

EPDM/PA 高性能弹性体配合体系的研究

马 军, 张宏宇, 田兆斌, 朱玉俊

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了 EPDM/三元共聚尼龙(PA)高性能弹性体共混体系中各组分及配合剂用量对该体系硫化胶物理性能的影响。结果表明, EPDM 用量为 70 份时, PA 用量以 30 份为宜, 炭黑用量宜为 EPDM 用量的一半; EPDM 及 PA 的品种对共混物的加工性能及物理性能有明显的影响, 硫化体系宜采用过氧化物及助交联剂并用体系, 液体古马隆树脂是该共混体系适宜的软化剂。

关键词: 高性能弹性体; EPDM; PA; CPE; 配合体系

中图分类号: T Q330. 4 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)10-0588-06

为了满足某些特殊用途的需要, 研制一种成本相对低廉、(热)撕裂强度高、耐磨性好、生热小, 且在苛刻的使用条件下物理性能保持率高的弹性体, 显得十分迫切与必要。

采用相容剂 CPE, 用三元共聚尼龙(PA)补强 EPDM, 可大幅度提高硫化胶的撕裂强度和拉伸强度, 降低磨耗量及动态生热, 以此为基础已经研制出硫化胶物理性能优良且耐臭氧老化的高性能弹性体配方^[1, 2]。本工作重点研究 EPDM/PA 共混物的各组分及配合体系对共混物胶料物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 501A 和 502, 日本住友株式会社产品; PA, 牌号为 150 型(尼龙 6/66/1010 共聚比为 20/10/70)和 170 型(尼龙 6/66/1010 共聚比为 10/20/70), 上海赛璐璐厂产品; 炭黑 N220, 天津海豚炭黑厂产品; CPE, 40 型, 山东潍坊化工厂产品; 其它配合剂均为市售。

1.2 试样制备

PA/CPE 共混物的制备: 将 PA 放入烘箱, 在 80℃下干燥 24 h, 然后与 CPE 在 160℃下

混炼 5~20 min, 下片备用。

EPDM/PA/CPE 共混物的制备: EPDM 与 PA/CPE 共混物在 160℃下混炼 5~20 min, 下片。设定辊温 40~50℃, 加入配合剂, 混炼方法同普通橡胶。

各配方硫化条件均为 165℃×25 min。

1.3 性能测试

硫化胶的各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

共混胶料相态结构测试: 将拉伸断裂试样断口表面喷金或用甲酸刻蚀 4 h, 用 SEM(S-2501 型)观察试样断裂口断裂形貌。

2 结果与讨论

2.1 共混体系各组分对共混物胶料物理性能的影响

2.1.1 PA 用量的影响

以 CPE 作相容剂, 基本配方如下: EPDM501A+PA150(变量)=100; CPE 用量为 PA 用量的一半; 炭黑 N220 用量为 EPDM 用量的一半; 过氧化二异丙苯(DCP) 4; 硫黄 1; N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2) 1; 硫化剂及其它助剂的用量依 EPDM 用量而定。考察共混体系胶料物理性能随增强剂 PA 用量的变化情况。

PA 用量对共混胶料各项物理性能的影响见图 1~3。由图 1~3 可以看出, 胶料拉伸强

基金项目: “九五”国家科技攻关项目(95-HG-8)

作者简介: 马军(1972-), 男, 山西临漪人, 中科院化学所在读博士生。

度和撕裂强度均随 PA 用量的增大而增大, PA 用量达 30 份时增幅开始减小; 胶料扯断伸长率先随 PA 用量增大而增大, 当 PA 用量达 20 ~ 30 份时扯断伸长率开始减小。其原因是在外力作用下, 分散相颗粒成为应力集中体, 向其四周诱发应力区, 各个分散相 (PA/CPE 共混体) 颗粒产生的应力区相互搭接, 形成能相互传递应力的应力网, 这种应力网可承受的应力比基体胶所能承受的应力大得多。基体胶相应地产生剪切带屈服。分散相 PA 颗粒作为应力集中体引发的应力网与基体胶的剪切带屈服共同作用, 产生“协同效应”, 这种效应可使共混体系承受更大的应力。随 PA 用量的增大, 这种应力网络的效应愈加显著, 表现为胶料拉伸强度及撕裂强度随 PA 用量的增大而增大。扯断伸长率后期随 PA 用量增大而减小的原因在于, 虽然 CPE 锚入 PA 中, 但 PA/CPE 的模量仍高于基体 EPDM, 分散相颗粒的形变要小于基体胶的形变, 故当 PA 用量达 20 ~ 30 份时, 扯断伸长率随 PA 用量的增大而减小。

随 PA 用量增大, 共混物的阿克隆磨耗量降低, 当 PA 用量超过 20 份时, 磨耗量下降趋势变缓, 当 PA 用量超过 30 份时, 磨耗量反而略有升高。观察 EPDM/PA/CPE 硫化胶磨耗表面形貌 (见图 4) 可以发现, 断口有许多伸出的“小柱子”, 这可能是磨耗环境作用下, 基体胶由于自身强度差, 先行被破坏, 而分散相 PA/CPE 强度高而未被破坏。似乎分散相颗粒 (即微小的直纤) 与基体胶之间发生了界面脱开, 仔细分析则不然。“小柱子”的直径在 3 ~ 5 μm 左右, 而前面观察到的分散相微纤直径在 0.5 ~ 2 μm 左右, 显然断面的“小柱子”并非单个的微纤。在以下的论述中, 将详细探讨共混物这种复杂的多层次结构。

另外, 当 PA 用量大于 25 份时, 扯断永久变形大于 10 %。因此在动态情况下使用的高性能弹性体的 PA 用量不宜超过 25 份。

2.1.2 PA 品种的影响

PA 中的共聚组分不同, 其品种也不同, 如 PA 120, PA 150, PA 170, PA 190 等, 其物理性能也有所不同。本工作综合物理性能、熔点等因

素, 选取 PA 150 (熔点 140 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$) 为 EPDM 过氧化物硫化胶的补强剂, 同时对比考察了 PA 170 (熔点 160 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$) 对基体胶的补强作用。基本配方如下: EPDM 501A 70; PA (变品种) 30; 炭黑 N220 35; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; DCP 4; 硫黄 1; HVA-2 1。

使用 PA 150 与 PA 170 的胶料物理性能测试结果见表 1。由表 1 可以看出, PA 170 胶料

PA dosage / parts	Shore A hardness / degree	Tensile strength / MPa
0	68	10.0
10	72	11.5
20	77	13.0
30	82	14.5
40	85	16.5

图 1 PA 用量对共混物胶料邵尔 A 型硬度和拉伸强度的影响

PA dosage / parts	Elongation at break / %	Permanent deformation / %
0	220	5
10	280	10
20	340	15
30	370	15
40	350	14

图 2 PA 用量对共混物胶料扯断伸长率和扯断永久变形的影响

PA dosage / parts	Tear strength / (kN·m ⁻¹)	Akron abrasion loss / cm ³
0	30	1.0
10	40	0.8
20	50	0.4
30	55	0.2
40	58	0.3

图 3 PA 用量对共混物胶料撕裂强度和阿克隆磨耗量的影响

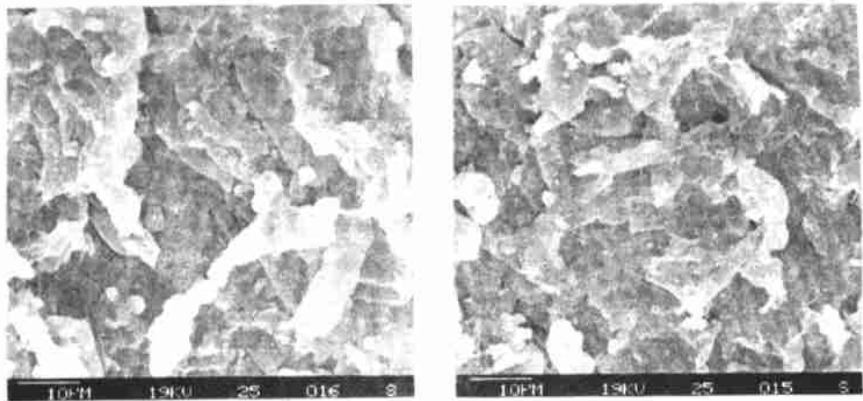


图 4 EPDM/PA/CPE 共混物硫化胶磨耗表面不同部位形貌

的各项物理性能均高于 PA150 胶料,这是由于 PA170 中含有较多的“—NH—”基团。

将 PA150, PA170 分别与 EPDM 共混,用 CPE 作相容剂,考察 PA 品种对共混胶料物理性能的影响。基本配方如下: EPDM 501A 70; PA(变品种) 30; CPE 15; 炭黑 N220 35; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; DCP 4; 硫黄 1; HVA-2 1。

使用不同品种 PA 的共混物胶料各项物理性能测试结果见表 2。由表 2 可以看出: ① PA150 胶料的常温物理性能要优于 PA170 胶料,这是由于 PA150 中含有较少的“—NH—”基团,极性小一些,在 CPE 的相容作用下更易于与 EPDM 基体胶混匀,分散相细小均匀,使 PA150 产生了良好的补强效果。而 PA170 中含有较多的“—NH—”基团,极性大一些,虽经 CPE 的相容作用,仍不易与 EPDM 基体胶混匀,相应地,PA170 的补强效果就差一些。② 随着温度的升高,胶料内部各作用力发生变化,PA170 胶料高温撕裂性能反而优于 PA150 胶料,其具体原因有待进一步探讨。

2.1.3 EPDM 品种的影响

EPDM 501A 具有相对分子质量小、易于加工的优点,本工作选定该胶种为考察对象,同时对比考察了 EPDM 502 的三元共混体系。基本配方如下: EPDM(变品种) 70; PA 30; CPE 15; 炭黑 N220 35; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; DCP 4; 硫黄 1; HVA-2 1。

胶料物理性能测试结果见表 3。由表 3 可以看出,EPDM 502 胶料的物理性能优于

EPDM501A 胶料,这是由于 EPDM502 的门尼粘度(90)高于 EPDM501A 的门尼粘度(43),即基体 EPDM 502 具有较高的相对分子质量,从而能提供强有力的剪切带屈服,与 PA 分散颗粒产生的应力网有更好的“协同效应”,共混体系的强度也就越高。

表 1 使用不同品种 PA 的 EPDM/PA 共混物胶料物理性能

项 目	PA150	PA170
拉伸强度/M Pa	27.8	60.0
高温拉伸强度(121 ℃)/MPa	9.95	18.4
扯断伸长率/%	1 200	2 000

表 2 不同品种 PA 的 EPDM/PA/CPE 共混物胶料的物理性能

项 目	PA150	PA170
邵尔 A 型硬度/度	81	82
拉伸强度/M Pa	18.5	17.3
扯断伸长率/%	300	240
扯断永久变形/%	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58.1	55.8
高温撕裂强度(121 ℃)/(kN·m ⁻¹)	16.1	18.4

表 3 不同品种 EPDM 对共混物胶料物理性能的影响

项 目	EPDM 501A	EPDM 502
邵尔 A 型硬度/度	78	82
拉伸强度/M Pa	16.1	18.5
扯断伸长率/%	340	300
扯断永久变形/%	20	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57.1	58.1
高温撕裂强度(121 ℃)/(kN·m ⁻¹)	13.7	16.1

2.2 配合体系对共混物胶料物理性能的影响

2.2.1 炭黑用量的影响

只有在基体胶中加入适量的炭黑, EPDM 硫化胶才有较高的强度, 从而使共混体系的各相具有良好的“协同效应”。

改变炭黑用量考察其对并用体系胶料物理性能的影响。基本配方如下: EPDM 70; PA 30; CPE 15; 炭黑 N220 变量; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; DCP 4; 硫黄 1; HVA-2 1。

各胶料物理性能测试结果如图 5~8 所示。由图 5~8 可以看出, 随炭黑用量的增大, 胶料的硬度、100%定伸应力和拉伸强度均增大, 扯断伸长率和撕裂强度在达到一极值后有所下降。这是由于随着炭黑用量在共混体系中的增大, 基体胶的强度与模量同时增大, 基体胶的强度增大意味着分散相 PA 颗粒可以在基体胶中产生更强有力的传递应力的网络, 模量增大意味着分散相与基体胶模量相近, 界面层能承受更大的应力及应变而不至于被破坏。因此, 共混体系硫化胶的拉伸强度等性能随炭黑用量增大而增大; 另一方面, 过多炭黑的加入, 会使基体胶模量过高, 即硬度太高, 造成扯断伸长率减小过多、生热太大等一系列缺陷。

综上各因素, 炭黑用量为基体胶 EPDM 用量的一半为佳。

2.2.2 硫化体系的影响

绝大多数共混物由于各组分不能达到热力学相容而呈微观多相体系。因此, 对这类共混物硫化的研究, 既要考虑其微观多相性, 又要考虑可能存在的多种交联点。因共混体系呈微观的相分离状态, 所以其胶料物理性能尤其是老化后物理性能的薄弱部位集中在相界面处, 只有通过 在界面处产生相间交联(界面交联、异种聚合物交联), 加强多相体系的界面作用, 使相分离体系处于分相而不分离的统一网络结构形态, 才有可能获得良好的改性补强效果。共混物的相交联, 本质上是异种聚合物之间产生交联, 因此相间交联的优劣与否取决于共混物各组分对交联剂产生的交联反应能否相互匹配。大量文献显示, 过氧化物(DCP)交联剂对饱和的橡胶及塑料都有良好的交联效果, 酚醛

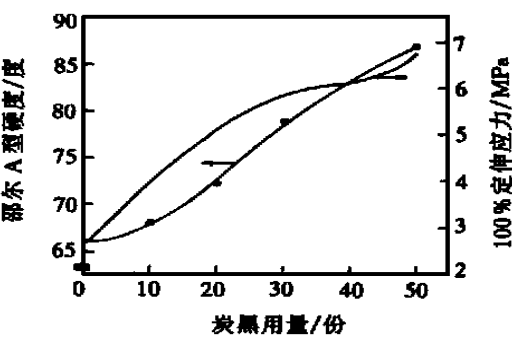


图 5 炭黑用量对共混物胶料邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力的影响

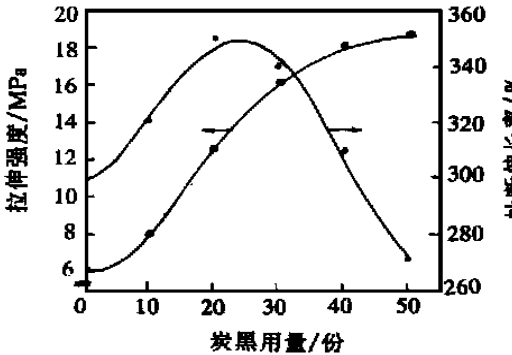


图 6 炭黑用量对共混物胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响

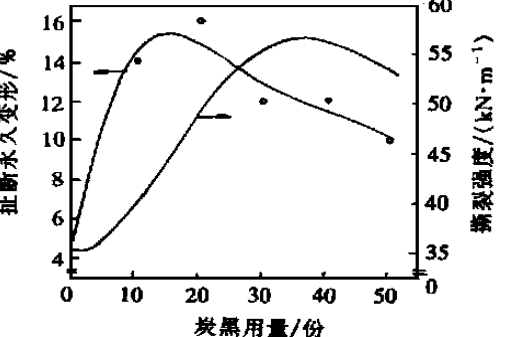


图 7 炭黑用量对共混物胶料扯断永久变形和撕裂强度的影响

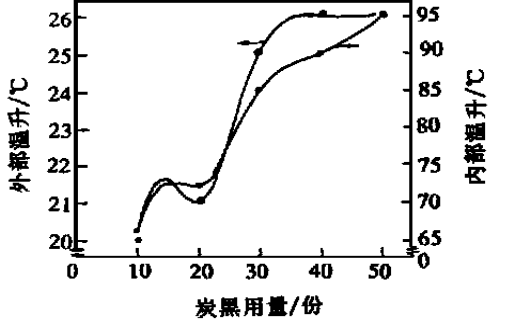
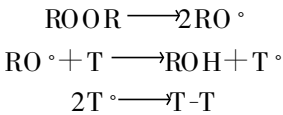


图 8 炭黑用量对共混物胶料内、外部温升的影响

树脂硫化剂也有类似的效果。

本工作考察了几种不同的硫化体系对共混物胶料物理性能的影响。基本配方：EPDM 501A 70；PA 30；CPE 15；炭黑 N220 35；硬脂酸 1；氧化锌 5；硫化体系变化。

各硫化体系共混物胶料的物理性能测试结果见表 4。由表 4 可以看出，酚醛树脂/氯化亚锡硫化体系胶料的物理性能最差，纯 DCP 硫化体系次之，而在 DCP 硫化体系中加入少量硫黄及 HVA-2 后，胶料性能有较大幅度的改善。这是由于一方面少量硫黄的加入提高了 DCP 的硫化效率；另一方面引入了多硫键，HVA-2 同样可以起到提高 DCP 硫化效率的作用，因为在硫化过程中，由 DCP 分解产生的游离基很快与游离的 HVA-2 反应，形成了 EPDM-HVA-2 悬挂物，而 HVA-2 上的另一双键则可进一步与 EPDM 发生交联。EPDM/DCP/HVA-2 共硫化反应示意如下：



式中，ROOR 代表 DCP，T 代表 EPDM。DCP 与 HVA-2 共硫化的结果提高了 DCP 硫化体系的交联效率，改善了硫化胶的交联结构，从而提高了共混物胶料的物理性能^[3]。

2.2.3 软化剂的影响

在橡胶中加入软化剂或增塑剂，不仅能改善胶料的塑性，降低胶料的粘度和混炼温度，节省混炼时的动力消耗，改善其它配合剂的分散和混合，有利于压延挤出和成型等操作，而且还能降低硫化胶的硬度，提高硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、耐寒性等性能。

三元共混体系 EPDM/PA/CPE 胶料的包辊性能差，必须加入软化剂才便于加工。本工作考察了石蜡油及液体古马隆树脂的用量对共混物胶料物理性能的影响。基本配方：EPDM 501A 70；PA 30；CPE 15；炭黑 N220 35；硬脂酸 1；氧化锌 5；DCP 4；硫黄 1；HVA-2 1；软化剂(变品种) 变量。

石蜡油用量对共混体系硫化胶物理性能的

表 4 不同硫化体系对共混物胶料物理性能的影响

项 目	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
邵尔 A 型硬度/度	79	80	80	79
拉伸强度/MPa	12.2	15.9	15.1	11.8
扯断伸长率/%	280	340	260	220
扯断永久变形/%	12	16	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.6	55.1	48.1	43.2
阿克隆磨耗量/cm ⁻³	0.39	0.21	0.19	0.41

注：体系 1—DCP 4；体系 2—DCP 4，硫黄 1，HVA-2 1；体系 3—DCP 4，硫黄 0.3，促进剂 CZ 0.7，HVA-2 1；体系 4—酚醛树脂硫化剂 8，氯化亚锡 2。

影响见图 9～11。从图 9～11 可以看出，随石蜡油用量增大，胶料的硬度、拉伸强度和撕裂强度均减小，胶料拉伸强度和撕裂强度随石蜡油用量的增大下降幅度较大，石蜡油从 0 份增大到 15 份，胶料拉伸强度下降了 44%，撕裂强度下降了 25%；随石蜡油用量增大，胶料扯断伸长率和扯断永久变形减小，但当石蜡油用量大于 10 份时，两项性能又呈上升趋势；随石蜡油用量增大，胶料的 100%定伸应力总体上也呈下降趋势。

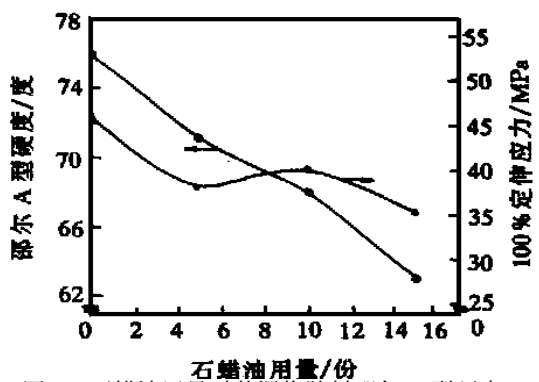


图 9 石蜡油用量对共混物胶料邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力的影响

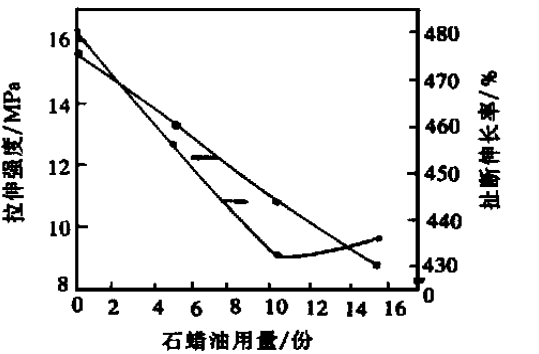


图 10 石蜡油用量对共混物胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响

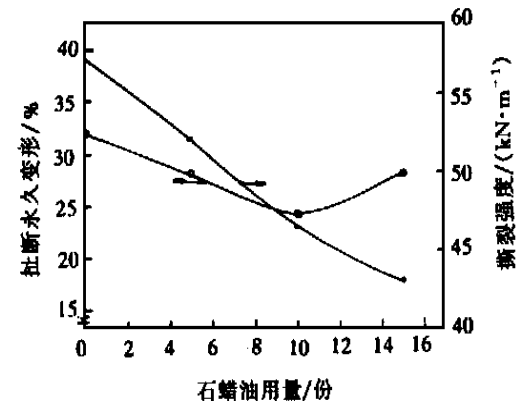


图 11 石蜡油用量对共混物胶料扯断永久变形和撕裂强度的影响

以上规律的产生是由共混体系的特殊组成决定的, 作为典型的橡塑共混体系, 其“协同效应”可使共混体系承受更大的应力。因此基体胶的强度和模量越高, 与分散相 PA 产生的“协同效应”就越明显, 共混体系的强度也就越大, 软化剂加入 EPDM 基体胶中, 降低了基体的模量及强度, “协同效应”变得不明显, 因此共混物胶料物理性能下降。

液体古马隆树脂用量对共混物胶料物理性能的影响见表 5。由表 5 可以看出, 随古马隆树脂用量的增大, 胶料的硬度、扯断永久变形及撕裂强度基本不变, 拉伸强度稍有下降, 扯断伸长率增大。这是由于古马隆树脂在硫化过程中产生了聚合作用, 这种聚合作用提高了基体胶的强度, 使基体胶与分散相之间的应力网产生了良好的“协同效应”。因此, 液体古马隆树脂对共混体系产生了一定的补强作用。

综上所述, 对于三元共混体系EPDM/PA/

表 5 液体古马隆用量对共混体系胶料物理性能的影响			
项 目	液体古马隆用量/份		
	3	6	9
邵尔 A 型硬度/ 度	76	76	76
拉伸强度/M Pa	18. 0	17. 6	16. 5
扯断伸长率/ %	340	360	412
扯断永久变形/ %	12	12	12
撕裂强度/(k N·m ⁻¹)	50. 0	49. 8	50. 7

CPE, 液体古马隆树脂既是优良的增塑剂, 又是有效的补强剂。

3 结语

在 EPDM/PA 高性能弹性体配合体系中, 当 EPDM 用量为 70 份时, PA 用量以 30 份为宜, 炭黑用量宜为 EPDM 用量的一半, EPDM 及 PA 的品种对共混物的加工性能及物理性能有明显的影 响, 硫化体系宜采用过氧化物及助交联剂并用体系, 液体古马隆树脂是该共混体系适宜的软化剂。

参考文献:

[1] 马 军, 张惠峰, 赵 阳, 等. EPDM/ 三元共聚尼龙高性能弹性体相容剂及共混工艺的研究[J]. 橡胶工业, 2000, 47 (6): 323-330.

[2] 马 军, 朱玉俊. EPDM/PA 增强共混的初步研究[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(6): 358-361.

[3] 黄承亚. N, N'- 间亚苯基双马来酰亚胺作 EPDM 与过氧化物共硫化剂的硫化机理[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(5): 286-288.

收稿日期: 2000-05-16

Formulation of high quality EPDM/PA elastomer

MA Jun, ZHANG Hong-yu, TIAN Zhao-bin, ZHU Yu-jun
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of polymer types, blending ratio and ingredient levels in the high quality EPDM/PA elastomer on the physical properties of its vulcanizate was investigated. The results showed that the suitable blending ratio of EPDM/PA was 70/30, and 35 phr of carbon black was the most suitable; the types of EPDM and PA had remarkable influence on the processibility and physical properties of the blend; the peroxide/secondary crosslinking agent were the suitable curing system; and the liquid cumarone resin was the suitable softner for the blend.

Keywords: high quality elastomer; EPDM; PA; CPE; fomulation