

甲基乙烯基硅橡胶与 EPDM 共混的研究

窦 强 吴石山 朱学海 金 林

(南京化工大学 210009)

任巨光

(江苏省塑料研究所,南京 210008)

摘要 研究了硫化剂、相容剂、白炭黑以及共混工艺和共混比对甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ)/EPDM 共混物力学性能和微观形态的影响。结果表明,用过氧化二异丙苯或双 25 作硫化剂,用量分别在 2.0~2.5 和 1.5~2.0 份时共混物性能较佳;相容剂用量在 20 份以下时,共混物的拉伸强度等力学性能随相容剂 A 用量增大而提高,分散相尺寸减小,分布均匀;高补强透明白炭黑的补强效果显著,且白炭黑应先分别混入 110-8MVQ 和 EPDM;高温混炼优于低温混炼;随 EPDM 含量增大共混物力学性能提高。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶, EPDM, 共混物, 力学性能, 相容剂, 微观形态

硅橡胶具有卓越的耐高温性能、耐老化性能、耐候性及优良的电绝缘性和生理惰性。一些特殊结构的硅橡胶还具有优良的耐油、耐溶剂、耐辐射以及在超低温下使用的特性,但其缺点是机械强度低,特别是撕裂强度低,耐蒸汽老化性差,价格昂贵。EPDM 具有强度高,耐臭氧性和耐蒸汽老化性优异,价格便宜等优点,但其耐热性差。将硅橡胶与 EPDM 共混,可以兼具二者的优异性能。国外已上市的这类产品有日本合成橡胶公司的 JSR JENIXE 系列和东芝有机硅公司的 TEQ 系列^[1,2]。国内目前正在开展硅橡胶与 EPDM 共混的研究^[3~5]。本文采用甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ) 及其混炼胶与 EPDM 共混,考察了相容剂、硫化剂、补强剂和共混工艺等诸因素对共混物力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

MVQ, 生胶为 110-8 型,混炼胶为 ZY-250 和 ZY-350 型,扬中有机氟集团产品。EPDM, 404 型,第三单体为亚乙基降冰片

烯 (ENB), 丙烯含量为 30%, 日本三井株式会社产品。沉淀法白炭黑, S-760 型, 比表面积为 $180\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 上海沪东化工厂产品。高补强透明白炭黑: TS3 型 (比表面积为 $250\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 为苏州东吴化工厂产品; 928 型 (比表面积 $250\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 为台湾产品。EPR (用于制备相容剂 A 和 B), 牌号为 0045, 丙烯含量为 40%, 日本三井株式会社产品。相容剂 A, EPR 与乙烯基三乙氧基硅烷接枝物, 接枝率约 1%; 相容剂 B, EPR 与 γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷接枝物, 接枝率约 6%, 自制。2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷 (简称双 25)、过氧化二异丙苯 (DCP) 及防老剂等助剂均为市售商品。

1.2 试验设备与仪器

SK-160 B 型双辊筒炼塑机; JTC-752 型开放式炼胶机; XL-25 型平板硫化机; HG 101-1 型电热鼓风干燥箱; WD-10 型电子万能试验机; LX-A 型邵氏硬度计和 SX-40 型扫描式电子显微镜

1.3 试样制备

(1) 在水冷却炼胶机上向 EPDM 中加入一定量的白炭黑和助剂, 混炼均匀, 出片备用;

(2) 准确称取一定量的 MVQ 混炼胶

EPDM 混炼胶和相容剂,在双辊炼塑机上于 160~170℃共混 5min,下片,在水冷却炼胶机上加入硫化剂等助剂,出片;

(3)裁取一定量的共混物片,在平板硫化机上进行硫化,硫化条件(压力 10MPa): 170℃×15min;冷压 10MPa×10min 二次硫化条件:150℃×2h

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T528-92 进行测定,撕裂性能按 GB/T529-91 进行测定;硬度按 GB/T531-92 进行测定;微观形态观察:拉伸试样断裂表面经喷金后,在 SX-40 型 SEM 上观察并拍照

2 结果与讨论

2.1 硫化剂的影响

选择双 25 和 DCP 两种硫化剂,在 0.5~3.0 份用量下分别对 ZY-250/EPDM (50/50) 共混胶进行交联,测定其力学性能,结果见图 1

由图 1 可见,采用 DCP 作硫化剂时,随其用量增大,拉伸强度、老化前撕裂强度和硬度不断上升,用量大于 2.5 份后变化不大,而扯断伸长率和扯断永久变形则逐步减小;老化后撕裂强度在 1.5 份用量时有一最大值。采用双 25 作硫化剂时,扯断伸长率、撕裂强度和老化后拉伸强度在用量为 1.5 份时有一最大值;而硬度和老化前拉伸强度均随其用量增大而上升,扯断永久变形随其用量的增大而减小。综合分析,采用 DCP 作硫化剂,用量在 2.0~2.5 份较佳;采用双 25 作硫化剂,用量在 1.5~2.0 份较佳

2.2 相容剂的影响

为了提高 MVQ 与 EPDM 的相容性,我们采用 EPR 与不饱和硅烷的接枝产物作相容剂,考察了相容剂 A 和 B 在 0~20 份用量下对 ZY-350/EPDM (50/50) 共混物力学性能的影响,结果见图 2

由图 2 可见,对于相容剂 A 来说,随其

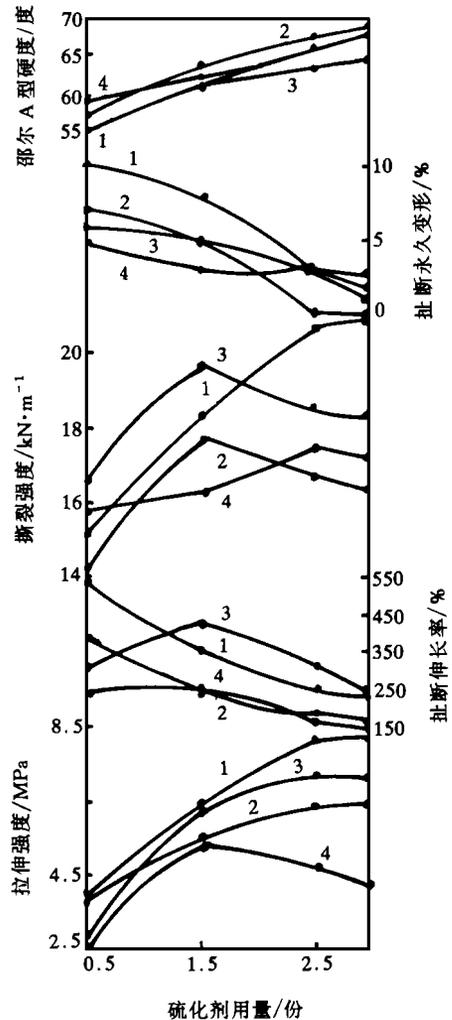


图 1 硫化剂用量对共混物力学性能的影响
1, 2—DCP 硫化的共混物老化前后曲线; 3, 4—双 25 硫化的共混物老化前后曲线。老化条件: 200℃×4h
用量的增大,共混物的拉伸强度、扯断伸长率等力学性能均提高。而使用相容剂 B 的力学性能较差

相容剂 A 的用量对 ZY-350/EPDM (50/50) 共混物微观形态的影响见图 3

2.3 白炭黑种类和加入方式的影响

白炭黑种类及加入方式对共混物力学性能的影响见表 1。配方特征为: 110-8MVQ 50; EPDM 50; 白炭黑 50

由表 1 可见,采用比表面积高的高补强

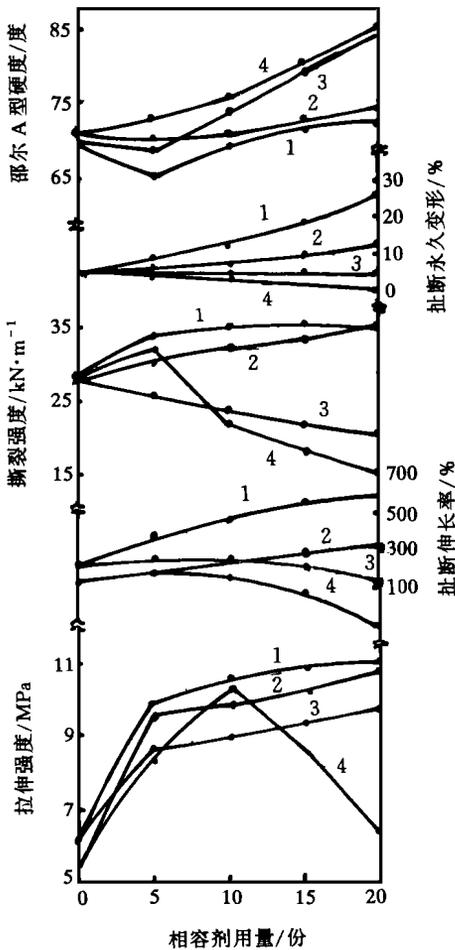


图 2 相容剂用量对共混物力学性能的影响

1, 2- 加相容剂 A 的共混物老化前后的曲线; 3, 4- 加相容剂 B 的共混物老化前后的曲线。老化条件: 200℃× 4h

透明白炭黑的补强效果显著, 共混物力学性能好。采用 B 方式时, 由于二者粘度相差极大, 虽经长时间混炼, EPDM 仍呈小颗粒状, 只有当加入白炭黑后才能混炼均匀; 而采用 A 方式, MVQ 混炼胶的粘度与 EPDM 混炼胶相差小, 很容易混炼均匀, 故其力学性能较好。这与文献 5 相符, 故只做了 TS3 型两种不同加入方式对力学性能影响的试验。

2.4 共混工艺的影响

采用 5 种共混工艺: I ZY-250/EPDM 冷辊混炼, 1.5 份 DCP 冷辊加入; II ZY-250/EPDM 在 165℃ 下热炼, 1.5 份 DCP 冷辊加入; III ZY-250/EPDM 共混物中先加入 0.5 份 DCP 在 165℃ 下热炼, 剩余 1.0 份 DCP 冷辊加入; IV ZY-250/EPDM 共混物中先加入相容剂 A 在 165℃ 下热炼, 1.5 份 DCP 冷辊加入; V ZY-250/EPDM 共混物中先加入相容剂 A 和 0.5 份 DCP 在 165℃ 下热炼, 剩余 1.0 份 DCP 冷辊加入。共混工艺对 ZY-250/EPDM (50/50) 共混物力学性能的影响见表 2

由表 2 可见, 高温混炼的效果优于常温混炼。因为高温混炼减小了 ZY-250 与 EPDM 的粘度差, 使二者容易混炼均匀。先加入少量 DCP 热炼所得的共混物力学性能更好, 可能是由于 DCP 热炼时分解产生活性自由基, 打断 MVQ 与 EPDM 大分子链, 产

(a) 无相容剂 A (b) 相容剂 A 用量 5 份 (c) 相容剂 A 用量 20 份

图 3 相容剂用量不同的 ZY-350/EPDM 共混物的扫描电镜照片 (放大 1000 倍)

表 1 白炭黑种类及加入方式对共混物力学性能的影响

性 能	S-760型	928型	TS3型	
	A	A	A	B
拉伸强度 /MPa				
老化前	3.33	9.96	9.37	8.49
老化后	2.20	8.82	6.29	5.91
扯断伸长率 /%				
老化前	243	396	398	347
老化后	165	288	176	159
撕裂强度 /kN·m ⁻¹				
老化前	11.48	25.76	34.03	31.13
老化后	6.59	21.81	29.01	26.29
扯断永久变形 /%				
老化前	3	7	13	12
老化后	1	3	3	4
邵尔 A型硬度 /度				
老化前	56	69	75	80
老化后	57	73	82	83

注: A—白炭黑分别混入 110-8MVQ和 EPDM 中,二者再共混; B—110-8MVQ和 EPDM 先共混,然后再混入白炭黑。老化条件: 200℃× 4h

表 2 共混工艺对共混物力学性能的影响

性 能	共混工艺				
	I	II	III	IV	V
拉伸强度 /MPa	6.45	7.00	7.51	8.74	9.50
扯断伸长率 /%	357	360	537	459	456
撕裂强度 /					
kN·m ⁻¹	15.24	20.27	24.72	17.56	20.66
扯断永久变形 /					
%	8	7	6	10	10
邵尔 A型硬度 /					
度	60	60	56	61	60

生了大分子自由基,大分子自由基再重新组合产生二者的接枝与嵌段共聚物,从而起到了相容剂的作用

与宏观力学性能相符,高温混炼工艺的相畴远小于常温混炼,而加入少量 DCP一起热炼所得的分散相尺寸更小,并且分布也更均匀。

2.5 共混比的影响

由于 EPDM 力学性能比 MVQ好,故共混物力学性能随 EPDM 含量增大而提高,在特定共混比下(MVQ/EPDM= 20/80~ 40/60),共混物的撕裂强度和扯断伸长率甚至超过了 EPDM 混炼胶,这是相容剂的作用:它跨越两相界面,把不相容的两相连接起来,减小相畴,稳定相态结构,从而提高共混物力学性能

3 结论

(1)采用 DCP或双 25作硫化剂,用量分别在 2.0~ 2.5和 1.5~ 2.0份时共混物的性能较佳。

(2)随着相容剂用量增大,共混物力学性能提高。

(3)高补强白炭黑的补强效果好,且白炭黑分别混入 MVQ和 EPDM 后二者再共混时共混物的力学性能较好。

(4)共混物高温混炼的效果明显优于常温混炼。

(5)共混物的力学性能随 EPDM 含量增大而提高,采用相容剂甚至可使共混物的力学性能超过 EPDM。

参考文献

- 1 《橡胶工业》编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版,北京:化学工业出版社,1989 538~ 595
- 2 杨俊华. 近年国外硅橡胶的某些技术进展. 合成橡胶工业,1991; 14(5): 372
- 3 孙明亭等. 硅橡胶与三元乙丙橡胶共混工艺研究. 合成橡胶工业,1996; 19(1): 55
- 4 王迪珍等. EPDM 甲基乙烯基硅橡胶共混工艺. 合成橡胶工业,1996; 19(3): 171
- 5 王明成等. 有机硅 三元乙丙橡胶共混研究. 弹性体,1996; 6(1): 27

收稿日期 1996-12-03

Study on MVQ/EPDM Blend

Dou Qiang, Wu Shishan, Zhu Xuehai and Jin Lin

(Nanjing University of Chemical Technology 210009)

Ren Juguang

(Jiangsu Provincial Research Institute of Plastics 210008)

Abstract The influences of the curing system, compatibilizer, silica as well as the blending technique and blending ratio on the mechanical properties and micro-morphology of MVQ/EPDM blend were investigated. The results showed that a blend with better properties could be obtained when 2.0~2.5 phr of DCP or 1.5~2.0 phr of 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy) hexane was used as curing agent; the physical properties, such as tensile strength, of the blend increased, the discontinuous phase decreased in size and dispersed more uniformly as the level of the compatibilizer increased up to 20 phr; the high effective transparent reinforcing silica was suitable for the blend to get good reinforcement when it was separately added to 110-8 MVQ and EPDM previously; it was better to mix the blend at the elevated temperature than at the low temperature; and the physical properties of the blend increased as the EPDM proportion increased.

Keywords MVQ, EPDM, blend, mechanical property, compatibilizer, micro-morphology

日本霓塔公司与美国盖茨公司合资 在中国设立传动带公司

日本《轮胎工业》1996年 32卷 8期 34
页报道:

日本霓塔公司于 1996年 4月 19日宣布
与美国盖茨橡胶公司合资在中国设立汽车用
传动带公司。该公司将密切关注中国汽车工
业的发展并进入当地生产。

合资公司的名称为盖茨霓塔传动带有限
公司。投资总额为 9亿日元, 出资比例为盖茨
51%, 霓塔 49%。主要生产 and 销售同步带、肋
条状 V带、V形带等汽车用传动带, 预计
1997年 1月开始运作。

该公司的生产厂位于江苏省苏州市的苏
州工业区(由中国和新加坡政府共同开发的
大型工业区), 其面积约 1.7万 m², 目前正在
建厂并引进设备。

1996年下半年, 日本尤霓塔公司和韩国
盖茨公司对新公司聘用的约 60名工作人员
进行了培训。有关新公司的技术研究和指导

工作均由两公司协商进行。预计 1997年新公
司的销售额约为 4亿日元, 2000年达到约 9
亿日元。

美国盖茨公司是一家以生产和销售 V
带、同步带等传动带为主的橡胶工业制品界
大型企业。在世界 13个国家拥有自己的工
厂, 现有工作人员 1.4万人。

日本霓塔公司于 1971年与美国尤尼罗
伊尔公司合资建立了专门生产同步带的尤尼
罗伊尔公司的传动带生产部门, 于是开始了
两个公司的合作。在生产汽车及一般工业用
同步带方面, 尤霓塔公司不仅是日本最大的
企业, 也是世界顶尖企业。

霓塔公司与盖茨公司在促销彼此产品领
域中, 构筑了全球业务合作关系。1989年两
公司与韩国企业 3方合资成立了韩国盖茨公
司, 目前已占领了大部分韩国同步带市场。这
次在中国的合资是霓塔和盖茨两公司的第三
次合作。

(钟 莹编译 储 民校)