荣<sup>1</sup> 陈雯<sup>1</sup>

(1 湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003)

(2 应急救援与安全防护湖北省重点实验室, 襄阳 441003)

**文 摘** 采用顶空气相色谱-质谱联用技术和热失重法研究了三元乙丙橡胶(EPDM)绝热层常用的过氧化物硫化体系和硫磺硫化体系对可挥发逸出物种类和含量的影响。结果表明,过氧化二异丙苯(DCP)的主要逸出产物是苯乙烯、苯乙酮和2-苯基-2-丙醇;1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯(BIPB)的主要逸出产物为丙酮、叔丁醇和1,3-二乙酰基苯;2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧己烷(DBPH)的主要逸出产物是丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷和2,5-二甲基-2,5-己二醇。不同过氧化物体系硫化特性分析表明,BIPB在与DCP硫化程度相当时用量最少。相较于DCP、DBPH体系,BIPB简单硫化体系在80℃预烘时逸出物含量最低。过氧化物硫化体系与硫磺硫化体系逸出物含量分析表明,硫磺/二硫化四甲基秋兰姆/2-巯基苯并噻唑(S/TMTD/M)全配方体系80℃预烘时的逸出物含量明显低于其他三种过氧化物体系,预烘100h失重率较DCP体系降低31.50%。过氧化物与硫磺体系硫化机理的不同及硫化剂用量的差异是影响EPDM绝热层可挥发逸出物含量及种类的主要因素。

**关键词** EPDM绝热层,硫化,过氧化物,硫磺,可挥发性

中图分类号:TU52

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.05.011

## Study on Volatiles Emission of Peroxides and Sulphur Curing Systems for EPDM Insulation

ZHANG Yetao<sup>1</sup> WANG Mingchao<sup>1,2</sup> HE Yongzhu<sup>1</sup> GUO Shenrong<sup>1</sup> CHEN Wen<sup>1</sup>

(1 Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003)

(2 Laboratory of Emergency Safety and Rescue Technology, Xiangyang 441003)

**Abstract** The effects of peroxide vulcanization system and sulphur vulcanization system commonly used in ethylene propylene diene monomer (EPDM) insulation on the types and content of volatiles are studied by headspace gas chromatography-mass spectrometry and thermogravimetric method. The results show that the main volatiles of dicumyl peroxide (DCP) are phenylpropene, acetophenone and 2-phenyl-2-propanol; the main volatiles of 1,3-bis (tert-butyl peroxide isopropyl) benzene (BIPB) are acetone, tert-butanol and 1,3-diacetylbenzene; the main volatiles of 2,5-dimethyl-2,5-tert-butyl peroxyhexane (DBPH) are acetone, tert-butanol, 2-methyl-2-methoxypropane and 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol. The analysis of vulcanization characteristics of different peroxide systems shows that the dosage of BIPB is the least when the degree of vulcanization is equal to DCP. Compared with DCP and DBPH systems, the content of volatiles of BIPB simple vulcanization system is the lowest when pre-baked at 80℃. The analysis of the content of volatiles of peroxide vulcanization systems and sulfur vulcanization system shows that the volatiles content of sulfur/tetramethylthiuram disulfide/2-mercaptobenzothiazole (S/TMTD/M) full formula system is significantly lower than that of other three peroxide systems when pre-baked at 80℃, and the weight loss rate of pre-baked for 100 h is 31.50% lower than that of DCP system. The difference of vulcanization mechanism between peroxide and sulfur systems and the difference of vulcanization agent dosage are the main factors affecting the content and types of volatiles emission in EPDM insulation.

**Key words** EPDM insulation, Vulcanization, Peroxide, Sulphur, Volatile

收稿日期:2021-03-29

基金项目:国家自然科学基金委员会—中国航天科技集团有限公司航天先进制造技术研究联合基金(U1837601)

第一作者简介:张冶焘,1997年出生,硕士研究生,主要从事EPDM绝热层可挥发逸出物的研究工作。E-mail:zyetao97@163.com

## 0 引言

三元乙丙橡胶(EPDM)绝热层因化学稳定性好、耐热性好、延伸率高、耐老化、烧蚀率和密度低等优点在固体火箭发动机中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。EPDM绝热层通常由基体材料、硫化交联剂、工艺助剂、补强填料和烧蚀填料等组分构成<sup>[2]</sup>。可挥发逸出物的逸出过程是可挥发物在分子热运动和挥发气体/绝热层/空气界面气体浓度差作用下以气态形式由绝热层内部逐渐扩散到绝热层表面再扩散到外界的过程<sup>[3]</sup>。

可挥发逸出物主要来源于硫化过程中产生的小分子和绝热层配方其他组分中的低沸点低分子量物质<sup>[4]</sup>。在EPDM的硫磺交联反应过程中,由于氧化作用和硫化物的热不稳定性,有促进剂参与时有氧化产物和噻吩生成<sup>[5]</sup>。当体系中的促进剂含有仲胺结构时,促进剂通常会与其他添加剂逸出的氮氧化物发生反应生成胺类副产物,使硫化胶产生气味,李云峰等<sup>[6]</sup>研究发现促进剂TBSI, TBBS反应残留的叔丁胺, CBBS, CBS反应后残留的环己胺是硫化胶气味的主要来源,多种促进剂并用虽能发挥其协同作用,但同时小分子副产物也可能增加,挥发逸出可能性增大。过氧化物硫化时首先发生过氧键的均裂反应,均裂后的烷氧自由基夺取EPDM分子链上的氢原子,进而得到EPDM自由基,EPDM自由基之间相互耦合,形成C-C交联键,自由基裂解和自由基之间的结合是硫化反应产生可逸出物的重要来源<sup>[7]</sup>。徐胜良等<sup>[8]</sup>采用浸泡和毛细管气相色谱外标法发现采用DCP硫化的绝热层中的 $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇在经过适当加热烘烤后含量明显降低了一个数量级,这说明 $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇在加热后可能会挥发逸出。若硫化剂分解产生的大量可挥发物在后期热处理过程中不能逸出完全,就可能使绝热层在发动机壳体内成型、表面涂覆衬层预固化之后,在绝热层/衬层界面出现气泡;或使绝热层/衬层/推进剂界面出现裂纹,影响固体火箭发动机的界面可靠性<sup>[9-10]</sup>。因此,分析EPDM绝热层常用的过氧化物和硫磺硫化体系对可挥发逸出物的影响对低逸出物EPDM绝热层配方的研制具有重要的指导意义,相关研究未见报道。

本文研究EPDM绝热层常用过氧化物硫化剂过氧化二异丙苯(DCP)、1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯(BIPB)、2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧己烷和硫磺促进剂体系硫磺/二硫化四甲基秋兰姆/2-巯基苯并噻唑(S/TMTD/M)对可挥发逸出物的种类及相对含量的影响,并分析影响不同硫化体系可挥发逸出物的主要因素,以期制备可挥发逸出物含量低

的EPDM绝热层配方提供指导。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶(EPDM),第三单体为乙叉降冰片烯(ENB),乙烯含量49.0%~55.0%,ENB质量分数为6.7%~8.7%,进口;过氧化二异丙苯(DCP),工业级,国营太仓塑料助剂厂;1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯(BIPB),湖南以翔科技有限公司;2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧己烷(DBPH),工业级,市售;石蜡油(LPO),化学纯,洛阳化学试剂厂;硅烷偶联剂,工业级,湖北武大有机硅材料有限公司;硫磺(S),工业级,市售;二硫化四甲基秋兰姆(TMTD),工业级,市售;2-巯基苯并噻唑(M),工业级,市售;其他补强填料和阻燃填料若干。

### 1.2 仪器设备

XK-160开放式炼胶机,无锡双象橡塑机械有限公司;XLB-D500\*500/1000橡胶平板硫化机,宁波千普机械制造有限公司;401B型空气热老化试验箱,上海实验仪器厂有限公司;Mettler Toledo AB104-N型电子天平,梅特勒-托利多国际贸易有限公司。

### 1.3 试样制备

简单硫化体系试样制备:首先使用电子天平按配方中EPDM生胶和硫化剂配比准确称取绝热层原材料,将EPDM生胶薄通2~3遍,然后加入不同硫化剂在开炼机上混炼均匀,薄通8~10遍后出片,胶片厚度约2 mm。

复杂硫化体系试样制备:首先使用电子天平按配方中各填料的配比准确称量绝热层原材料,将EPDM生胶薄通2~3遍,然后加入不同填料在开炼机上混炼均匀,薄通8~10遍后出片,胶片厚度约2 mm。

采用模压方式用平板硫化机制备硫化试样,根据各硫化剂常用硫化温度和正硫化时间确定硫化条件进行硫化。

### 1.4 性能测试

逸出物含量测试:采用热失重方法测试硫化后绝热层中逸出物的含量。首先将绝热层样品在高温油浴烘箱预烘,然后称量预烘后绝热层样品的质量。绝热层尺寸为50 mm×50 mm的2 mm厚胶片,测试用天平精度0.1 mg。采用失重率表征逸出物的相对含量,计算公式如下:

$$w = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $w$ 为失重率, $m_0$ 为绝热层初始质量, $m_n$ 为预烘某一时刻后绝热层质量。

逸出物种类测试:采用顶空 GC-MS 分析预烘后逸出物的种类。称取 1~2 g 原材料样品置于不同顶空瓶中,封盖密闭,用氩气置换空气,160 °C 先加热 1 h,然后在 80 °C 加热 5 h 后抽取 1 mL 上层顶空气体测试逸出产物种类;胶片在 80 °C 预烘,抽取 1 mL 预烘后的上层顶空气体测试逸出产物种类。气相色谱条件:Agilent Technologies 7890A/5975C 气质联用仪,进样口温度 260 °C;载气为高纯氦气,流速 1.0 mL/min;色谱柱为 DB-5MS 弹性石英毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;柱温初始温度 60 °C,不保留,以 10 °C/min 速率升温至 260 °C。质谱条件:离子源 EI 源;电子能量 70 eV;GC 接口温度 280 °C;MS 温度 230 °C;检测器电压 1 580 V;质量扫描范围 15~550 amu。将不同逸出产物色谱峰面积以总峰面积作归一化,计算不同逸出产物相对含量。

硫化曲线测试:依据 ASTM D2084—2007《用震荡盘式硫化计测定橡胶硫化特性的试验方法》采用无转子硫化仪测定绝热层常用硫化温度下的硫化曲线,包括焦烧时间( $t_{10}$ )、正硫化时间( $t_{90}$ )、最低转矩( $M_L$ )、最高转矩( $M_H$ )等,转子转动角度为 1°,频率为 1.67 Hz。

交联密度测试:采用平衡溶胀法测定交联密度,试样尺寸  $\phi \times d=10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ,首先用电子天平称量未溶胀前的试样质量( $m_1$ ),然后将硫化后试样放入正庚烷溶剂中在室温下溶胀 96 h,待溶胀达平衡后取出,迅速擦干并称其质量( $m_2$ ),再将试样放入 50 °C 真空干燥箱中干燥至恒重,取出并称其质量( $m_3$ )。

采用 Flory-Rehner 方程计算 EPDM 体系硫化胶的交联密度。

$$V_c = \frac{\rho_c}{2M_c} \quad (2)$$

式中, $V_c$ 为交联密度, $\rho_c$ 为硫化胶的密度, $M_c$ 为交联点间链的相对分子质量。

采用公式(3)计算  $M_c$ 。

$$-\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2 = \rho V_0 M_c^{-1} (V_r^{1/3} - 0.5V_r) \quad (3)$$

式中, $V_r$ 为平衡溶胀的硫化胶中橡胶相所占的体积分数,计算公式如(4)所示。

$$V_r = \frac{\frac{m_3}{\rho}}{\frac{m_3}{\rho} + \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{溶}}}} \quad (4)$$

式中, $\rho$ 为 EPDM 密度,取为 0.86 g/cm<sup>3</sup>, $\rho_{\text{溶}}$ 为溶剂正庚烷的密度 0.683 g/cm<sup>3</sup>, $\chi$ 为 EPDM 橡胶与溶剂正庚烷间的相互作用参数,取为 0.367, $V_0$ 为溶剂正庚烷的摩尔体积,取为 194.92 cm<sup>3</sup>/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同过氧化物体系可挥发逸出物分析

#### 2.1.1 过氧化物硫化剂原材料逸出物分析

研究 3 种常用的过氧化物硫化剂 DCP、BIPB、DBPH 对可挥发逸出物的影响。采用顶空 GC-MS 分别在各硫化剂的常用硫化温度(DCP 160 °C、BIPB 170 °C、DBPH 170 °C)和 80 °C 下对所筛选的过氧化物硫化剂原材料逸出产物进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 不同过氧化物硫化剂原材料主要逸出产物

Tab. 1 The main volatiles of different peroxide vulcanization agents raw materials

硫化剂	(硫化温度)/1 h 逸出物	80 °C/5 h 逸出物
DCP	苯乙酮、2-苯基-2-丙醇、苯丙烯、乙醇、丙酮、2-甲基苯乙酮	苯乙酮、2-苯基-2-丙醇、苯丙烯、乙醇、丙酮
BIPB	丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷、1,3-二乙酰基苯、1-乙酰基-3-羟基异丙基苯	丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷
DBPH	丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷、2,5-二甲基-2,5-己二醇	丙酮、叔丁醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇

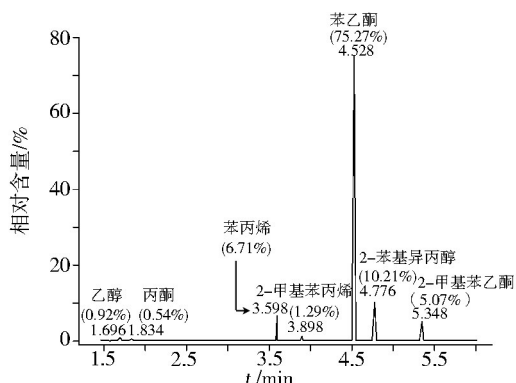


图 1 160 °C 下 DCP 预烘产物的 GC-MS 图

Fig. 1 The GC-MS diagram of DCP pre-baked products at 160 °C

不同过氧化物硫化剂原材料逸出产物主要是各硫化剂分解产物。根据 GC-MS 分析结果,分析 3 种过氧化物硫化剂分解机理。DCP 分解机理研究较多,160 °C 预烘时逸出产物的 GC-MS 分析结果如图 1 所示,热分解机理如图 2 所示。由图 1 可知,160 °C 预烘逸出产物主要是苯丙烯、苯乙酮和 2-苯基-2-丙醇。80 °C 预烘较 160 °C 减少了 2-甲基苯乙酮,这是 DCP 的微量分解产物,说明预烘温度升高,更多分解产物逸出。由图 2 可得 DCP 受热分解发生  $\beta$  裂解反应生成苯乙酮,甲基自由基和异丙苯氧自由基的结合得到了异丙苯基甲醚,两种甲基自由基之间反应



可能生成乙烷,甲基自由基攻击乙烷可以得到乙烯和氢自由基,而氢自由基又会攻击异丙苯氧自由基,得到产物 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄醇,在常压下长时间加热会发生二次反应,生成甲基苯乙酮等微量产物。

BIPB在170 °C的GC-MS分析结果如图3所示,热分解机理如图4所示。

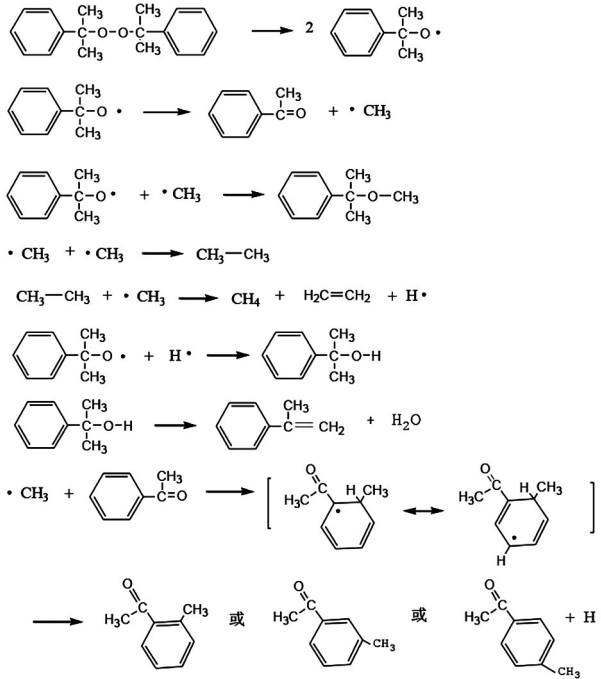


图2 DCP热分解机理

Fig. 2 Thermal decomposition mechanism of DCP

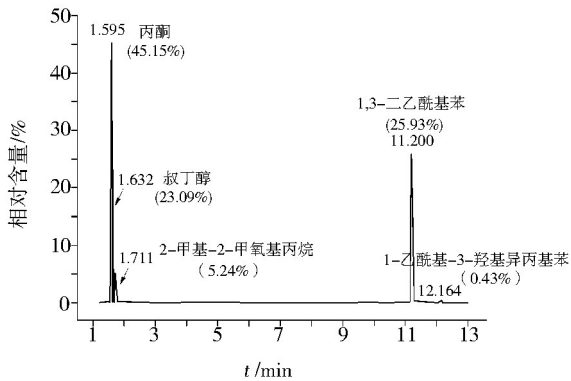


图3 170 °C下BIPB预烘产物的GC-MS图

Fig. 3 The GC-MS diagram of BIPB pre-baked products at 170 °C

由图3、图4可知,170 °C预烘产物主要是丙酮、叔丁醇和1,3-二乙酰基苯,80 °C预烘分子量较高的1,3-二乙酰基苯未逸出。BIPB受热分解出1,3-二(叔丁氧)苯自由基和叔丁氧自由基,1,3-二(叔丁氧)苯自由基发生夺氢和脱甲基反应生成1-乙酰基-3-羟基异丙基苯(酮醇)和1,3-二乙酰基苯(二酮)。叔丁氧自由基发生脱甲基反应生成了丙酮,与氢自由基反应生成叔丁醇,与甲基自由基反应生成2-甲基-2-甲氧基丙烷。由表1可知,170 °C预烘产物相对于DCP减少1种,80 °C预烘产物相对于DCP减少2种。

烘产物相对于DCP减少2种。

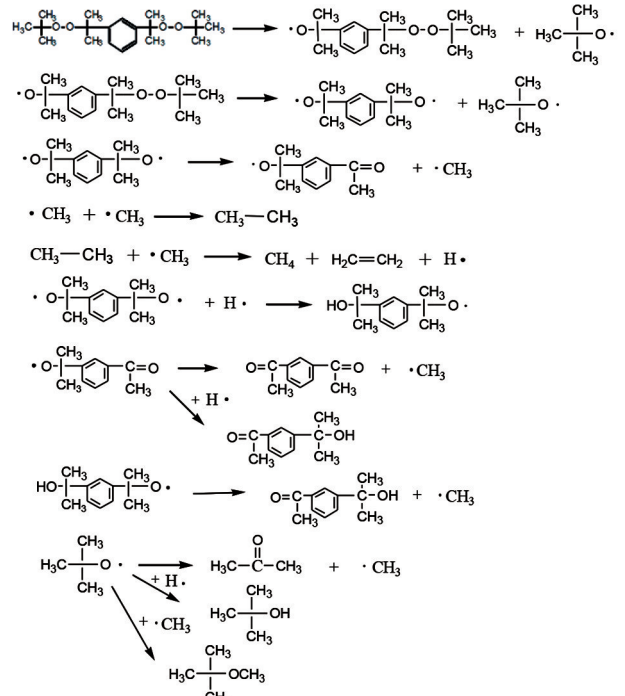


图4 BIPB热分解机理

Fig. 4 Thermal decomposition mechanism of BIPB

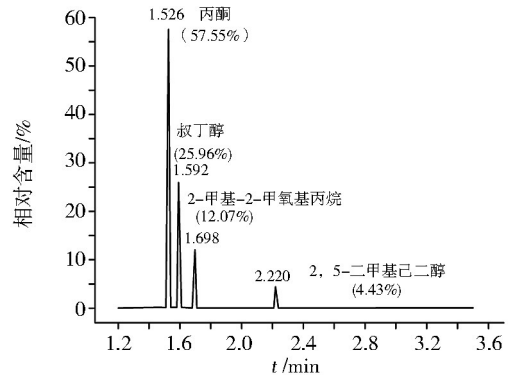


图5 170 °C下DBPH预烘产物的GC-MS图

Fig. 5 The GC-MS diagram of DBPH pre-baked products at 170 °C

图5为DBPH在170 °C预烘时产物的GC-MS图。由图可见,170 °C预烘时逸出物主要是丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷和2,5-二甲基-2,5-己二醇,80 °C低温预烘时没有检测到2-甲基-2-甲氧基丙烷。根据GC-MS分析结果推断DBPH在170 °C分解机理如图6所示,2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧己烷的O-O键断裂,生成2,5-二甲基己烷氧自由基和叔丁氧自由基。2,5-二甲基己烷氧自由基夺取氢自由基生成2,5-二甲基-2,5-己二醇,叔丁氧自由基通过脱甲基反应生成了丙酮,通过夺氢反应生成叔丁醇,还与甲基自由基反应生成2-甲基-2-甲氧基丙烷。由表1可知,170 °C预烘产物相对于DCP减少2种,80 °C预烘产物相对于DCP减少2种。

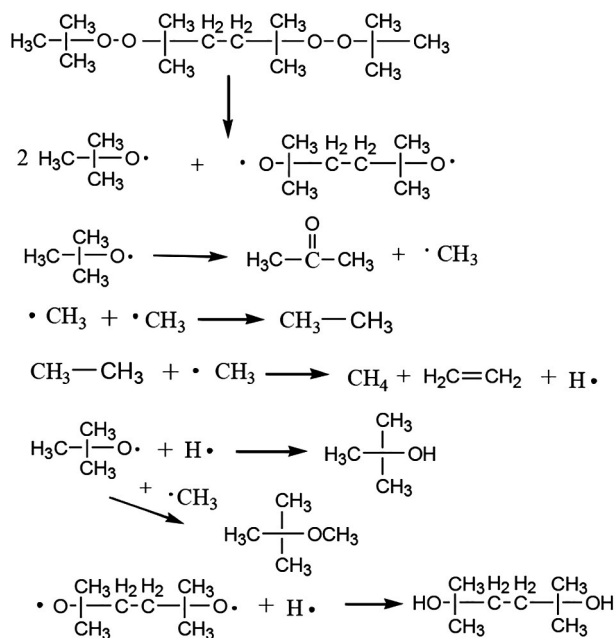


图6 DBPH热分解机理

Fig. 6 Thermal decomposition mechanism of DBPH

### 2.1.2 过氧化物硫化体系硫化特性分析

为比较DCP、BIPB、DBPH的硫化性能,选用各硫化剂常用硫化温度,DCP选用160℃,BIPB、DBPH选用170℃,分析三种硫化剂的扭矩差、正硫化时间和交联密度变化规律,图7为硫化剂的硫化曲线变化图,表2为各硫化体系的硫化特性表。

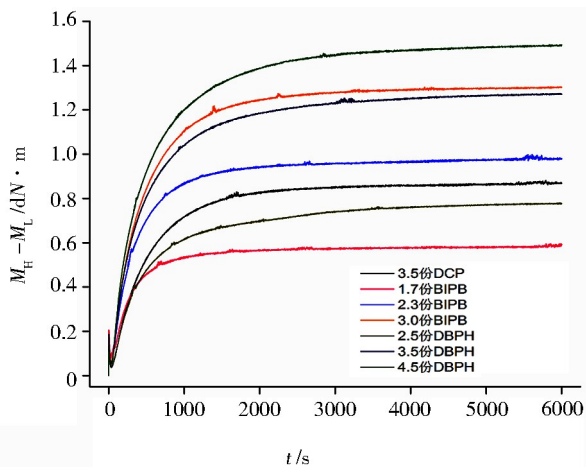


图7 不同过氧化物体系硫化曲线

Fig. 7 Vulcanization curves of different peroxide systems

表2中 $M_H - M_L$ 为扭矩差,它反映了胶料内部的网络结构。 $t_{90}$ 是工艺正硫化时间,在一定程度上反映了胶料的硫化速度。CRI是加硫指数, $\text{CRI} = (M_H - M_L) / (t_{90} - t_{10})$ 反映了硫化速度的快慢,CRI值大,硫化速度快。 $V_c$ 为采用平衡溶胀法测定的交联密度,交联密度直接反应交联程度的大小,交联密度越大,橡胶交联网络链的密度越大,交联程度越大。

由图7、表2可知,硫化剂用量增加,BIPB、DBPH

硫化体系扭矩差、硫化速率和交联密度均显著增加。硫化剂用量增加,参与交联反应的自由基含量增加,橡胶分子链间的交联程度增加,因此扭矩差、硫化速率和交联密度均明显增加。不同硫化体系的硫化特性与交联剂的结构和硫化特点有关,BIPB和DBPH热分解温度高于DCP 10℃,分子中均含有两个O-O键,交联效率较高。因此根据各硫化剂的硫化特性,选择与DCP扭矩差、交联密度及硫化速率相近的配方体系研究不同硫化体系的可挥发逸出物,即BIPB、DBPH的用量分别为2.3和3.5份。

表2 不同过氧化物体系硫化特性

Tab. 2 Vulcanization characteristics of different peroxide systems

硫化剂	硫化剂用量/相对于100份EPDM份数	$M_H - M_L$ /dN·m	$t_{90}$ /min	CRI	$V_c / 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
DCP	3.5	0.84	25.02	3.59	1.84
	1.7	0.52	19.05	2.89	6.77
	2.3	0.94	20.47	4.88	1.66
BIPB	3.0	1.24	20.11	6.59	2.42
	2.5	0.78	34.07	2.39	1.41
	3.5	1.12	27.25	4.31	2.36
DBPH	4.5	1.45	28.49	5.33	2.72

### 2.1.3 不同过氧化物硫化体系对EPDM绝热层体系可挥发逸出物的影响

将EPDM/硫化剂体系作为简单硫化体系,分别在硫化后预烘,图8为不同过氧化物简单硫化体系在80℃预烘时的失重率变化图,其中误差棒是3次测试值计算所得。可见,添加不同硫化剂失重率均随时间增加而增加。BIPB和DBPH硫化体系失重率均低于DCP体系,预烘10h,DBPH失重率较DCP体系降低50.53%,BIPB体系较DCP体系降低51.92%。

表3为80℃预烘时不同过氧化物简单硫化体系逸出物种类,与表1对比可以发现,逸出产物均为各

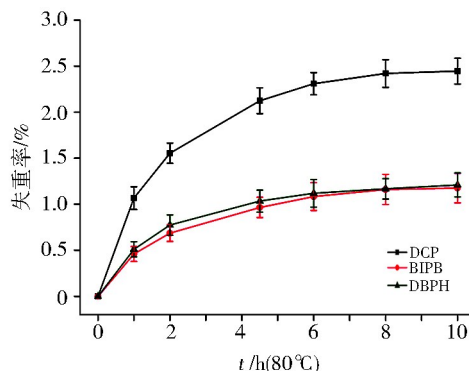


图8 过氧化物简单硫化体系逸出物含量变化图

Fig. 8 The diagram of the content variation of volatiles in simple peroxide vulcanization systems

硫化剂的分解产物, BIPB 和 DBPH 两种硫化体系逸出物种类较 DCP 分别减少 3 种和 2 种。

表 3 过氧化物简单硫化体系主要逸出产物

Tab. 3 The main volatiles of simple peroxide vulcanization agents

硫化体系	80 °C/5 h 逸出物
DCP	乙醇、丙酮、苯乙酮、2-苯基-2-丙醇、苯丙烯
BIPB	丙酮、叔丁醇
DBPH	丙酮、叔丁醇、2,5-二甲基 2,5-己二醇

不同过氧化物硫化体系逸出物含量和种类不同的主要原因有两方面: 一是因为过氧化物硫化剂的分子结构不同, 分解产物的挥发性不同, 因此逸出产物种类及相对含量不同; 二是也与硫化剂的使用量有关, 达到相同硫化程度时, 硫化剂用量越大, 逸出物含量越高。

## 2.2 硫磺及其促进剂可挥发逸出物分析

选择常用的硫磺/秋兰姆类/苯并噻唑类 (S/TMTD/M) 硫化体系进行研究, 与过氧化物体系可挥发逸出物进行比较。

图 9 为 S、M 和 TMTD 的分子结构式, 表 4 为 S、TMTD、M 的主要逸出产物, 图 10、图 11 分别为 M 和 TMTD 在 160 °C 预烘时产物的 GC-MS 图。

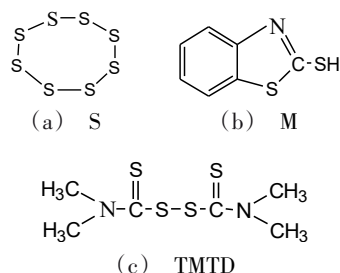


图 9 硫磺及其促进剂分子结构

Fig. 9 The molecular structure of sulfur and its accelerators

表 4 硫磺及其促进剂主要逸出产物

Tab. 4 The main volatiles of sulfur and its accelerators

硫化剂	160 °C/1 h 逸出物	80 °C/5 h 逸出物
S	无	无
M	二硫化碳、苯并噻唑	无
TMTD	二甲胺、二硫化碳、四甲基硫脲	二硫化碳

由表 4 可知, 硫磺单质在两温度下预烘均未检测到逸出产物, M 在 80 °C 未检测到逸出物, 160 °C 检测到了二硫化碳和苯并噻唑。由图 10 可知, M 在 160 °C 的逸出产物主要是苯并噻唑, 由图 9 推测可能是其分解产物, 而少量的二硫化碳可能是原料合成时残留的反应物。TMTD 在 80 °C 预烘检测到了二硫化碳, 160 °C 预烘还检测到了二甲胺和四甲基硫脲。

由图 9 及图 11 推测, 160 °C 预烘的三种逸出产物可能是高温分解产生, 而二硫化碳和二甲胺也可能是原材料中残留的少量反应物。

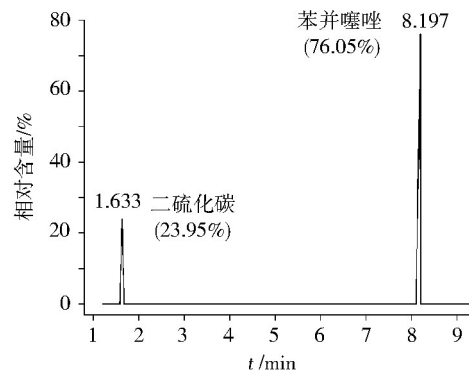


图 10 160 °C 下 M 预烘产物 GC-MS 图

Fig. 10 The GC-MS diagram of M pre-baked products at 160 °C

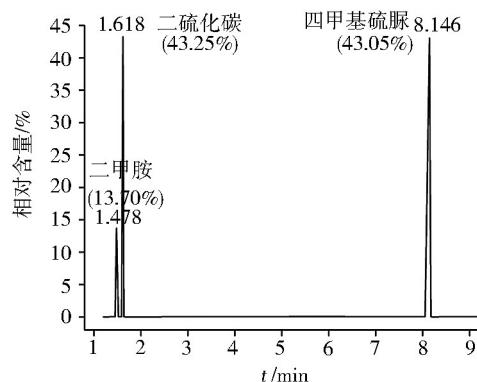


图 11 160 °C 下 TMTD 预烘产物 GC-MS 图

Fig. 11 The GC-MS diagram of TMTD pre-baked products at 160 °C

## 2.3 硫磺硫化体系与过氧化物硫化体系可挥发逸出物分析

### 2.3.1 硫磺硫化体系与过氧化物硫化体系可挥发逸出物含量比较

图 12 为 DCP 和 S/TMTD/M 简单硫化体系在 80 °C 预烘时的失重率变化曲线, 其中误差棒是 3 次测试值计算所得。可见, 80 °C 预烘 10 h, S/TMTD/M 体系较 DCP 体系失重率降低 80.64%, 且 S/TMTD/M 体系失重率在第 2 h 变化即变缓, 而 DCP 体系失重率变缓发生在第 6 h。

分别以 DCP 简单体系和 S/TMTD/M 简单体系为对照组, 根据现用绝热层配方配比分别加入 LPO、硅烷偶联剂、白炭黑、芳纶纤维等填料, 比较两硫化体系的失重率, 图 13 为 80 °C 预烘时添加各种填料后绝热层失重率变化曲线, 其中误差棒是 3 次测试值计算所得。

由图 13 可以发现, 加入不同填料后 S/TMTD/M 体系失重率全部低于 DCP 体系, S/TMTD/M 体系加入 ZnO 后失重率降低最多, 预烘 50 h 失重率较 S/TMTD/

M简单体系降低 79.01%,这是因为 ZnO 与促进剂发生了交联反应<sup>[11]</sup>,除 ZnO 外,加入绝热层中的其他填料失重率变化规律与 DCP 基本一致。

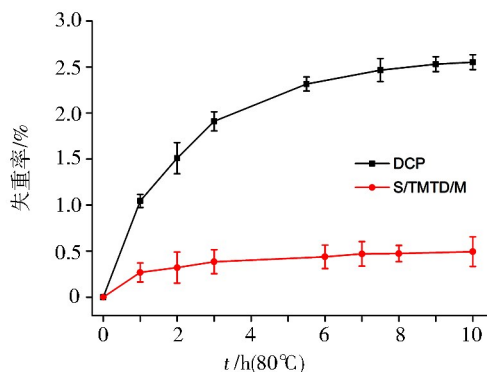
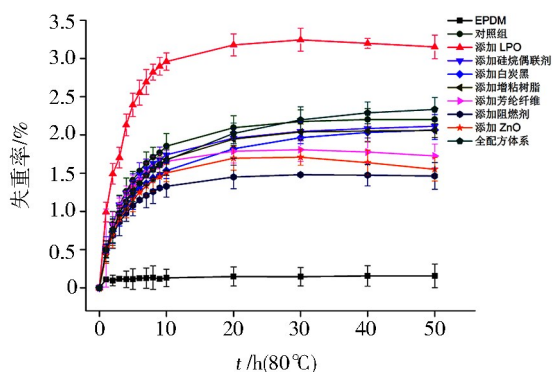
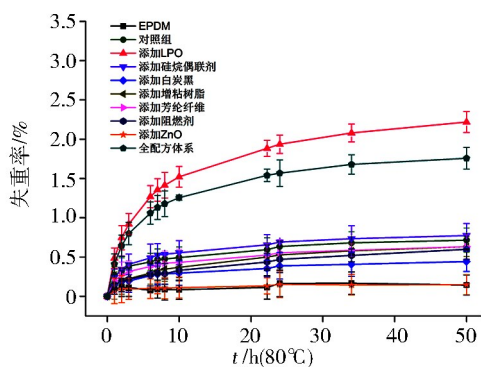


图 12 DCP 和 S/TMTD/M 简单硫化体系逸出物含量比较  
Fig. 12 The comparison of the volatiles content between DCP and S/TMTD/M simple vulcanization systems



(a) DCP 体系



(b) S+TMTD+M 体系

图 13 简单硫化体系加入其他组分后失重率变化曲线  
Fig. 13 The change curves of weight loss rate of simple vulcanization system after adding other additives

### 2.3.2 硫磺体系与过氧化物硫化体系可挥发逸出物种类比较

表 5 是 DCP 与 S/TMTD/M 硫化体系主要逸出产物对比表。由表 5 可知,80 °C 预烘 DCP 简单硫化体系逸出产物主要是乙醇、丙酮、苯丙烯、苯乙酮和 2-苯基-2-丙醇, S/TMTD/M 简单硫化体系逸出产物主

要是二硫化碳和二甲胺, S/TMTD/M 简单硫化体系主要逸出产物相较于 DCP 简单硫化体系减少 3 种, 两种硫化体系加入 LPO 后均检测到了大量的直链烷烃, 加入硅烷偶联剂都有乙醇产生。尽管 ZnO 会与促进剂发生反应, 但未检测到除二硫化碳和二甲胺外的其他产物。

表 5 DCP 与 S/TMTD/M 硫化体系主要逸出产物对比表  
Tab. 5 Comparison table of the main volatiles between DCP and S/TMTD/M vulcanization systems

名称	80 °C/5 h 逸出物	
	相同产物	不同产物
EPDM+DCP		无
EPDM+DCP+LPO	乙醇、丙酮、苯丙烯、 苯乙酮、2-苯基-2- 丙醇	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> 直链烷烃
DCP 全配方体系		C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> 直链烷烃
其他体系		无
EPDM+S/TMTD/M		无
EPDM+S/TMTD/M+ LPO		C <sub>11</sub> -C <sub>17</sub> 直链烷烃
EPDM+S/TMTD/M+ 硅烷偶联剂	二硫化碳、二甲胺	乙醇
S/TMTD/M 全配方 体系		乙醇、C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> 直链 烷烃
其他体系		无

S/TMTD/M 硫化体系产生的二硫化碳和二甲胺一方面来自于 M 和 TMTD 原材料中的杂质, 另一方面由于秋兰姆促进硫化的化学机理非常复杂, 通常只有 13% 的硫用于硫化, 因此体系中未与 ZnO 发生反应的秋兰姆也可能会分解产生二硫化碳和二甲胺, 反应过程如图 14 所示。

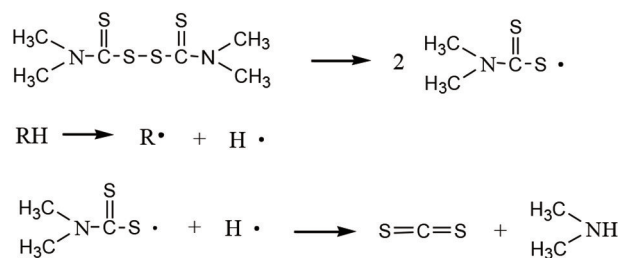


图 14 二硫化碳和二甲胺产生机理

Fig. 14 The formation mechanism of carbon disulfide and dimethylamine

### 2.3.3 硫磺和过氧化物全配方体系可挥发逸出物含量比较

图 15 为全配方体系 80 °C 预烘时硫磺和过氧化物体系失重率变化曲线, 其中误差棒是 3 次测试值计算所得。由图可见, S/TMTD/M 体系失重率低于所选过氧化物体系, 过氧化物硫化体系中 BIPB 失重率最低。预烘 100 h, DBPH、BIPB 和 S/TMTD/M 体系失重



率较DCP体系分别降低14.14%、19.95%、31.50%。

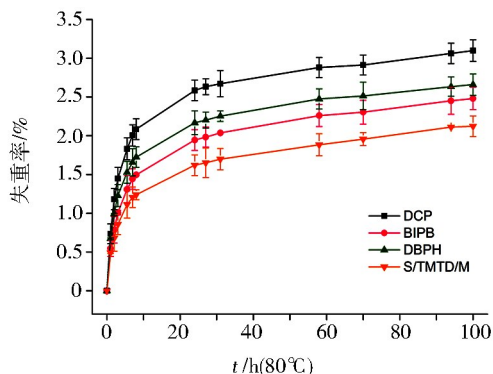


图15 全配方体系80℃预烘失重率变化曲线

Fig. 15 The change curves of weight loss rate of full formula systems when pre-baked at 80 °C

硫磺和过氧化物体系可挥发逸出物含量差异的主要原因有两方面:一是过氧化物与硫磺体系的硫化机理不同,过氧化物体系主要是通过分解产生的自由基与橡胶分子交联进行硫化,可挥发小分子物质主要来源于分解产物;而硫磺交联后进入交联网络,不会产生大量的交联副产物,逸出物质主要是原材料合成时残留的杂质以及未交联的促进剂分解产生的小分子,这是两种硫化体系逸出物含量及种类差异的主要原因;二是逸出物含量的高低也与配方中硫化剂的用量有关,当硫化剂用量增加时,过氧化物分解产生的可挥发物质增加,硫磺及其促进剂中低分子量物质的挥发量也会增加,由此影响绝热层体系逸出物的含量。

### 3 结论

(1)在各过氧化物硫化剂常用硫化温度下,对过氧化物原材料的逸出产物分析表明DCP在160℃的主要逸出产物是苯丙烯、苯乙酮和2-苯基2-丙醇;BIPB在170℃逸出产物主要是丙酮、叔丁醇和1,3-二乙酰苯基;DBPH在170℃的主要逸出产物是丙酮、叔丁醇、2-甲基-2-甲氧基丙烷和2,5-二甲基-2,5己二醇。

(2)采用各过氧化物硫化剂常用硫化温度和常用量,对不同过氧化物体系的硫化特性分析表明,BIPB的交联密度和硫化速率与DCP相当时用量最低。不同过氧化物硫化体系的逸出物含量受硫化剂用量影响较大,80℃预烘时BIPB硫化体系的逸出物含量最低,简单硫化体系预烘10h较DCP降低51.92%。

(3)由于硫磺体系与过氧化物体系硫化机理不同,S/TMTD/M体系交联不会产生大量的有机物小分子,所以S/TMTD/M体系的逸出物含量明显低于其他三种过氧化物体系,全配方体系80℃预烘100h,S/TMTD/M体系较DCP体系降低31.50%,S/TMTD/M体

系的逸出产物主要是二甲胺和二硫化碳,主要来源于M和TMTD原材料中的杂质和未发生交联反应的TMTD的分解产物。

### 参考文献

[1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京:中国宇航出版社,2014:401-402.

PANG A M. Solid rocket propellant theory and engineering[M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2014: 401-402.

[2] KESIYA G, BISHNU P P, SMITA M, et al. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective [J]. Polymer Advance Technology, 2018, 29: 8-21.

[3] JEAN-MARC L, ERIC B, CEDRIC B. Measurement of volatile diffusivity in polymer particles [J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39: 315-322

[4] 苍飞飞,袁琳,牛聃葳,等. 硫化胶条中挥发性有机物的成分分析[J]. 橡胶工业, 2019, 66(1): 62-68.

CANG F F, YUAN L, NIU D W, et al. Component analysis of volatile organic compounds of vulcanized rubber strip [J]. China Rubber Industry, 2019, 66(1): 62-68.

[5] WINTERS R, HEINEN W, VERBRUGGEN M A L, et al. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study of accelerated-sulfur-vulcanized  $^{13}\text{C}$ -labeled ENB-EPDM [J]. Macromolecules, 2002, 35(5): 1958-1966.

[6] 李云峰,李卉,赵红霞,等. 不同促进剂气味分析及低气味替代方案研究[J]. 轮胎工业, 2019, 39(5): 308-311.

LI Y F, LI H, ZHAO H X, et al. Study on odour analysis of different accelerators and low odour alternatives [J]. Tire Industry, 2019, 39(5): 308-311.

[7] CONLEY M L, MOHAMMED F S, et al. Mechanism of acid-catalyzed decomposition of dicumyl peroxide indodecane: Intermediacy of cumene hydroperoxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 5865-5873.

[8] 徐胜良,胡伟,白杰. 三元乙丙绝热层中残留 $\alpha, \alpha$ -二甲苯基苯甲醇含量测定[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(3): 348-350, 354.

XU S L, HU W, BAI J. Determination of  $\alpha, \alpha$ -dimethylbenzyl alcohol in EPDM insulation by gas chromatography [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2009, 32(3): 348-350, 354.

[9] JEREMY J R. SLS booster development [C]// Orbital ATK, The 51<sup>st</sup> AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015: 4-5.

[10] BYRD J D, GUY C A. Destructive effects of diffusing species in propellant bond systems [C]// Orbital ATK, The 21<sup>st</sup> AIAA/SAE/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference. New York, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1986: 3-5.

[11] 吴丹编译. 橡胶技术中氧化锌(ZnO)的重要性[J]. 橡胶参考资料, 2020, 50(1): 49-54.

WU D compiles. The importance of zinc oxide (ZnO) in rubber technology [J]. Rubber Reference Materials, 2020, 50(1): 49-54.