

硅烷接枝二元乙丙橡胶对 EPDM/MVQ 共混物的改性及改性机理探讨

何江红, 谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 探讨了硅烷接枝二元乙丙橡胶(EPM-g-S)作相容剂对 EPDM/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)共混物的改性及改性机理。EPM-g-S 是 EPM、硅烷偶联剂 A-174[γ -(甲基丙烯酰脱氧基)丙基三甲氧基硅烷]和过氧化物 DCP 在布拉本德自记硫化仪中,通过高温(170~190 °C)、高剪切(转子转速为 60~80 $r \cdot \min^{-1}$)热炼而成的。用 EPM-g-S 作相容剂,可以改善 EPDM/MVQ 共混物的物理性能、耐热性能(耐热温度从 150 °C 提高到 170 °C)和高温压缩永久变形性能。红外光谱试验证明, EPM-g-S 是硅烷偶联剂 A-174 接枝到 EPM 分子链上的产物, EPDM 与 MVQ 和 EPDM 与 EPM-g-S 是通过过氧化物交联体系共交联的。

关键词: 硅烷接枝二元乙丙橡胶; 相容剂; EPDM; 甲基乙烯基硅橡胶; 共混物; 改性

中图分类号: T Q333. 4; T Q330. 38⁺7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)01-0005-05

采用甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)对 EPDM 进行改性,可以显著改善 EPDM 的耐热性和高温压缩永久变形性。但 EPDM/MVQ 共混物属于不相容体系^[1], MVQ 和 EPDM 的溶解度参数相差较大[EPDM 的溶解度参数为 16.50 ($J \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}, MVQ 的溶解度参数为 15.65 ($J \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2[2]}],且室温下粘度差异显著,因此 EPDM/MVQ 共混物的相容性较差。

为改善 EPDM/MVQ 共混物的相容性,可以采用相容剂改性。EPDM/MVQ 共混物的相容剂主要有 3 类:(1)接枝聚合物,如硅烷接枝二元乙丙橡胶(EPM-g-S)^[3,4]和硅烷接枝聚乙烯^[5];(2)硅烷偶联剂^[6];(3)乙烯共聚物,如乙烯-丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物^[5]。

为提高 EPDM 密封制品的耐热性能,我们进行了多种相容剂对 EPDM/MVQ 共混物性能影响的研究,取得了令人满意的结果^[7]。本课题探讨了 EPM-g-S 作相容剂对 EPDM/MVQ 共混物的改性及改性机理。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号 Esprene 301, 日本住友公司产品; EPM, 牌号 Dutral CO 043, 意大利 EniChem 公司产品; MVQ, 牌号 110-2, 吉林化学工业公司产品; 其它原材料均为市售工业品或化学纯试剂。

1.2 试验设备

PLE-651 型布拉本德自记硫化仪(采用专门设计的 Banbury 转子)和 $\Phi 102 \times 204$ 型高温炼塑机(温度 ≤ 250 °C), 德国布拉本德公司产品; $\Phi 160 \times 320$ 型开放式炼胶机, 上海橡胶机械厂产品; 400 \times 400 型电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; 401 型热空气老化箱, 上海实验仪器厂产品; WDL250 型拉力试验机, 江都试验机械厂产品; Magna System 550 型傅立叶红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司产品。

1.3 胶料配方

(1) EPM-g-S 聚合配方: EPM 100; 硅烷偶联剂 A-174[γ -(甲基丙烯酰脱氧基)丙基三甲氧基硅烷] 1.5; 过氧化物 DCP 0.5。

(2) EPDM/MVQ 共混物配方: EPDM 70; MVQ 30; 炭黑 N220 50; 防老剂 RD 2; 石蜡 10; 硅烷偶联剂 A-174 2; 氧化铁 5;

作者简介: 何江红(1970-)男, 江西九江人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 工学硕士, 从事橡胶新材料应用和橡胶制品的研究工作。

EPM-g-S 1.5; 助交联剂 TAIC 2; 过氧化物 DCP 3。

1.4 EPM-g-S 的制备

EPM、硅烷偶联剂 A-174 和过氧化物 DCP 在辊温为 45~50 °C 的开炼机上预炼后投入布拉本德自记硫化仪中热炼, 热炼温度为 170~190 °C、转子转速为 60~80 r·min⁻¹, 热炼 5 min 转矩下降后排料、出片。

1.5 共混物的制备

(1) EPDM 母胶的制备

按配方将 EPDM、防老剂 RD、1/2 炭黑 N220、石蜡和 EPM-g-S 在辊温为常温的开炼机上混炼成 EPDM 母胶。

(2) MVQ 母胶的制备

按配方将 MVQ、1/2 炭黑 N220 和氧化铁在辊温为常温的开炼机上混炼成 MVQ 母胶。

(3) 共混物的制备

按 70/30 的 EPDM/MVQ 生胶共混比将 EPDM 和 MVQ 母胶称量好, 先在辊温为 (170±1) °C 的高温炼塑机上将 EPDM 母胶返炼数遍, 使其粘度降低并包辊后, 再将小块 MVQ 母胶逐步加入到 EPDM 母胶中, 加料完毕并左右割刀混炼均匀后薄通 5 次出片。

将共混物投入辊温为 45~50 °C 的开炼机上, 加入硫化剂 DCP 和助交联剂 TAIC, 左右割刀混炼均匀后薄通 5 次出片。

1.6 试样制备及测试

试样在平板硫化机上模压硫化后, 再在热风循环烘箱中二段硫化。平板模压硫化条件为: 170 °C×10 min; 二段硫化条件为: 150 °C×2 h。

试样性能按相应国家标准测试。

TE 指数表征共混物的耐热空气老化性能优劣, TE 指数越大, 共混物的耐热空气老化性能越好^[8]。TE 指数=拉伸强度保持率×扯断伸长率保持率×100。

2 结果与讨论

2.1 EPM-g-S 对 EPDM/MVQ 共混物的改性

EPM-g-S 作相容剂对 EPDM/MVQ (共混比为 70/30) 共混物性能的影响见表 1。从表 1

可以看出, 与不加 EPM-g-S 的共混物相比, 加 EPM-g-S 的共混物老化前的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度较大, 高温压缩永久变形较小; 老化后的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度保持率较高。共混物的 TE 指数表明, 用 EPM-g-S 作相容剂可使 EPDM/MVQ 共混物在 170 °C 下的耐热性能大大提高。

表 1 EPM-g-S 对 EPDM/MVQ 共混物性能的影响

性能	空白	加 EPM-g-S
邵尔 A 型硬度/度	63	64
100%定伸应力/MPa	2.4	2.6
拉伸强度/MPa	8.7	11.4
扯断伸长率/%	268	302
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18.01	28.79
扯断永久变形/%	6	5
压缩永久变形(170 °C×70 h)/%	64.50	51.22
170 °C×70 h 热空气老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6
拉伸强度保持率/MPa	59.29	82.77
扯断伸长率保持率/%	58.49	69.71
撕裂强度保持率/%	84.40	86.67
TE 指数	34.5	58.1

由此可见, EPM-g-S 是 EPDM/MVQ 共混物优良的相容剂, 可以将 EPDM 密封制品的耐热温度由 150 °C 提高到 170 °C。

2.2 EPM-g-S 对 EPDM/MVQ 共混物的改机理

2.2.1 EPM-g-S 的生成

为验证 EPM 与硅烷偶联剂反应生成的接枝聚合物, 对 EPM、硅烷偶联剂 A-174 和接枝聚合物进行了红外光谱分析, 其中接枝聚合物用丙酮/乙醇混合溶剂抽提 8 h 至抽提液中无硅烷偶联剂 A-174 为止, 试验结果如图 1~3 所示。

由图 1~3 可以得出, 在 EPM-g-S 分子中, 存在偶烷偶联剂 A-174 分子特有的



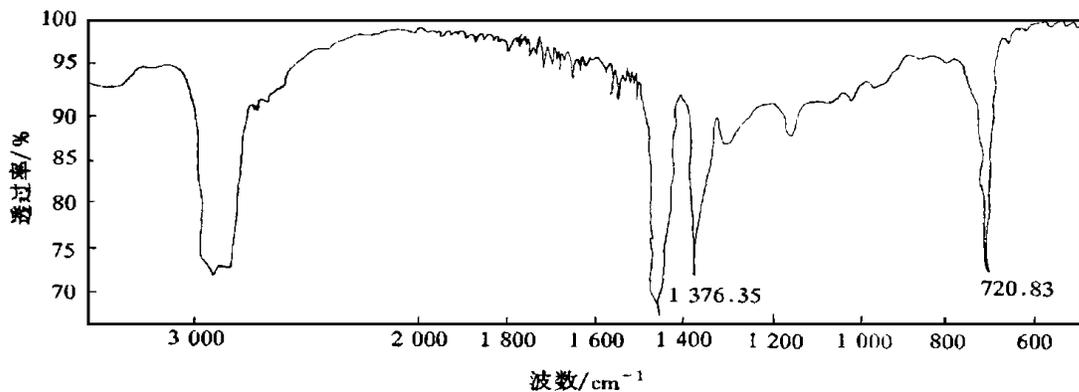


图 1 EPM 的红外光谱图

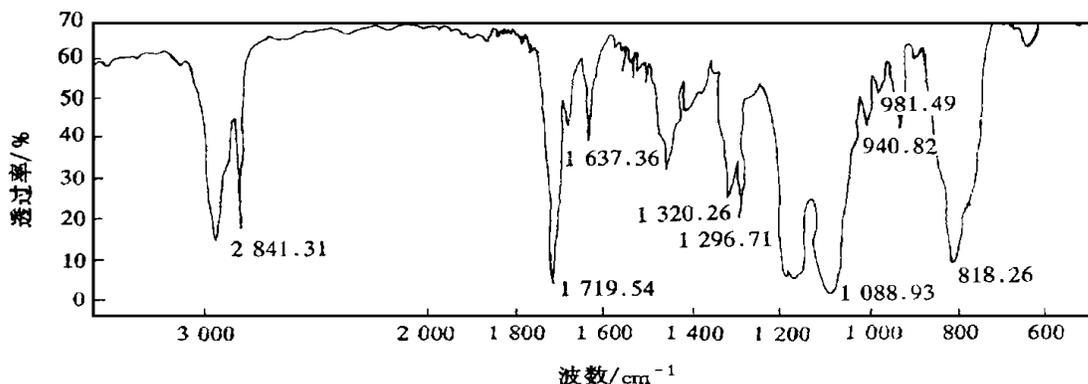


图 2 硅烷偶联剂 A-174 的红外光谱图

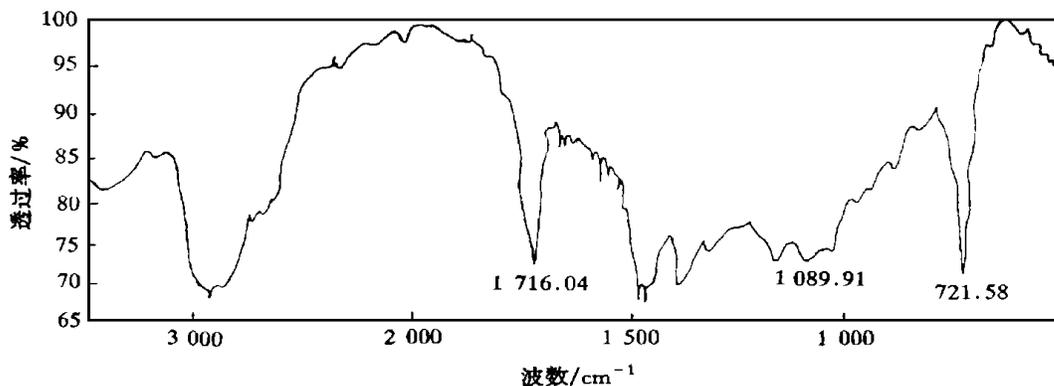


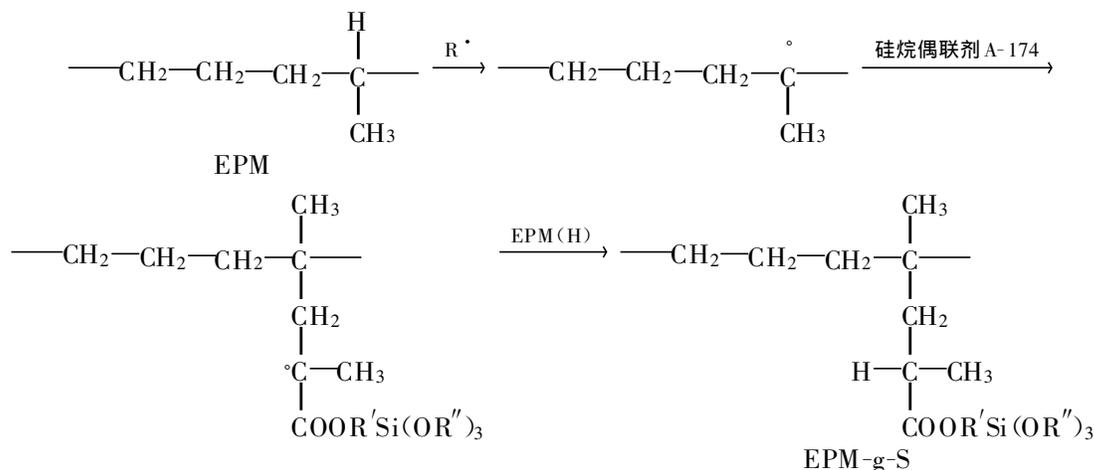
图 3 EPM-g-S 的红外光谱图

2.2.2 改性机理

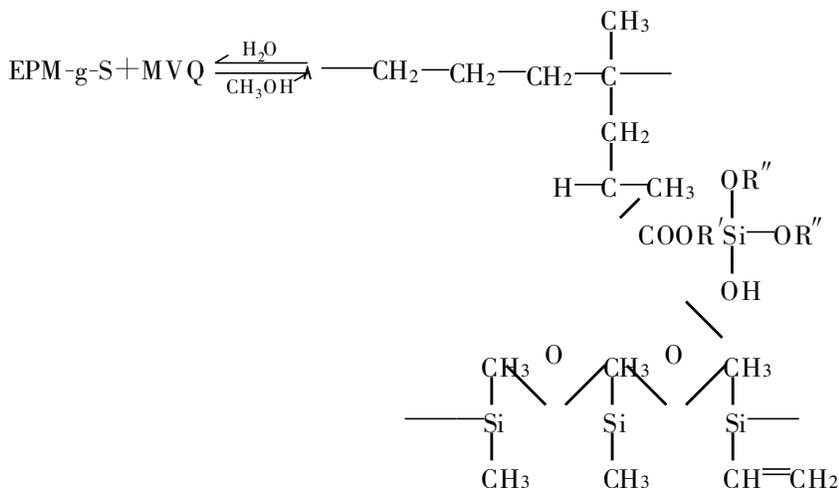
EPM-g-S 对 EPDM/MVQ 共混物相容性的改性机理属接枝偶联-相容过程, 即 EPM 水解生成硅醇后, 硅醇的端羟基与 MVQ 的 $-\text{Si}-\text{O}-$ 基团偶联。此外, 通过过氧化物交联体系, 可以使 EPDM 与 MVQ 和 EPDM 与

EPM-g-S 产生共交联, 共混物体系通过接枝偶联-相容和共交联使 EPDM 和 MVQ 两相间产生较强的化学和物理作用, 而该作用对两相界面层的结合起到很好的桥梁作用, 因而有相容剂的共混物的物理性能比没有相容剂的共混物有较大改善。

通过试验,我们提出相容剂 EPM-g-S 对 EPDM/MVQ 共混物的改性机理如下。



(2) EPM-g-S 与 MVQ 偶联。



(3) EPDM 与 MVQ 和 EPDM 与 EPM-g-S 通过过氧化物交联体系产生共交联。

3 结论

(1) 用 EPM 与硅烷偶联剂 A-174 在高温和高剪切条件下制得的 EPM-g-S 作 EPDM/MVQ 共混物的相容剂, 可以改善共混物的物理性能、耐热性能(耐热温度从 150 °C 提高到 170 °C)和高温压缩永久变形性能。

(2) 红外光谱试验证明, EPM-g-S 是硅烷偶联剂 A-174 接枝到 EPM 分子链上的产物。

(3) EPDM 与 MVQ 和 EPDM 与 EPM-g-S 通过过氧化物交联体系产生共交联。

(1) EPM-g-S 的生成。此历程与文献[9]中聚乙烯与硅烷接枝的历程相类似。

参考文献:

- [1] Sanchez I C. Polymer Blends[M]. New York: Academic Press, 1978. 137.
- [2] 吴石山, 窦强, 潘良金, 等. 甲基乙烯基硅橡胶溶解度参数的测定[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3): 116.
- [3] Swapan K, Bhattacharya A K, Anil K B Morphology and mechanical properties of silicone-EPDM blends[J]. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1993, 19(2): 117.
- [4] 窦强, 吴石山, 朱学海, 等. 甲基乙烯基硅橡胶与 EPDM 共混的研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(5): 263.
- [5] Swapan K, Rabin S, Anil K B Study of in-situ compatibilized blend of silicone and EPDM rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(1): 119.
- [6] 王迪珍, 徐筱丹, 李航, 等. EPDM/甲基乙烯基硅橡胶共混工艺[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 171.

- [7] 何江红. 乙丙橡胶与硅橡胶的共混改性[D]. 北京: 北京橡胶工业研究设计院 1999.
- [8] Rlph D A. EPDM - qualitatlen mit verbessertem einsatzverhalten bei hohen temperaturd J]. Gummi Asbest Kuststoffe 1983, 36(10): 534

- [9] Achintya K S, Bibha M, Bhattacharya A S *et al*. Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992(44): 1 153-1 164.

收稿日期: 2000-08-14

Modification of EPDM/MVQ with silane-grafting EPM

HE Jiang-hong, XIE Zhong-lin

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The EPDM/MVQ was modified by using the silane-grafting EPM (EPM-g-S) as the compatibilizer and the modification mechanism was discussed. EPM-g-S was obtained by mixing EPM, silane coupling agent A-174 [γ -(methyl acryl deoxy) propyl trimethyl silane] and DCP in a Brabender rheometer at the high temperature (170 ~ 190 °C) and the high shearing (with rotor speed of 60 ~ 80 r·min⁻¹). The physical properties, particularly the heat resistance and the compression set at high temperature of EPDM/MVQ were improved by using EPM-g-S as compatibilizer. It was found with infra-red absorption spectrum that EPM-g-S was the product of the silane coupling agent A-174 grafted on the EPM molecular chain and the covulcanization of EPDM/MVQ or EPDM/EPM-g-S was achieved by peroxide crosslinking agent.

Keywords: silane-grafting EPM; compatibilizer; EPDM; MVQ; blend; modification

2000 年全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会标准审查会在井冈山召开

中图分类号: TQ330.1 文献标识码: D

2000 年度全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会标准审查会于 2000 年 11 月 3 ~ 9 日在江西省井冈山市召开, 来自 17 个单位的 27 名代表参加了会议。

本次会议共审查化学标准 6 个, 它们是:《橡胶中铜含量的测定 原子吸收光谱法》、《橡胶中锌含量的测定 EDTA 滴定法》、《橡胶中铅含量的测定 原子吸收光谱法》、《橡胶聚合物的鉴定 化学方法》、《橡胶中铜含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法》和《橡胶鉴定 红外光谱法》。

本次审查的标准中《橡胶聚合物的鉴定 化学方法》是非等效采用 ASTM 标准进行修订的, 其余 5 个标准均是等效或非等效采用 ISO 最新标准对原国家标准进行修订。虽然是修订标准, 各标准起草人仍然做了大量认真细致的

试验工作, 使原国家标准的技术水平进一步提高。

本次会议是近年来审查的标准数量最多的一次, 但各单位代表仍然一丝不苟, 严格审查每一个标准。标准委员会及标准出版社的同志对标准书写格式严格把关, 各标准的前言完全按照最新制定的前言标准格式进行编写; 化学分析一线工作者则对标准的技术内容认真研讨。在大家的共同努力下, 各标准均趋于完善, 最终所有标准均获通过, 并报为国际一般水平。

为了弥补标准制定和修订单位人力和资金不足的缺陷, 本次部分标准的修订采取了不同单位合作完成的方式。实践证明, 这种合作方式效果很好, 各单位优势互补, 增强了标准制定者的技术实力。今后的标准制定和修订工作将继续采取这种方式。

本次会议还落实了今后两年将制定和修订的《不饱和橡胶中饱和橡胶的测定 臭氧分解法》等 6 项国家标准。

(本刊编辑部 吴淑华供稿)