

橡胶型乙烯-醋酸乙烯共聚物配方及老化性能研究

张祥福 张隐西 朱玉堂 陈晓春

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

张庆虎

(拜耳中国有限公司上海联络处 200020)

摘要 研究了橡胶型乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVM)的配方及热氧老化性能。试验结果表明:EVM 具有优异的热空气老化性能,经 $175^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 老化后仍有很高的拉伸强度和扯断伸长率保持率;需采用过氧化物进行硫化,同时并用适量的三烯丙基异氰尿酸酯可以显著改善 EVM 的压缩永久变形性能;它是一种典型非自补强性橡胶,需加入适量的补强填充剂;聚酯增塑剂可以在一定程度上降低 EVM 的硬度,而对老化性能影响不大;防老剂 RD 可赋予胶料更优良的热空气老化性能和耐水解性能。

关键词 橡胶型乙烯-醋酸乙烯共聚物,配合,热空气老化性能

乙烯-醋酸乙烯共聚物是在乙烯主链上引入醋酸乙烯酯侧链的一种高分子材料,根据醋酸乙烯(VA)含量的不同,可分为塑料型乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)和橡胶型乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVM),两者的主要差别见表 1。

表 1 两种典型乙烯-醋酸乙烯共聚物结构与性能的关系^[2]

项 目	EVM	EVA
聚合方法	中压乳液聚合	高压本体聚合
典型的 VA 含量, %	40—80	5—30
分子量	中—高	很低—中等
$ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$	20—35	<10
结晶度	低—无定型	中—高

从表 1 可见,EVA 的 VA 含量低,分子量低,它具有较高的结晶度,在热熔胶、制鞋业以及与橡胶并用等领域获得了广泛应用,已为人们所熟知;EVM 是德国拜耳公司近年来开发出的新品种,VA 含量高(40%—80%),分子量高,结晶度很低或完全不结晶,在电线、电缆等领域已获得一定应用。由于 EVM 可在 150°C 下长期使用,具有优异的耐高温热氧老化性能和相当于 CR 的耐油性

能,又由于近年来对 150°C 下无卤阻燃材料需求量的增加,促使人们对 EVM 的配方及应用展开了研究。

图 1 为 EVM 结构示意图。从结构上看,EVM 主链(A)是饱和的亚甲基结构,故化学稳定性好,具有优异的耐热、耐臭氧和耐候性能;醋酸乙烯酯侧链(B)的引入,又赋予材料一定的耐油性能,同时破坏了大分子主链的规整性,几乎不结晶,因而具有很好的低温柔顺性。

在国内,EVM 在电线、电缆领域有应用,但有关它的研究报告很少,对它的配合及使用特性不很了解。本文主要对其基本配合

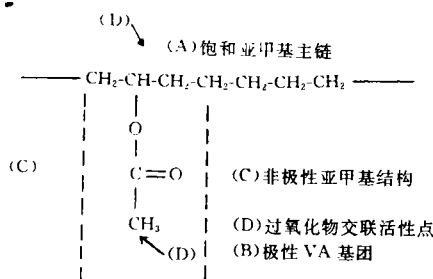


图 1 EVM 结构示意图

特点及老化性能进行了较为详细的研究,将为这种新型材料在国内获得更广泛应用打下一定基础。

1 实验

1.1 主要原材料

EVM,由德国拜耳公司提供,有KAL8605(VA含量60%)、EVM400(VA含量40%)和EVM700(VA含量70%)3种牌号,未经说明,本试验均采用KAL8605;聚碳化二亚胺(P-50),由华东理工大学提供;高粘度聚酯增塑剂,上海试剂一厂产。高耐磨炭黑(HAF)、过氧化二异丙苯(DCP)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、硬脂酸、氧化锌、防老剂RD等均为橡胶工业常用助剂。

1.2 基本配方

基本配方为:KAL8605 100;HAF 30;P-50 3.0;DCP 2.0;TAIC 2.0;硬脂酸 1.0;防老剂RD 1.0,合计139.0。

1.3 试样制备

在XK-160开炼机上,先让EVM包辊,然后依次加入P-50、硬脂酸、防老剂RD、HAF、DCP和TAIC,待混均后即表面光滑时薄通3次,出片备用。

在上述经过停放的胶料返炼后截取试片并硫化,硫化条件为 $170^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 。

1.4 性能测试

力学性能测试按有关国家标准进行;压缩永久变形性能测试按GB7759-87进行,测试条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$,压缩率为25%;热氧老化性能测试按GB3512-83进行,计算材料的拉伸强度保持率、扯断伸长率保持率及硬度变化,未经特别说明,老化条件为 $175^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$;耐水解性能测试:将试片预先测定厚度,放入 80°C 热水中8h,考察其拉伸强度、扯断伸长率和硬度的变化率;硫化特性测试:按GB9869-88在GK-II型振荡流变仪上测定试样的硫化曲线,测试温度为 170°C 。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂的选择

从前面的分析可以看出,EVM是一种饱和橡胶,故只能采用有机过氧化物硫化体系进行硫化。最常见的过氧化物为DCP。同时为了加快硫化速度,提高交联效率,缩短硫化时间,需使用助交联剂。下面分别讨论两者的用量对EVM性能的影响。

图2示出DCP用量对EVM硫化曲线的影响。从图2可以看出,随着DCP用量的增加,平衡扭矩明显增大,即交联程度增加,当DCP用量大于1.8份时,增加的幅度逐渐减小。

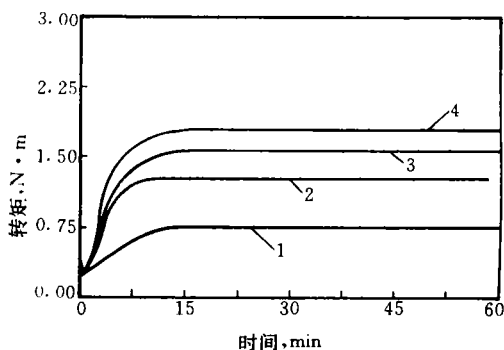


图2 不同DCP用量EVM的硫化曲线(170°C)

DCP用量:1—0.6份;2—1.2份;3—1.8份;4—2.4份

表2示出不同DCP用量对材料力学性能和老化性能的影响。从力学性能看,DCP用量从0.6份增加到1.2份,会使胶料出现较为明显的变化:拉伸强度和100%定伸应力明显增大,撕裂强度、扯断伸长率和扯断永久变形明显降低。进一步增加DCP用量,拉伸强度和撕裂强度则变化不大,扯断伸长率和扯断永久变形进一步减小,DCP用量从1.8份增加至2.4份,这种变化趋势明显减弱。硬度则随DCP用量增加稍有增大趋势。从 175°C 热氧老化性能看,胶料具有较高的拉伸强度和扯断伸长率保持率,但欠硫似乎有利于改善胶料的老化性能。

表 2 DCP 用量对 EVM 力学性能和老化性能的影响

项 目	DCP 用量,份			
	0.6	1.2	1.8	2.4
邵尔 A 型硬度,度	79	78	80	82
拉伸强度,MPa	12.0	18.0	17.5	18.2
扯断伸长率,%	490	360	260	250
100%定伸应力,MPa	1.82	3.67	4.22	5.24
撕裂强度,kN·m ⁻¹	27.3	21.9	21.0	21.0
扯断永久变形,%	28	18	10	8
老化性能				
硬度变化,度	+3	+6	+5	+4
拉伸强度保持率,%	94.1	83.2	88.1	83.9
扯断伸长率保持率,%	87.1	72.8	76.9	79.7

从硫化曲线和力学性能随 DCP 用量的变化均可以看出,采用 2 份 DCP 是较为适宜的,这样可以得到较好的综合性能。

图 3 示出助交联剂 TAIC 用量对 EVM 硫化曲线的影响。从图 3 可见,TAIC 用量的增加也可以使 EVM 交联程度明显增加,但对硫化速度无明显影响。从力学性能看(表 3),随着 TAIC 用量的提高,硬度和 100%定伸应力均增大,拉伸强度略有提高,撕裂强度、扯断伸长率和压缩永久变形减小,不过 TAIC 用量增加至 2 份以后,这种变化趋势逐渐减弱,因此可以认为采用 2 份 TAIC 是较为合适的。

综上所述,当 DCP 和 TAIC 的用量约为 2 份时,EVM 的拉伸强度高,压缩永久变形

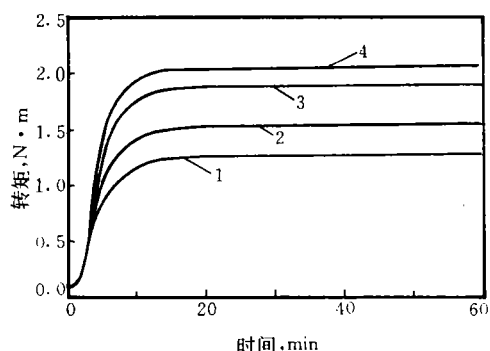


图 3 不同 TAIC 用量时 EVM 的硫化曲线

TAIC 用量:1—0.5 份;2—1.0 份;

3—2.0 份;4—3.0 份

表 3 TAIC 用量对 EVM 力学性能的影响

项 目	TAIC 用量,份			
	0.5	1.0	2.0	3.0
邵尔 A 型硬度,度	76	78	80	82
100%定伸应力,MPa	3.21	3.44	5.25	5.82
拉伸强度,MPa	16.5	17.3	18.0	17.6
扯断伸长率,%	400	330	240	210
撕裂强度,kN·m ⁻¹	27.8	24.0	21.9	20.0
压缩永久变形 (150℃×72h),%	33.3	28.4	17.5	15.4

小,综合性能较好。

2.2 HAF 用量的影响

EVM 是一种典型的非自补强性橡胶,未经补强的胶料的强度很低,无使用价值,因此需添加适当的补强剂。

HAF 是最常用的补强性炭黑之一。图 4 示出 HAF 用量对 EVM 力学性能的影响。从图 4 可见,未经补强的 EVM 的拉伸强度和撕裂强度都很低,随着 HAF 用量的增大,撕裂强度、100%定伸应力和硬度均呈线性增加,扯断伸长率变化不大,而在 HAF 用量从 0 增至 30 份时,拉伸强度从 5MPa 增至 15MPa,尔后随 HAF 用量增大则变化不大。说明为了得到较好的拉伸强度,添加 30 份 HAF 是必要的,此时邵尔 A 型硬度为 72 度,扯断伸长率为 250%,撕裂强度为 20kN·m⁻¹。

2.3 增塑剂的选择

EVM 是一种极性橡胶,其最大的优势在于高温热氧老化性能好,且具有一定的耐油性。在降低硬度的同时,必须考虑增塑剂对 EVM 老化性能的影响,因此采用高沸点极性增塑剂是完全必要的。常见的这一类增塑剂分为低分子和高分子两大类,高分子极性增塑剂中最典型的是聚酯增塑剂。本文主要考察聚酯增塑剂对 EVM 性能的影响,结果见表 4。

从表 4 可以看到,随着增塑剂用量的增加,硬度、100%定伸应力和拉伸强度降低,压缩永久变形和扯断伸长率均有所增加,说明聚酯增塑剂有一定的增塑效果。而且可以看

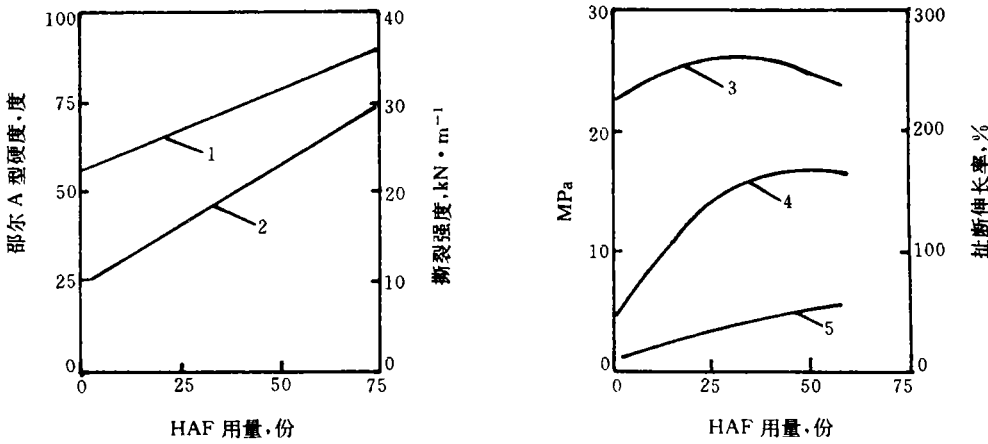


图 4 HAF 用量对 EVM 力学性能的影响

1—邵尔 A 型硬度;2—撕裂强度;3—扯断伸长率;4—拉伸强度;5—100%定伸应力

表 4 聚酯增塑剂对 EVM 性能的影响

项 目	高粘度聚酯增塑剂用量,份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度,度	80	77	75	74	74
100%定伸应力,MPa	4.92	4.41	3.83	3.36	2.8
拉伸强度,MPa	18.1	17.4	16.9	16.1	15.0
扯断伸长率,%	250	270	300	320	330
压缩永久变形 (150℃×72h),%	15.0	15.1	16.4	16.4	17.8
热空气老化后性能((175℃×72h)					
硬度变化,度	+2	+4	+5	+6	+6
拉伸强度保持率,%	92	95	91	91	93
扯断伸长率保持率,%	87	94	90	90	97

到,经 175℃×72h 热氧老化后,拉伸强度和扯断伸长率保持率变化不大,硬度有所增加。

综上所述,在 EVM 配方中,加入适量聚酯增塑剂有一定增塑效果,且使高温老化性能也较好。需注意的是,本文采用的是高粘度聚酯增塑剂,增塑效果差一些,如果采用低粘度聚酯增塑剂,这种情况可望得到改善。

2.4 防老剂的选择

EVM 因是一种饱和橡胶,所以本身已具有较好的高温热氧老化性能,为了使它能在更苛刻的条件下工作,通常还需加入防老剂。表 5 示出几种常见防老剂对 EVM 力学性能和热氧老化性能的影响。

从表 5 可见,与空白样对比,防老剂不同程度地影响着 EVM 的过氧化物硫化和力学

表 5 防老剂品种对 EVM 性能的影响

项 目	防老剂品种					
	空白	RD	RD	D	4010	RD/MB
防老剂用量,份	0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75/0.25
P-50 用量,份	0	0	3	3	3	3
邵尔 A 型硬度,度	75	76	80	79	80	79
100%定伸应力,MPa	5.42	4.34	4.92	3.05	1.80	4.24
拉伸强度,MPa	16.8	16.3	18.1	14.3	13.1	17.8
扯断伸长率,%	200	240	250	330	580	280
热空气老化后性能(175℃×72h)						
硬度变化,度	+3	+4	+2	+1	0	+2
拉伸强度变化率,%	-35	+3.1	-8.3	-26.9	-10.3	-7.2
扯断伸长率变化率,%	+64	-2.5	-13.4	-26.9	-25.4	-17.9

性能,表现为扯断伸长率均有不同程度的增加,尤其是防老剂 4010 的影响更加明显,其拉伸强度较低,扯断伸长率很大。防老剂 4010 硫化曲线的平衡扭矩也最低(见图 5),这再一次证明防老剂 4010 对 EVM 硫化影响显著。从 $175^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 热氧老化性能看,未加防老剂的 EVM 老化后拉伸强度降低,扯断伸长率明显增大,说明 EVM 老化时是典型的裂解型橡胶,而加入防老剂后,老化后的拉伸强度和扯断伸长率变化率均明显减小,说明这几种防老剂均具有较好的抗热氧老化效果,其中尤以 RD 为最佳。

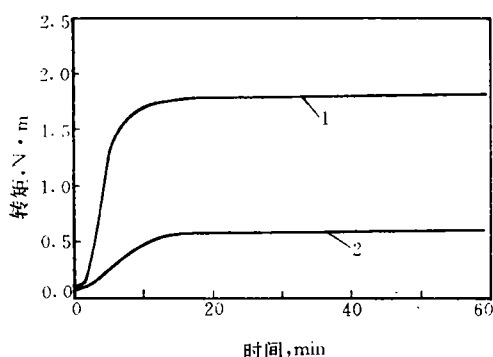


图 5 防老剂对 EVM 硫化特性的影响

1—防老剂 RD; 2—防老剂 4010

2.5 抗水解剂的选择

EVM 是一种酯类聚合物,可能发生水解。图 6 示出未加和加有抗水解剂之 EVM 的水解性能。从图 6 可以看出,未加抗水解剂的 EVM 于 80°C 水中浸泡 8h 后,100%定伸应力迅速降低,仅为原来的 25%;扯断伸长率则迅速增大,为原来的 1.48 倍;拉伸强度变化不大。加入抗水解剂 P-50 和防老剂 RD 后,水解后的 100%定伸应力保持率明显增大,而扯断伸长率的变化明显减小,说明 P-50 和防老剂 RD 在 EVM 中均具有较为明显的抑制水解作用,但又可以看到两者并用并没有协同效应。从 $175^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 老化后性能看(图 7),仅加入 P-50 的拉伸强度和扯断伸长率变化率都很大,而加入防老剂 RD 的则变

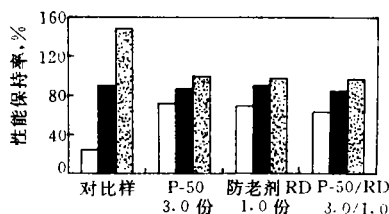


图 6 加有抗水解剂的 EVM 的水解性能

□—100%定伸应力; ■—拉伸强度; ▨—扯断伸长率

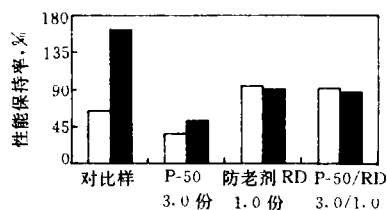


图 7 加有抗水解剂的 EVM 的热氧老化性能

□—拉伸强度; ■—扯断伸长率

化很小,说明防老剂 RD 的抗热氧老化效果也很好。

3 结论

(1) EVM 具有优异的热氧老化性能,可在 150°C 下长期使用,在 $175^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 老化后仍有较高的拉伸强度和扯断伸长率保持率;

(2) 防老剂 RD 是 EVM 优良的抗热氧老化剂和抗水解剂;

(3) 在 EVM 中加入聚酯增塑剂可以降低硬度,而且使老化性能也较为优异;

(4) EVM 是一种典型的非自补强性橡胶,需加入适量的炭黑进行补强,采用过氧化物和 TAIC 并用硫化可以显著降低 EVM 的压缩永久变形性能。

参考文献

- 1 Rohde E. EVA elastomers-applications and opportunities for industrial rubber goods. Rubber World, 1993; 208(2):36—58
- 2 Mukhopadhyay K *et al.* Failure properties of carbon black filled ethylene vinyl acetate rubber. Rubber and

Study on Formulation and Aging Properties of Rubber-like EVM

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, Zhu Yutang and Chen Xiaochun

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Zhang Qinghu

(Bayer China Company Ltd., Shanghai 200020)

Abstract The formulation and the thermal and oxidative aging properties of rubber-like EVM were investigated. The test results showed that EVM featured excellent hot air aging property and had very high retentions of the tensile strength and the elongation at break; the compression set of EVM could be significantly improved when cured with DCP and appropriate TAIC; it was a typical non-self-reinforcing rubber and required appropriate reinforcing filler to be added; the polyester plasticizer could lower the hardness of EVM to a certain degree without affecting the aging properties significantly; antioxidant RD could provide EVM compound better hot air aging property and hydrolytic stability.

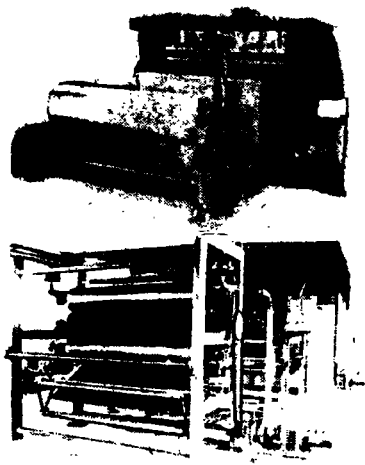
Keywords rubber-like EVM, formulation, hot air aging property

无锡振华干燥设备厂 为您提供

※ G242B 型帘子布织机:适用于织造棉、涤纶、芳纶等各种轮胎用帘子布、子口布、织物工艺特征金属型两页综框织物组织。

※ JLX 系列帘子线绳浸胶机:能适应各种品种的浸胶,年产量可根据用户要求设计。

※ J1800-D 帆布浸胶机:是浸胶、烘干、定型、卷布为一体的生产设备,帆布浸胶后广泛用于橡胶行业。



请认准“神畅”商标

厂址:无锡市西门外阳山镇

邮编:214155

电话:(0510)3691758 3691767

厂长:杨国社 手机:9606732

电挂:9244

传真:(0510)3691767