

EPDM/CR 共混物的研究

张祥福 张隐西 何云祥 朱玉堂

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 研究了橡胶共混比、硫化体系、高耐磨炭黑用量及共混工艺等对 EPDM/CR 共混物性能的影响,考察了共混物的力学性能、耐高温硝酸性能、热空气老化性能、耐辐射性能和相容性。试验结果表明,采用炭黑全部加入 EPDM 中然后与 CR 混合的共混工艺,所得硫化胶的力学性能超过两种橡胶硫化胶力学性能的和值;共混胶中 EPDM 采用硫黄硫化才能得到比较好的力学性能。硫化动力学研究表明 CR 的硫化速度较 EPDM 的硫化速度对温度的依赖性小。DSC 和 DVA 分析结果表明共混胶具有两个明显的玻璃化转变温度,为热力学不相容体系。研制的 EPDM/CR 共混物具有耐老化、耐高温硝酸、耐辐射、粘好等优良性能。

关键词 EPDM, CR, 共混工艺, 耐酸性能, 耐辐射性能, 相容性

不同橡胶共混可改善胶料的综合技术性能和经济指标,故在橡胶工业中获得了广泛的应用。目前 70% 的橡胶均是以共混状态使用的^[1]。EPDM 由于其不饱和度低和非极性等特点,具有优良的耐热氧老化、耐酸碱和耐极性溶剂性能,但同时具有不耐油、与其它材料粘合困难等缺点。CR 具有易与其它材料粘合的优点,并有一定耐油性,虽然也有较好的耐天候老化和耐酸碱性能,但均逊于 EPDM。EPDM 和 CR 共混,有可能获得耐老化、耐酸碱、易粘合、综合性能优良的弹性材料。

EPDM 和 CR 两种橡胶的结构差异很大,其硫化性能和其它各种性能也都有很大差别,研究这两种橡胶的共混物具有一定理论和实际意义^[2-3]。本工作研究了橡胶共混比、硫化体系、共混工艺对共混物力学性能、耐酸性能、高温热氧老化性能和耐辐射性能的影响,并通过 DSC 和 DVA 分析了共混物的相容性。

作者简介 张祥福,男,31 岁。硕士。副教授。主要从事高分子材料共混及反应加工和橡胶配方设计工作。已在《橡胶工业》、《上海交通大学学报》、《塑料工业》等杂志上发表论文约 20 篇。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, EPT4045, 日本三井石油化学公司产品;CR, LDJ120, 重庆长寿化工厂产品;尼龙织物,上海筛网厂产品;其它均为橡胶工业常用原料。

1.2 测试方法

硫化橡胶的邵尔 A 型硬度、拉伸性能、热空气老化后的性能、耐酸性能、与织物的粘合强度分别按照 GB/T 531—92, GB/T 528—92, GB 3512—83, GB/T 1690—92 和 GB/T 532—89 进行测试。

辐射采用华东理工大学高分子材料研究所 Co-60 源进行。

差示扫描量热分析(DSC)在杜邦 1090 型扫描量热仪上进行,样品质量约 15 mg,升温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,介质为氮气。

动态粘弹分析(DVA)在 DDV-II-EA 型动态粘弹仪上进行,频率 3.5 Hz,升温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 试样制备

胶料用实验室 $\Phi 150\text{ mm}$ (6 英寸)开炼机混炼,用电热平板硫化机模压硫化,胶料正硫化时间用硫化仪测定。

2 结果与讨论

2.1 共混物硫化体系的选择

EPDM 和 CR 两种橡胶所用的硫化体系完全不同, EPDM 用硫黄、过氧化物或酚醛树脂进行硫化, CR 用氧化镁/氧化锌体系或用四氧化三铅硫化, 显然不能期望二者发生共交联, 但两种橡胶各自的硫化体系在共混物中是否相互有影响是需要搞清楚的问题。

以氧化镁/氧化锌为 CR 的硫化剂, 对 EPDM 进行硫黄硫化和 DCP 硫化比较试验。基本配方为: (1)CR 胶料: CR 100, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 氧化镁 4; (2)EPDM 胶料: EPDM 100, 硬脂酸 1, 氧化锌 5; 硫黄硫化体系: 促进剂 TMTD 0.7, 促进剂 DM 1.0, 促进剂 BZ 2.0, 硫黄 2.0; 过氧化物硫化体系: DCP 3.0, 硫黄 0.3。试验结果见图 1。

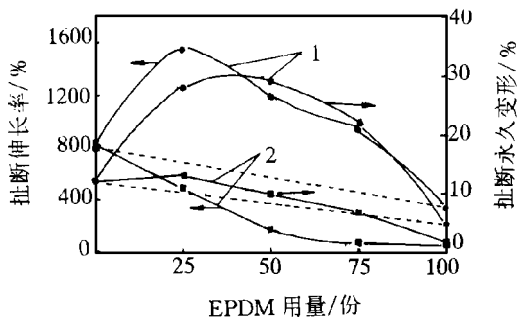


图 1 硫化体系对 EPDM/CR 共混物力学性能的影响

1—硫黄硫化体系; 2—过氧化物硫化体系

由图 1 可见, 当与 CR 共混时, EPDM 用 DCP 硫化不能取得良好的效果, 共混物的扯断伸长率和扯断永久变形都远远大于未共混的两种硫化胶的加和值(图 1 中虚线), 显示出硫化不够完全, 可能是 CR 对 EPDM 的 DCP 硫化有不良影响所致。硫黄硫化效果较好。因此在以后的 EPDM/CR 共混物研究中 EPDM 只采用硫黄硫化体系。EPDM 用硫黄硫化时采用 TMTD 为主促进剂有喷霜现象, 采用促进剂 BZ 作主促进剂可克服这一缺点。

用四氧化三铅代替氧化镁/氧化锌作 CR 的硫化剂进行上述 EPDM 硫化体系选择试验, 共混物性能变化与用氧化镁/氧化锌体系表现出相似的情形。另外, 用四氧化三铅硫化的 CR 比用氧化镁/氧化锌硫化的具有更好的耐酸性能。

2.2 共混物的硫化动力学

通过分析胶料的硫化曲线, 可得知硫化特性参数, 如最大转矩 M_H 、最小转矩 M_L 、正硫化时间 t_{90} 、焦烧时间 t_{10} 等, 硫化反应速度可定义如下:

$$v = \frac{M_H - M_L}{t_{90} - t_{10}}$$

由试验得知, 在不同硫化温度下 M_H 和 M_L 之差相差不大, 因此硫化速度可简化表达如下:

$$v = \frac{1}{t_{90} - t_{10}}$$

根据阿累尼乌斯公式:

$$v = v_0 e^{\frac{-E}{RT}}$$

$$\ln v = \ln v_0 - \frac{E_a}{RT}$$

通过测定不同温度下的硫化曲线, 计算出 t_{90} , t_{10} 和硫化速度 v , 作出 $\lg v$ (为计算方便将 $\ln v$ 换算为 $\lg v$) 与 $1/T$ 的关系曲线(见图 2), 进一步可求出硫化反应活化能(见表 1)。从图 2 可以看出, 同一硫化温度下纯 EPDM (曲线 1) 的硫化速度比共混物的硫化速度慢得多, 另外, 在较高硫化温度 (170 °C) 下共混物的硫化速度与 CR (曲线 5) 的硫化速度一样, 这说明共混物的硫化速度主要由硫化速度较快的 CR 决定。

表 1 示出共混物的硫化反应活化能。可以看出, 随着共混物中 CR 用量增大, 硫化反应活化能逐渐降低, 说明 CR 的硫化反应速度比 EPDM 的硫化反应速度受硫化反应温度的影响小。

2.3 共混物的补强及共混工艺的影响

EPDM 为非结晶性橡胶, 未经补强时力

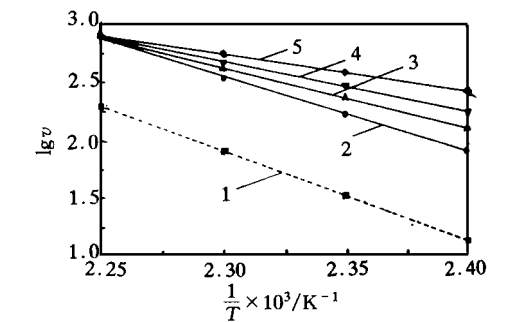


图 2 EPDM/CR 共混物 $\lg v$ 与 $1/T$ 关系曲线
1—100/0; 2—75/25; 3—50/50;
4—25/75; 5—0/100

表 1 EPDM/CR 共混物的硫化反应活化能	
kJ·mol ⁻¹	
共混比	反应活化能
100/0	74.87
75/25	56.36
50/50	42.25
25/75	39.87
0/100	28.30

学性能很差,CR 为结晶性橡胶,即使不加补强剂硫化胶也具有较好的力学性能。高耐磨炭黑(HAF)用量对两种橡胶拉伸强度和扯断伸长率的影响如图 3 所示。可以看到,随 HAF 用量增大,EPDM 硫化胶的拉伸强度不断增大,而 CR 硫化胶拉伸强度无明显变化;EPDM 的扯断伸长率变化不大,CR 的扯断伸长率则逐渐减小。

图 4 示出了 EPDM 用量对共混物拉伸强度的影响。采用普通的工艺,即把 EPDM 和 CR 先按配方各自制成母胶,然后按需要比例共混,共混物的拉伸强度低于两种单一硫化胶拉伸强度的加和值(图 4 中虚线)。为了改善共混物的力学性能,我们从 EPDM 和 CR 两种聚合物的相容性、硫化体系的相容性及对两种橡胶的补强性考虑,认为改变共混工艺有可能改善 EPDM 与 CR 的工艺相容性。为此,对共混工艺进行了大量试验,包括生胶共混、母胶共混及不同加料顺序等多种共混工艺方法。

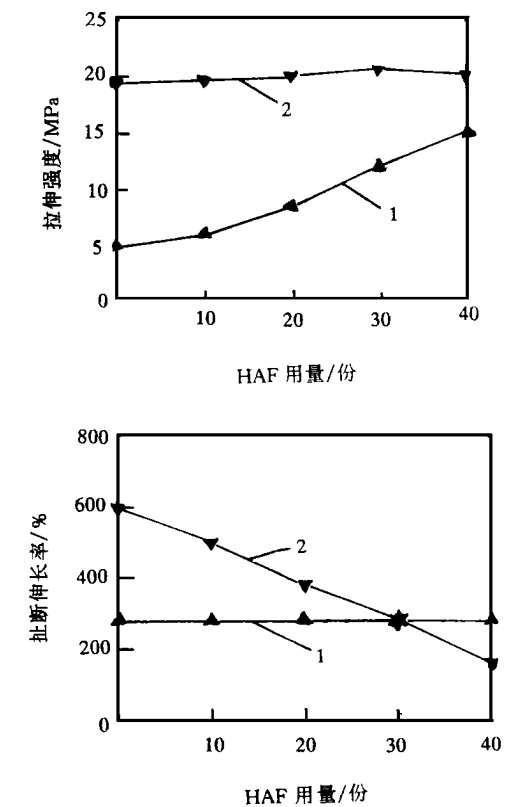


图 3 HAF 用量对 EPDM 和 CR 力学性能的影响
1—EPDM; 2—CR

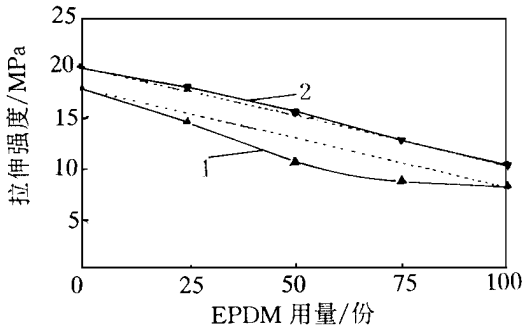


图 4 EPDM 用量对 EPDM/CR 共混物
拉伸强度的影响
1—母胶混炼法; 2—HAF 全部加入到 EPDM 中

不同加炭黑工艺方法对共混物性能影响较大,试验结果如图 5 所示。

由图 4 可见,把所有炭黑预先加入 EPDM 中,然后再与 CR 共混,得到的共混物拉伸强度最大;相反,把全部炭黑先加入 CR 中,再与 EPDM 混合则拉伸强度最小。

把炭黑预先全部加入 EPDM 显然使炭黑能较多地分散于 EPDM 中, 这种共混工艺充分考虑到共混物中 EPDM 和 CR 自身结构的特点及炭黑用量对 EPDM 和 CR 补强性能影响的差异(见图 3), 提高 EPDM 相的强度, 而不降低 CR 相的强度, 从而提高了共混物的强度。采用新的共混工艺后, 共混比对共混物拉伸强度的影响如图 4(曲线 2)所示, 此时共混物的拉伸强度稍大于两种单一硫化胶拉伸强度的加和值。比较两种工艺, 充分显示出这种共混工艺的优越性。

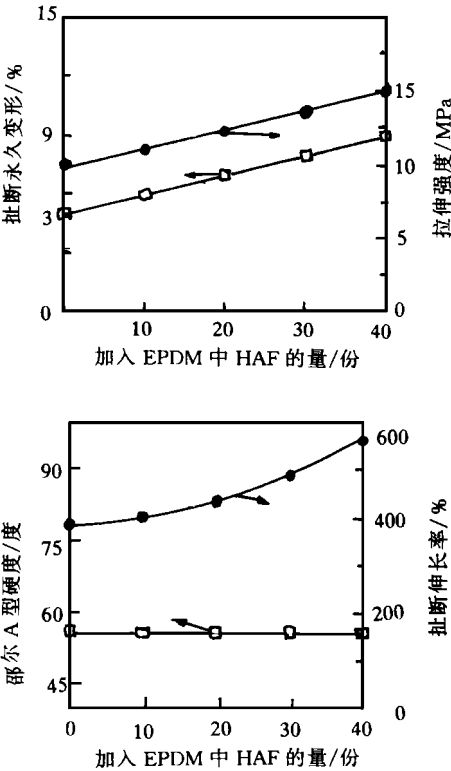


图 5 改变加炭黑方法对 EPDM/CR 共混物力学性能的影响

EPDM/CR 的共混比为 50/50。配方中炭黑总量 40 份, 一部分加入 EPDM, 其余部分加入 CR

2.4 EPDM/CR 共混物的其它性能

2.4.1 热空气老化性能

不同共混比的 EPDM/CR 胶料的热空气老化性能示于表 2。

由表 2 可见, 共混比对 EPDM/CR 共混

表 2 EPDM/CR 共混物的热空气老化性能
(120 °C×24 h)

共混比	拉伸强度保持率/%	扯断伸长率保持率/%
100/0	90	88
75/25	105	82
50/50	103	82
25/75	105	86
0/100	102	90

物 120 °C短时间热空气老化性能无显著影响, 共混物经老化后具有很高的性能保持率。

2.4.2 耐酸性能

表 3 示出了共混物的耐酸性能。

表 3 共混比对共混物耐酸性能的影响
(15% 硝酸, 95 °C×24 h)

性 能	EPDM/CR 共混比				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
硬度变化/度	-6	-4	-5	软化	全溶解
拉伸强度保持率/%	79	80	39	—	—
扯断伸长率保持率/%	1.02	1.02	1.15	—	—
质量变化率/%	3.7	3.5	2.0	—	—
体积变化率/%	—	2.0	1.5	—	—

由表 3 可见, 随着共混物中 CR 用量增大, 胶料耐高温稀硝酸的性能急剧下降。当 EPDM/CR 中 CR 用量上升到 50 份时, 共混物拉伸强度明显降低, 扯断伸长率明显增大, 而 CR 用量超过 50 份时共混物全部溶解。这是由于 CR 的耐酸性远不如 EPDM, 当 CR 用量大于 EPDM 时, CR 在共混物中由分散相转变为连续相, 从而使共混物耐酸性能急剧下降。由此可见, 在要求高温耐硝酸的共混物料中 CR 的用量应低于 50 份。

2.4.3 粘合性能

表 4 示出了共混比对共混物与尼龙网布粘合性能的影响。可以看出, 随着 CR 用量增大, 粘合强度也增大。

2.4.4 耐辐射性能

EPDM/CR 共混物的耐辐射性能见图 6。可见在试验选取的 $1\times 10^4 \sim 10\times 10^4$ Gy 辐射注量范围内, 不同共混比的共混物的拉伸强度与辐射注量无关, 而扯断伸长率则随

表 4 EPDM/CR 共混比对共混物与尼龙网布 粘合性能的影响	
共混比	粘合强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)
100/0	1.8
75/25	2.7
50/50	4.0
25/75	6.2
0/100	10.4

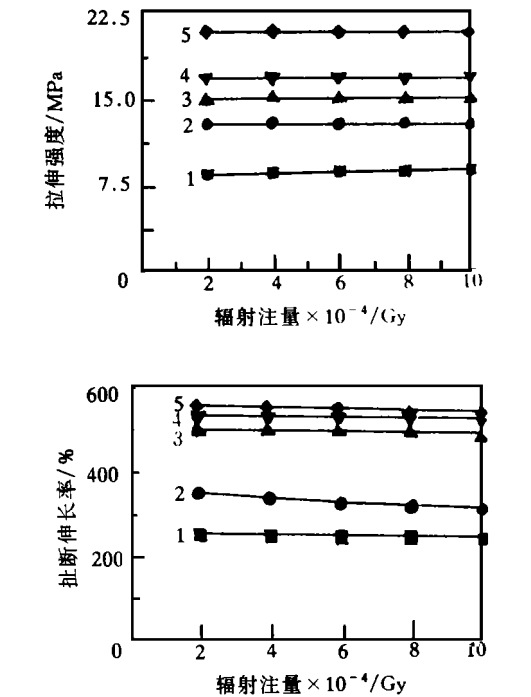


图 6 辐射剂量对共混物力学性能的影响
EPDM/CR 共混比: 1—100/0; 2—75/25; 3—50/50;
4—25/75; 5—0/100

辐射剂量的增大而有所下降。

2.5 共混物的相容性

EPDM 和 CR 的溶解度参数不相近 [EPDM 为 $16.4(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$; CR 为 $19.2(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$], 两者的极性也不同, 是热力学不相容体系。对不同共混比 EPDM/CR 硫化胶进行 DSC 和 DVA 分析, 共混物均出现两个明显的玻璃化转变(见图 7), 分别对应于 EPDM 和 CR 的玻璃化转变温度 (T_g), 这也充分说明了共混物中确实存在两相结构。

橡胶工业的实践以及本研究的结果表

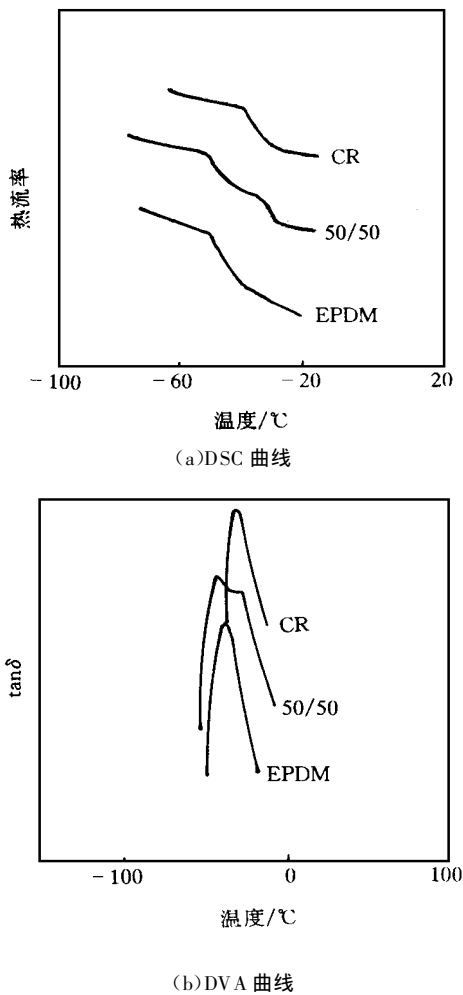


图 7 EPDM/CR 及 EPDM/CR 共混物
的 DSC 和 DVA 曲线
EPDM/CR 的共混比为 50/50

明, 多数共混物体系都是热力学不相容的两相体系, 但是只要采取合理的配方和工艺, 可以制得性能优良的共混物材料。

3 结论

(1)共混工艺对 EPDM/CR 共混物力学性能有很大影响。采用炭黑全部加入 EPDM 中然后与 CR 混合的共混工艺, 所得硫化胶的力学性能超过两种硫化橡胶力学性能的加和值, 这主要是利用炭黑的不均匀分布改善了 EPDM 相强度所致。

(2)EPDM/CR 共混物的硫化体系和硫

化动力学的研究结果表明,采用硫黄硫化的EPDM与CR共混可以得到力学性能比较好的硫化胶,CR的硫化速度较EPDM对温度的依赖性小。

(3)EPDM/CR共混物具有耐老化、耐酸、耐辐射、粘合性能好等特点,在一定程度上综合了EPDM和CR的优点。

(4)DSC和DVA分析表明共混物有两个明显的玻璃化温度,为热力学不相容体系。

参考文献

- 1 朱敏. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 376
- 2 Tammachi Masami. Thermosetting polymer blends with excellent ozone resistance. JP 90189342
- 3 Setna D K, White J L. Flow visualization of compatibilizing agents on the mixing of elastomer blends and the effect on phase morphology. Polym. Eng. Sci., 1991, 31(24): 1742 ~ 1754

收稿日期 1997-07-20

Study on EPDM/CR Blend

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, He Yunxiang and Zhu Yutang

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The effects of blending ratio, curing system, HAF content and mixing technology on the properties of EPDM/CR blends were studied. The physical properties, hot nitric acid resistance, hot air aging property, radiation resistance and compatibility of the blends were investigated. The test results showed that the physical properties of the blend vulcanizate surpassed the additive physical properties of two rubber vulcanizates when EPDM was mixed with all black and then blended with CR; the good physical properties could be obtained only when EPDM in the blend was cured with sulfur. The study on vulcanization kinetics revealed that the dependence of vulcanization rate of CR on the temperature was less than that of EPDM. The results from DSC and DVA analysis showed that the blend possessed two distinguished glass transition temperatures and was a thermo-mechanically incompatible system. The developed EPDM/CR blend featured good aging property, hot nitric acid resistance, radiation resistance and adhesion.

Keywords EPDM, CR, blending technology, acid resistance, radiation resistance, compatibility

山西省化工研究所研制成功多功能 硫化剂 DL-268

山西省化工研究所研制成功多功能硫化剂DL-268。DL-268系马来酰亚胺类化合物,既是硫化剂,也具有改性、抗硫化返原、防焦烧等功效,适用于通用橡胶和特种橡胶,并适合高温硫化。

在轮胎中,使用由DL-268和硫黄组成的硫化体系,能改善耐热性、耐久性、帘线与

橡胶的粘合性,并能防止硫化返原。在EPM, NBR, BIIR和CR等橡胶中,用DL-268作辅助硫化剂,能提高耐热性及强度,改善压缩变形性能,并能减小过氧化物类硫化剂的用量。在硫调节型CR中使用DL-268,能防止焦烧,还可提高胶料的流动性。另外,DL-268还能用于氯磺化聚乙烯,提高耐热等级,改善电性能。

(山西省化工研究所 杨旭东 供稿)