

# 交联聚烯烃热塑性弹性体的性能研究

## I. Engage 8180 的结构性能

卢咏来 张立群 田 明 伍社毛 冯予星 吴友平

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

**摘要** 研究了聚烯烃热塑性弹性体 POE(Engage 8180) 的静态力学性能和动态力学性能, 探讨了炭黑用量和炭黑表面预处理对 POE 性能的影响。结果表明: 交联和填充都将使 POE 的结晶度减小; 硅烷偶联剂 VTIS(乙烯基三叔丁基过氧化硅烷)和 A151(乙烯基三乙氧基硅烷)能够有效增强炭黑与 POE 间的界面作用, 从而使胶料各项物理性能得到改善, 特别是内部动态温升大幅度下降, 接近 SBR 的水平。这种胶料具有优异的耐老化性能、较高的动态模量和回弹性以及优异的耐磨性能。

**关键词** 聚烯烃热塑性弹性体, 偶联剂, 动态性能

新材料的使用是任何行业任何制品的发展都必须依赖的重要因素, 橡胶工业尤其如此。从一般的溶聚丁苯橡胶到锡偶联的溶聚丁苯橡胶, 从中乙烯基丁二烯橡胶到集成橡胶等等, 这些新材料都在为橡胶工业制品的发展起着重要的推动作用。

1994 年杜邦-道化学公司利用茂金属催化剂和独创的 Insite 技术合成了一系列的聚烯烃热塑性弹性体(POE), 商品名为 Engage。这种产品一经面世, 便如同茂金属催化生产的线形低密度聚乙烯一样, 受到了广泛的关注。至今, 因其所具有的独特性能, 已成功地应用于 PP 增韧改性剂、汽车散热管、鞋底料等许多方面。然而有关它的系统研究, 特别是作为纯粹的热固性橡胶制品基材的研究还较少, 动态性能(如动态温升、耐磨性能等)的研究更未见报道。

Engage 按硬度不同被分为不同的牌号, 考虑到橡胶制品所需要的高弹性, 本工作对 Engage 系列中弹性最好、硬度最低的 8180 进行了研究, 考察了交联剂和填充剂对这种热塑性弹性体性能的影响, 期望能为这种新材料在橡胶工业中的应用开辟新的领域。

### 1 实验

#### 1.1 主要原材料和基本配方

POE, 牌号 Engage 8180, 杜邦-道化学公司

产品, 天津怡昌化工公司提供; EPDM, 牌号 S-606, 日本住友化工株式会社产品, 北京福申经贸公司提供; SBR, 牌号 1500, 兰化公司合成橡胶厂产品; 硅烷偶联剂, A151(乙烯基三乙氧基硅烷)和 VTIS(乙烯基三叔丁基过氧化硅烷), 哈尔滨化工研究所提供。

试验具体配方如下:

A 配方: Engage 8180 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸钙 0.5; 抗氧剂(1010) 2.0; 硫化剂双 2, 5 6.0; 炭黑 N234 变量。

B 配方: EPDM 140(其中充油 40 份); 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 促进剂 TMTD 2.0; 促进剂 CZ 2.0; 硫化剂 DTDM 2.0; 防老剂 4010NA 1.0; 炭黑 N234 60 或 80。

C 配方: SBR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 促进剂 CZ 1.5; 硫黄 1.75; 防老剂 4010NA 1.0; 防老剂 RD 1.0; 芳烃油 10; 炭黑 N234 60 或 80。

#### 1.2 炭黑的表面处理

偶联剂可使用 3 份 A151 或者 1.2 份 VTIS(相对于 100 份炭黑)。处理方法是先将偶联剂用甲苯稀释 10 倍, 然后与炭黑一起在高速搅拌机中混合 8 min, 再置空气中停放 24 h。

#### 1.3 加工工艺

Engage 8180 的混炼加工是在双辊高温炼塑机上完成的, 混炼温度 120 °C 左右。EPDM 和 SBR 的混炼则是在双辊开炼机上完成的, 混炼温度 30 ~ 50 °C。POE, EPDM 和 SBR 胶料的硫化温度分别为 180, 160 和 145 °C。

1.4 测试

各种胶料的常规物理性能均按照相应的国家标准进行。胶料磨耗表面的观察系采用 S-250-3 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行; 胶料的 DSC 分析采用 PERKIN-ELMER 公司生产的 DSC-2 型差示扫描量热仪进行; 胶料的动态压缩疲劳性能采用 YS-25 型固特里奇疲劳试验机进行, 测试温度为 50 ℃, 频率为 30 Hz, 负荷为 842 kPa。

为了测胶料心部温度, 自制了一套测温装置, 基本原理如图 1 所示。此装置的关键是要将热电偶准确地送入试样心部, 并在测试过程中始终保持热电偶的固定位置, 而且其尺寸和送入方式不能影响到动态测试的结果。

2 结果与讨论

2.1 炭黑用量对 Engage 8180 性能的影响

表1所示为炭黑N234对Engage 8180物

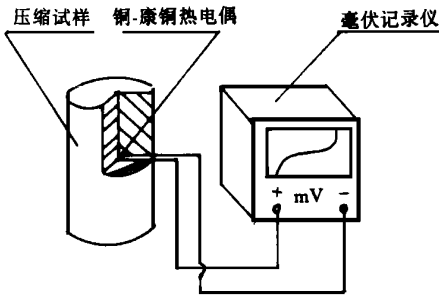


图 1 胶料心部绝对温度测试原理图

理性能的影响。将其结果同炭黑 N234 补强的 EPDM 的性能进行对比。在这项研究中, 炭黑 N234 未经表面处理。

2.1.1 对 Engage 8180 胶料拉伸性能的影响

Engage 8180 系乙烯和辛烯的共聚物。由于采用茂金属催化剂和独创的 Insite 合成技术, 使得乙烯和辛烯按人为的控制进行了排布。

表 1 未处理的炭黑 N234 用量对 Engage 8180 和 EPDM 性能的影响

| 项 目                        | 炭黑 N234 用量/ 份 |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | Engage 8180   |        |        |        | EPDM   |        |        |
|                            | 0             | 40     | 50     | 80     | 60     | 80     |        |
| 硫化时间/min                   | 13            | 13     | 13     | 10     | 10     | 9      |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 62            | 80     | 84     | 86     | 90     | 64     | 72     |
| 100%定伸应力/ MPa              | 1. 5          | 4. 0   | 4. 8   | 6. 0   | 7. 9   | —      | —      |
| 300%定伸应力/ MPa              | 1. 6          | 17. 3  | 23. 1  | 23. 3  | 23. 9  | 10. 1  | 15. 2  |
| 拉伸强度/MPa                   | 3. 2          | 24. 9  | 26. 5  | 25. 2  | 25. 5  | 27. 9  | 26. 1  |
| 扯断伸长率/%                    | 348           | 380    | 348    | 312    | 336    | 576    | 492    |
| 扯断永久变形/%                   | 46            | 20     | 16     | 16     | 20     | 20     | 20     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 16            | 52     | 51     | 48     | 63     | 52     | 55     |
| 回弹值/%                      | 60            | 52     | 49     | 45     | 39     | 38     | 31     |
| 阿克隆磨耗量/ cm <sup>3</sup>    | —             | 0. 220 | 0. 146 | 0. 114 | 0. 095 | 0. 389 | 0. 255 |
| 压缩永久变形/%                   | 破裂            | 0. 9   | 2. 1   | 1. 2   | 4. 5   | 2. 4   | 3. 2   |
| 表面温升/ ℃                    | —             | 26     | 39     | 43     | 63     | 23     | 28     |
| 内部温升/ ℃                    | —             | 145    | 179    | —      | 166    | 87     | 103    |
| 老化后性能(120 ℃× 70 h)         |               |        |        |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 56            | 80     | 84     | 88     | 92     | 64     | 76     |
| 100%定伸应力/ MPa              | 1. 4          | 3. 8   | 4. 9   | 5. 9   | 8. 0   | —      | —      |
| 300%定伸应力/ MPa              | —             | —      | —      | —      | —      | 13. 7  | 18. 7  |
| 拉伸强度/MPa                   | 2. 7          | 21. 4  | 27. 6  | 23. 4  | 24. 6  | 27. 0  | 25. 4  |
| 扯断伸长率/%                    | 336           | 348    | 360    | 288    | 336    | 460    | 404    |
| 扯断永久变形/%                   | 40            | 20     | 20     | 12     | 16     | 12     | 12     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 18            | 50     | 49     | 44     | 63     | 37     | 35     |
| 阿克隆磨耗量/ cm <sup>3</sup>    | —             | 0. 192 | 0. 115 | 0. 111 | 0. 073 | 0. 261 | 0. 190 |
| 压缩永久变形/%                   | 破裂            | 0. 7   | 1. 1   | 0. 7   | 3. 5   | 1. 5   | 1. 6   |
| 表面温升/ ℃                    | —             | 24     | 35     | 34     | 67     | 20     | 28     |
| 内部温升/ ℃                    | —             | 143    | —      | 169    | > 177  | —      | —      |

其中,一定长度的聚乙烯链段形成了结晶相,作为热塑性弹性体的物理交联点,一定长度的乙烯和辛烯的共聚链段形成了高弹性的无定形区。Engage 8180 未经化学交联时,其拉伸强度 10.4 MPa,扯断伸长率大于 700%。从表 1 可见,经化学交联后,其拉伸强度迅速下降至 3.2 MPa,扯断伸长率降至 348%;经过炭黑补强后,其拉伸强度又大幅度提高至 25 MPa 左右。炭黑用量超过 40 份后,随着炭黑用量增大,拉伸强度和扯断伸长率基本不再发生变化。

图 2 是交联和填充炭黑对 Engage 8180 熔融吸热量影响的 DSC 分析结果。

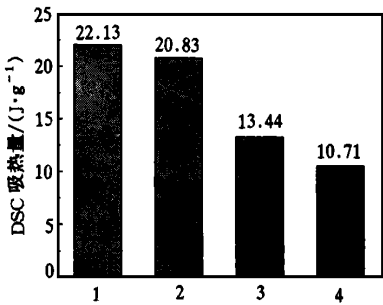


图 2 Engage 8180 熔融吸热量 DSC 分析结果  
1—纯 POE; 2—加 40 份炭黑不硫化; 3—加 85 份炭黑不硫化; 4—加 85 份炭黑硫化

由图 2 可见,填充炭黑和对 Engage 8180 进行化学交联均会影响 Engage 8180 高分子链的结晶行为,从而使熔融吸热量下降。当 Engage 8180 不填充炭黑而只经过化学交联时,由于 Engage 8180 的结晶度大大下降以及拉伸时分子链的取向受化学交联键的限制也有所降低,因而化学交联的 Engage 8180 的拉伸性能反而远低于物理交联点(物理结晶)很多的未经交联的 Engage 8180。尽管炭黑也会影响 Engage 8180 的交联,但炭黑同时也会对 Engage 8180 高分子链产生很强的补强作用,从而使交联 Engage 8180 的拉伸性能大大提高。从表 1 还可看出,经炭黑填充后,胶料的扯断永久变形大大下降。

2.1.2 对 Engage 8180 胶料硬度和回弹性的影响

高弹性是橡胶制品一项很重要的指标。图 3 所示为炭黑用量对 Engage 8180 回弹性和硬

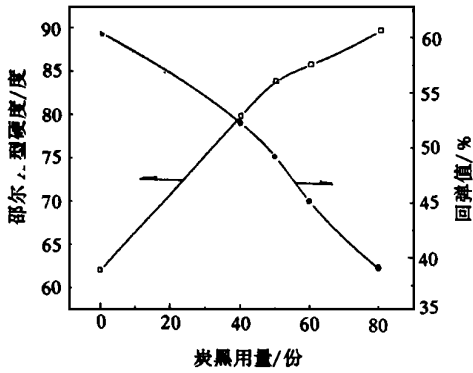


图 3 炭黑用量对 Engage 8180 回弹性和硬度的影响。

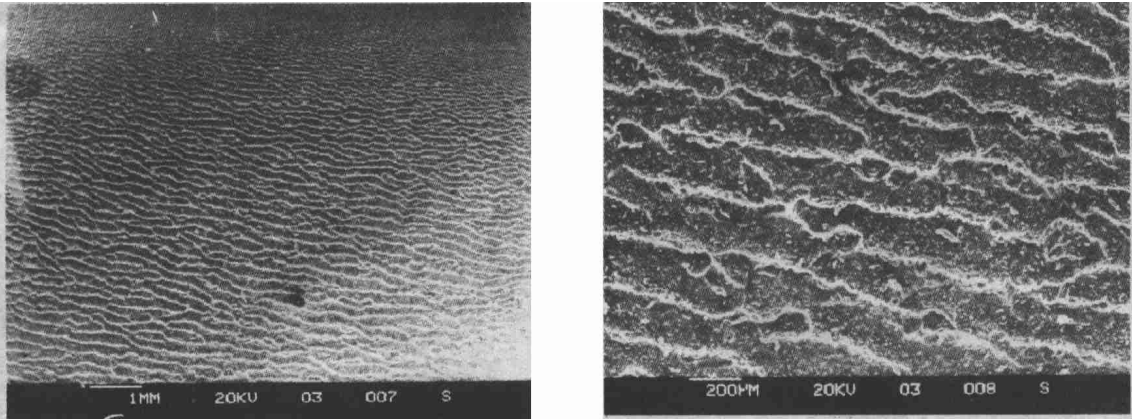
由图 3 可见, Engage 8180 胶料的硬度随炭黑用量增大迅速提高。但 Engage 8180 胶料同时表现出相当高的回弹性,即使在炭黑填充量达到 80 份时也是如此。可以认为, Engage 8180 胶料的高硬度应归因于其结构中仍存在着大量的结晶微区;高弹性则首先与其无定形区的乙烯-辛烯共聚高分子链的高活动能力有关,其次与化学交联和物理交联共同造就的较高的交联密度有关。

2.1.3 对 Engage 8180 胶料耐磨性能的影响

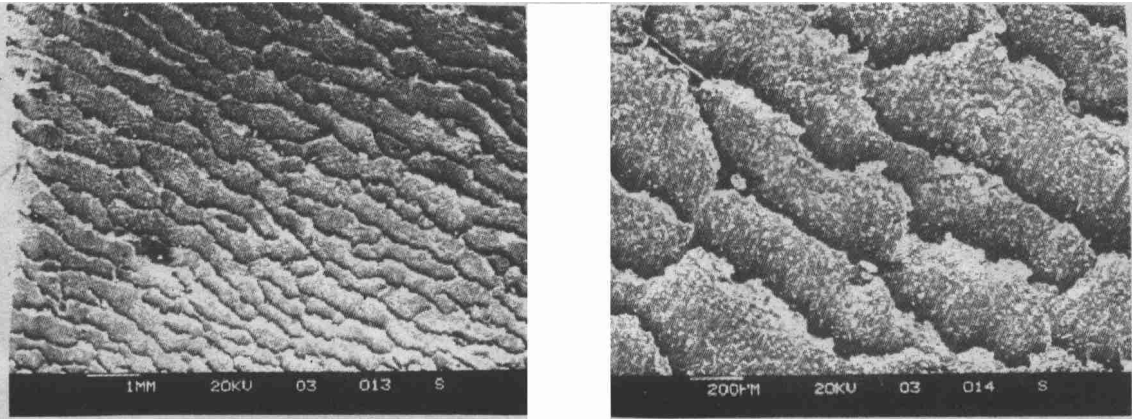
由表 1 可见,随着炭黑用量的增大, Engage 8180 胶料的耐磨性能迅速提高并达到一个相当高的水平。同 EPDM 相比, Engage 8180 在耐磨性上有很大的优势。主要原因如下:① Engage 8180 胶料具有较高的交联密度,特别是结构中的结晶微区大大提高了分子间的作用力;② Engage 8180 胶料具有极其优异的耐老化性能;③ Engage 8180 胶料具有较低的摩擦因数。

图 4 是 Engage 8180 和 EPDM 胶料磨耗面的 SEM 照片。

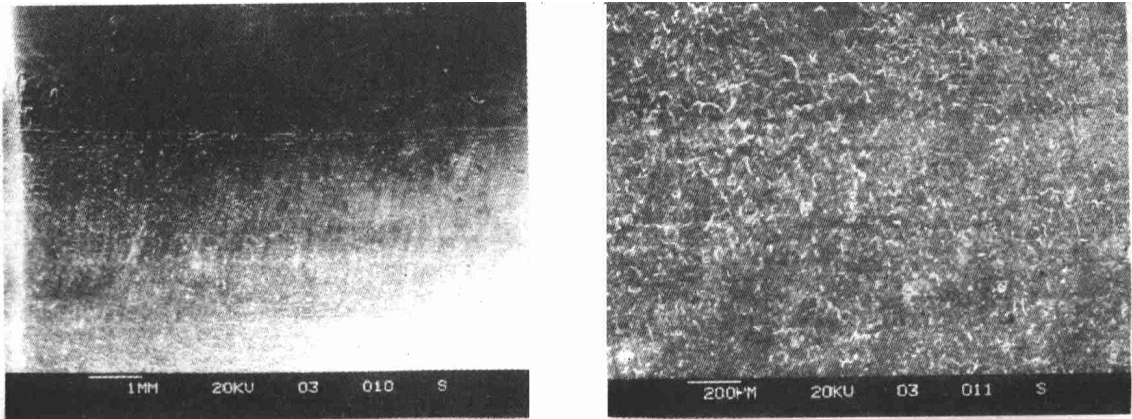
由图 4 可见, EPDM 磨耗表面呈现出“鱼鳞”状,有许多深度较大的沟纹,体现出胶料受到撕扯的明显痕迹,放大后可发现,在其表面上,每一个鳞片上又有些更小的粗糙凹凸,是典型的磨损磨耗方式。填充 40 份炭黑的 Engage 8180 胶料的磨耗表面也呈现“鱼鳞”状,但较细腻,沟很浅,放大表面也较光滑。填充 80 份炭黑的 Engage 8180 胶料的磨耗表面则非常光



(a)EPDM(40 份炭黑 N234)



(b)Engage 8180(40 份炭黑 N234)



(c)Engage 8180(80 份炭黑 N234)

图 4 Engage 8180 和 EPDM 胶料的 SEM 照片

滑,没有明显的撕扯痕迹。磨损表面的 SEM 照片分析结果同表 1 的数据很好地统一在一起。

2.1.4 对 Engage 8180 动态压缩性能的影响

图 5 是炭黑用量对 Engage 8180 动态压缩性能的影响。

由图 5 可见,随着炭黑用量的增大, Engage 8180 胶料的内外温度(或温升)均迅速提高,并且从表 1 的数据可以发现, Engage 8180 胶料的内外温升均高于 EPDM。

值得注意的是, Engage 8180 胶料在炭黑填充量小于 80 份时,有着非常小的压缩永久变

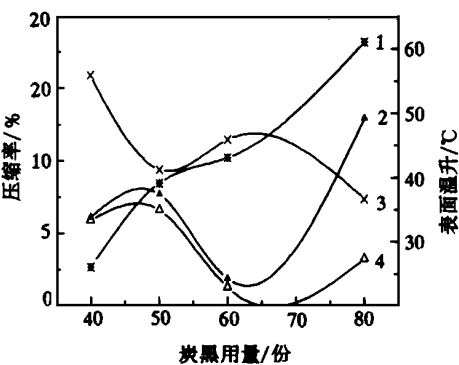


图 5 炭黑用量对 Engage 8180 动态压缩性能的影响  
1—表面温升;2—终动压缩率;3—静压缩率;  
4—初动压缩率

形,表现出很高的抵抗动态压缩变形的能力。大多数 EPDM 胶料则正好相反,即温升越高,变形越大。

Engage 8180 胶料的高温升和低变形与其内部结构密切相关。在交联的 Engage 8180 胶料中存在着一定量的结晶微区,这些微区在动态压缩时产生的高温的作用下会发生解结晶,但解结晶的高分子在压缩力的作用下会重新发生结晶,外力撤去后,又趋于解结晶。解结晶-结晶-解结晶这一过程与外力施加与撤消之间存在着滞后,导致 Engage 8180 胶料比 EPDM 具有更高的生热。但正是由于存在着动态的结晶,导致 Engage 8180 胶料的抗压缩变形能力大大提高。

随着炭黑填充量的提高,会造成以下几种后果:①可以提高胶料模量,提高抗压缩变形的能力;②胶料中的炭黑粒子聚集体变大,内耗增大,升热增高,由炭黑聚集体造成的永久变形变大;③导致胶料内的结晶量减少,从而使压缩时的动态结晶变少。

在以上所述几个因素的综合作用下,当填充 60 份炭黑时,由炭黑粒子及动态结晶提供给 Engage 8180 胶料的抗压缩的能力达到了一个最高值,导致填充 60 份炭黑的 Engage 8180 有最佳的耐压缩疲劳性能和较小的压缩永久变形;而当炭黑用量达到 80 份时,胶料的生热太高,以致于分子过强的热运动能力削弱了其动态结晶能力,同时炭黑聚集体产生的永久变形也较大,最终导致 Engage 8180 压缩永久变形增大。

## 2.2 Engage 8180 胶料的耐老化性能

由表 1 可见, Engage 8180 胶料的耐老化性能优于 EPDM 胶料。这是因为 Engage 8180 分子主链是饱和的,并且主链上的叔碳原子数目较少,因而用过氧化物交联后,具有超过二元或三元乙丙橡胶的老化性能。值得注意的是,无论是 Engage 8180 胶料还是 EPDM,老化后,它们的耐磨性能均相应地提高。

## 2.3 炭黑表面处理对 Engage 8180 胶料性能的影响

从前面的分析结果可知,尽管 Engage 8180 胶料的各项物理性能均十分优异,但是其动态生热却比较高。为了改善这一性能,对加入其中的炭黑 N234 和粒径更小一些的炭黑 N110 进行了表面预处理。预处理分别使用了乙烯基硅烷和乙烯基过氧化硅烷。前一种硅烷依靠烷氧基与炭黑表面的含氧官能团发生缩水发生,乙烯基与 Engage 8180 分子链在过氧化物的作用下产生了化学键合;后一种硅烷依靠偶联剂产生的过氧自由基与炭黑表面的活性自由基发生化学作用,而且乙烯基和过氧自由基都会与 Engage 8180 产生很强的化学结合。

偶联剂还会通过对炭黑表面的包覆改善其在 Engage 8180 中的分散。这两种作用(特别是前一种作用)预期会有效降低 Engage 8180 胶料的动态生热。

表 2 和 3 所示分别为表面改性炭黑填充的 Engage 8180 和未表面改性炭黑填充的 SBR 胶料的物理性能。

由表 2 可见,两种偶联剂均显著地降低了胶料的动态生热(内部温升竟然下降了近 50 °C),使其动态生热接近了 SBR 的水平(见表 3)。与 SBR 胶料相比, Engage 8180 胶料的静态力学性能除了扯断伸长率低于 SBR 胶料外,其它各项均高于 SBR 胶料,特别是老化后物理性能。老化后, SBR 的拉伸强度和扯断伸长率保持率远低于 Engage 8180 胶料。

## 3 结语

杜邦-道化学公司生产的 Engage 8180 是一种价格适中(约 17.5 元·kg<sup>-1</sup>)的热塑性弹性体。经过化学交联之后,其拉伸性能会大大地下降,但填充炭黑会对其产生有效的补强作用。

表 2 改性炭黑填充的 Engage 8180 胶料的性能

| 项 目                        | 炭黑品种(用量 80 份) |          |           |          |       |
|----------------------------|---------------|----------|-----------|----------|-------|
|                            | 炭黑 N110       |          | 炭黑 N234   |          |       |
|                            | 偶联剂 A-151     | 偶联剂 VTPS | 偶联剂 A-151 | 偶联剂 VTPS | 未经处理  |
| 偶联剂用量(100 份炭黑中)/份          | 3.0           | 1.2      | 3.0       | 1.2      | 0     |
| 硫化时间/min                   | 11            | 11       | 11        | 11       | 10    |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 90            | 90       | 90        | 90       | 90    |
| 100%定伸应力/MPa               | 8.8           | 8.4      | 9.1       | 7.7      | 7.9   |
| 300%定伸应力/MPa               | —             | —        | —         | —        | 23.9  |
| 拉伸强度/MPa                   | 25.4          | 25.2     | 24.5      | 23.2     | 25.5  |
| 扯断伸长率/%                    | 244           | 228      | 232       | 274      | 336   |
| 扯断永久变形/%                   | 12            | 12       | 12        | 20       | 20    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | —             | —        | —         | 70       | 63    |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.073         | 0.084    | 0.071     | 0.079    | 0.095 |
| 压缩永久变形/%                   | 0.5           | 1.0      | 1.0       | 1.5      | 4.5   |
| 表面温升/℃                     | 47            | 41       | 47        | 41       | 63    |
| 内部温升/℃                     | 119           | 127      | 122       | 127      | 166   |
| 内部温度/℃                     | 169           | 177      | 172       | 177      | 216   |

表 3 未改性炭黑 N234 对 SBR 胶料性能的影响

| 项 目                        | 炭黑用量  |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 60 份  |       | 80 份  |       |
|                            | 老化前   | 老化后   | 老化前   | 老化后   |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 68    | 82    | 74    | 90    |
| 100%定伸应力/MPa               | —     | 7.0   | 4.1   | 11.2  |
| 300%定伸应力/MPa               | 13.8  | —     | —     | —     |
| 拉伸强度/MPa                   | 24.7  | 16.8  | 22.6  | 18.6  |
| 扯断伸长率/%                    | 452   | 176   | 300   | 132   |
| 扯断永久变形/%                   | 12    | 8     | 8     | 4     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 53    | 38    | 44    | 35    |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.104 | 0.047 | 0.135 | 0.045 |
| 压缩永久变形/%                   | 2.5   | 1.4   | 3.5   | 2.0   |
| 表面温升/℃                     | 31    | 38    | 38    | 31    |
| 内部温升/℃                     | 96    | 110   | 116   | 104   |
| 内部温度/℃                     | 146   | 160   | 166   | 154   |

注: 硫化时间为 40 min, SBR 老化条件为 120℃×70 h。

所得炭黑补强交联 Engage 8180 胶料具有超高耐老化、高冲击弹性、高动态模量(硬度)、高强度和高耐磨性等优异性能。Engage 8180 硫化胶的生热较 EPDM 和 SBR 胶料高。使用两种硅烷偶联剂对炭黑进行表面改性后再加入 Engage 8180 中, 显著地提高了聚合物与炭黑之间的界面作用, 大幅度降低了胶料的动态生热。根据 Engage 8180 胶料的性能特点, 可望应用于在较高动态应力、较高的环境温度和较苛刻的天候条件下使用的橡胶制品之中, 包括有可能在轮胎上得到应用。用自制的动态压缩试样心部温度测试装置可以准确客观地反映胶料的内部生热, 重现性很好。

收稿日期 1999-03-12

Study on Crosslinkable Thermoplastic Poly Olefin Elastomer  
I . Structure and Properties of Engage 8180

Lu Yonglai, Zhang Liqun, Tian Ming, Wu Shenao, Feng Yuxing and Wu Youping  
(Beijing University of Chemical Technology 100029)

**Abstract** The static and dynamic properties of crosslinkable thermoplastic poly olefin elastomer(TPOE) Engage 8180 were studied and the influence of the loading level and surface pretreatment of carbon black on the properties of TPOE was investigated. The results showed that the crystallinity was declined by crosslinking and filling; the interfacial effect between carbon black and TPOE was effectively increased by silane coupling agent, vinyltri-tert-butyl-peroxy-silane(VTPS) or vinyltriacetoxysilane (A-151), thus the physical properties of compound improved, especially the internal heat build-up decreased significantly closing to the level of SBR. Engage 8180 possessed excellent aging property, higher dynamic modulus and superior wear resistance.

**Keywords** thermoplastic poly olefin elastomer, coupling agent, dynamic property