

3 种流动分散剂在 EPDM 胶料中的应用研究

李 幸,张丽芳,陈朝晖*

(华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

摘要:研究流动分散剂 RL20, WB42 和 AC617 对 EPDM 胶料性能的影响。结果表明:RL20 和 WB42 对胶料流动性的改善效果优于 AC617;加入 RL20 和 WB42 可以改善填料的分散性,而加入 AC617 则无明显效果;3 种流动分散剂对 EPDM 胶料硫化特性、硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能影响不大,加入 RL20 和 WB42 的硫化胶压缩永久变形有所减小,而加入 AC617 的硫化胶压缩永久变形有所增大。

关键词:流动分散剂;EPDM;流动性;填料分散性;压缩永久变形

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)11-0676-05

EPDM 因具有优异的耐候、耐臭氧、耐热、耐过热水、耐水蒸气、耐化学药品性能及使用温度范围宽等优点而被广泛应用。但由于 EPDM 为非极性橡胶,尤其是在高填充体系中,炭黑等填料难以分散均匀,胶料的流动性欠佳^[1]。

流动分散剂可在基本不影响胶料硫化特性和硫化胶物理性能的前提下,提高胶料的流动性,促进填料快速和均匀地在橡胶中混合分散,改善胶料的加工性能,同时还能降低混炼功耗^[2]。

本工作研究流动分散剂 RL20, WB42 和 AC617 对 EPDM 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 3950, 德国朗盛公司产品。流动分散剂:RL20, 连云港锐巴化工有限公司产品;WB42, 德国 Schill & Seilacher 公司产品;AC617, 广州金昌盛科技有限公司提供。

1.2 试验配方

基本配方为:EPDM 100, 炭黑 N550 70, 炭黑 N774 70, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 40, 硫黄 1.5, 促进剂 EG-4 3.5。

流动分散剂用量如表 1 所示。

作者简介:李幸(1986—),女,广东韶关人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料成型加工方面的研究。

* 通信联系人

表 1 流动分散剂用量 份

组 分	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
RL20	0	1	2	3	0	0	0	0	0	0
WB42	0	0	0	0	1	2	3	0	0	0
AC617	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品;KSHR100 型电热平板硫化机, 科盛机械(深圳)有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7080-32 型门尼粘度仪、GT-TCS-2000 型电子拉伸试验机、GT-7042-RE 型橡胶弹性试验机和 GT-7017-M 型热空气老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XY-1 型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品;CFT-500 型毛细管流变仪, 日本岛津公司产品;Bruker Vector 33 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司产品。

1.4 试样制备

将 EPDM 生胶在开炼机上塑炼包辊后, 依次加入氧化锌、硬脂酸、炭黑 N550 和 N774、流动分散剂、石蜡油、促进剂 EG-4 和硫黄, 混炼均匀后, 薄通 6 次出片, 停放 24 h 后用 RPA2000 型橡胶加工分析仪测定胶料的硫化特性。

混炼胶在电热平板硫化机上硫化, 硫化条件为 180 ℃×3 min。

1.5 性能测试

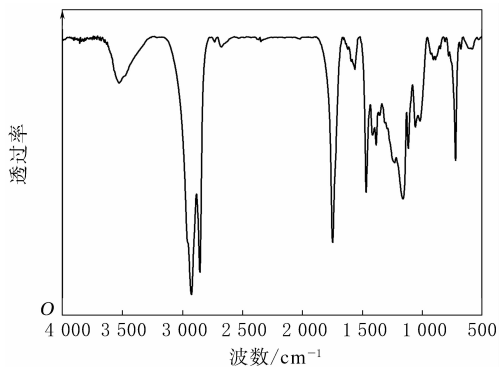
各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

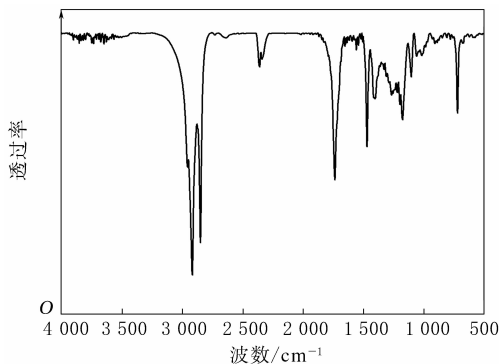
2.1 红外光谱分析

3 种流动分散剂的红外光谱如图 1 所示。

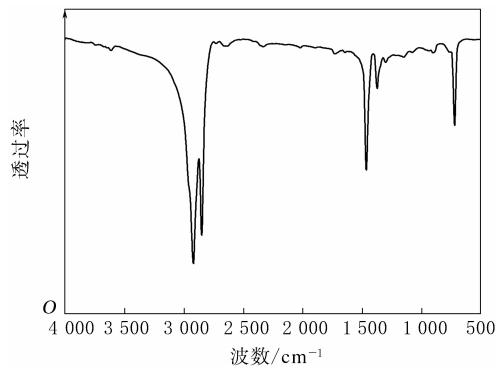
从图 1(a)可以看出, $2\ 924$ 和 $2\ 855\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是亚甲基 C—H 伸缩振动峰, $1\ 740\text{ cm}^{-1}$ 处对应酯基中 C=O 伸缩振动峰, $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ 处对应羧酸盐中 C=O 伸缩振动峰, $1\ 468\text{ cm}^{-1}$ 处对应亚甲基 C—H 变形振动峰, $1\ 161\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C—O 伸缩振动峰, 721 cm^{-1} 处对应 $-(\text{CH}_2)_n-$



(a) RL20



(b) WB42



(c) AC617

图 1 3 种流动分散剂的红外光谱

的面内摇摆振动峰, 表明 RL20 为脂肪酸酯与少量脂肪酸皂的混合物。从图 1(b)可以看出, WB42 的红外光谱与 RL20 相似, 表明二者成分接近。图 1(c)所示为低相对分子质量聚乙烯蜡 AC617 的红外光谱。

2.2 门尼粘度和门尼焦烧时间

流动分散剂对 EPDM 胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 与 1[#] 配方胶料相比, 2[#] ~ 10[#] 配方胶料的门尼粘度减小, 表明流动分散剂 RL20, WB42 和 AC617 具有润滑效果, 提高了胶料的流动性, 改善了胶料的加工性能。随着流动分散剂用量的增大, 胶料的门尼粘度降幅增大。当流动分散剂用量相同时, 添加 RL20 和 WB42 胶料的门尼粘度略低于相应的 AC617 胶料, 流动性改善效果更为明显。这是因为 RL20 和 WB42 对胶料能够同时起到内润滑和外润滑作用: 一方面, 在混炼过程中, 流动分散剂的极性端基能够吸附在填料表面, 而非极性端基则伸至橡胶基体中, 通过内润滑作用减少橡胶分子链之间以及橡胶与填料之间的摩擦^[3]; 另一方面, 在胶料受到剪切作用时, 部分 RL20 和 WB42 能迁移至胶料表面, 在金属与胶料之间形成一层润滑膜, 减小摩擦阻力, 起到外润滑作用, 从而提高流动性和脱模性。而 AC617 为低相对分子质量聚乙烯蜡, 与 EPDM 相容性良好, 对胶料主要起内增塑作用, 使橡胶分子链更容易滑移, 胶料的流动性提高。

从表 2 还可以看出, 与 1[#] 配方胶料相比, 2[#] ~ 10[#] 配方胶料的 t_5 和 t_{35} 略有缩短, 但缩短幅度不大, 基本不影响胶料的焦烧性能。

2.3 门尼松弛

胶料的门尼形变力矩 (M) 与形变时间 (t) 的关系为

$$\lg M = \lg K + \alpha \lg t$$

在双对数曲线中, 力矩对时间的函数关系为线性, 其斜率 α 大小为材料粘弹性的量度, α 值接近零说明材料弹性好, α 值大则粘性大。当 α 绝对值越大、截距 (或 K) 越小, 门尼松弛曲线下的面积 (A) 越小, 胶料的加工性能越好^[4]。

流动分散剂对 EPDM 胶料门尼松弛数据的影响如表 3 所示。

表 2 流动分散剂对 EPDM 胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响

项 目	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72.1	69.8	67.0	64.6	70.5	65.5	65.2	71.6	67.6	66.3
门尼焦烧时间(127℃)/min										
t_5	6.32	5.82	5.83	5.58	5.83	5.95	6.10	5.80	6.28	6.15
t_{35}	9.30	8.80	8.82	8.68	8.85	8.85	9.08	8.63	9.25	9.13
$t_{35}-t_5$	2.98	2.98	2.99	3.10	3.02	2.90	2.98	2.83	2.97	2.98

表 3 流动分散剂对 EPDM 胶料门尼松弛数据的影响

项 目	配方编号									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
K	33.2	26.5	23.2	20.2	27.7	25.6	21.3	27.0	23.9	22.3
α	-0.42	-0.46	-0.49	-0.56	-0.47	-0.55	-0.61	-0.45	-0.47	-0.51
A	402.2	369.9	329.8	310.5	388.8	362.8	354.3	374.3	357.4	325.1

从表 3 可以看出,与 1# 配方胶料相比,2#~10# 配方胶料的 K 和 A 减小, α 绝对值增大,表明 3 种流动分散剂改善了胶料的松弛性能,有利于提高混炼胶胶片的平整光滑性和减小挤出口型膨胀。

2.4 Payne 效应

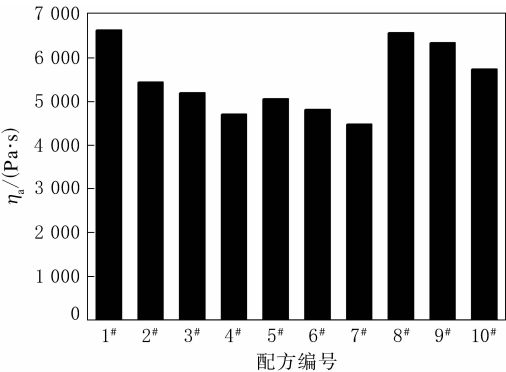
在聚合物-填料共混体系中,剪切储能模量(G')主要来自于 3 个方面的贡献:橡胶基体的模量、填料的流体力学效应(体积效应)和填料网络结构。流动分散剂对 EPDM 胶料 G' -应变(ϵ)关系曲线的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着应变的增大,EPDM 胶料的 G' 减小,这主要归因于 Payne 效应,即填料网络发生破坏。当流动分散剂用量为 2 份时,与 1# 配方胶料相比,添加 RL20 和 WB42 的胶料

Payne 效应明显减弱,表明填料的分散性得到改善,而 AC617 则无明显效果。

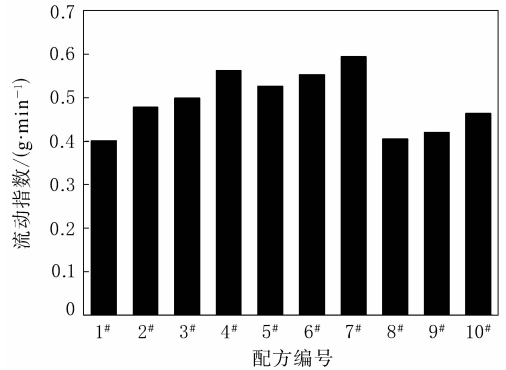
2.5 毛细管流变性能

流动分散剂对 EPDM 胶料表观粘度(η_a)和流动指数的影响分别如图 3 和 4 所示。



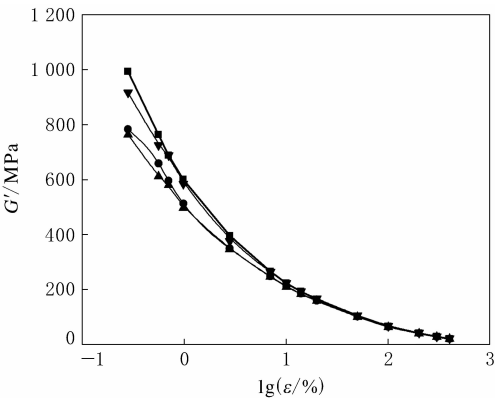
测试条件为:温度 100℃;压力 15.2 MPa。

图 3 流动分散剂对 EPDM 胶料 η_a 的影响



注同图 3。

图 4 流动分散剂对 EPDM 胶料流动指数的影响



配方编号:■—1#;●—3#;▲—6#;▼—9#。

测试条件为:温度 100℃;频率 1 Hz。

图 2 流动分散剂对 EPDM 胶料 G' -lg ϵ 曲线的影响

从图 3 和 4 可以看出,与 1[#] 配方胶料相比,2[#]~10[#] 配方胶料的 η_a 均随流动分散剂用量的增大而减小,其中添加 WB42 和 RL20 的胶料 η_a 降幅较大,流动指数也表明 WB42 和 RL20 改善胶料流动性的效果更为明显,这是因为 WB42 和 RL20 主要为极性较高的脂肪酸酯类与脂肪酸皂混合物,对高填充胶料体系有良好的分散作用。此外,由于与非极性 EPDM 的相容性存在一定差

异,使之还具有良好的外润滑作用,大大减少了胶料与金属表面的摩擦,对提高剪切速率较大的挤出、压延、注射等工序胶料的流动性尤为有利。而 AC617 对 EPDM 主要起内增塑作用,其填料分散性和外润滑效果则明显不如 WB42 和 RL20。

2.6 硫化特性

流动分散剂对 EPDM 胶料硫化特性的影响如表 4 所示。

表 4 流动分散剂对 EPDM 胶料硫化特性(180 ℃)的影响

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.26	1.14	1.10	1.09	1.17	1.11	1.11	1.20	1.15	1.09
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	33.71	32.54	31.12	30.09	31.65	30.38	29.63	33.66	30.96	30.80
t_{s2}/min	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.45	0.46	0.44	0.44	0.47
t_{10}/min	0.48	0.48	0.49	0.50	0.49	0.48	0.49	0.47	0.47	0.50
t_{90}/min	1.99	1.92	1.90	1.90	1.91	1.86	1.89	2.00	1.97	1.93

从表 4 可以看出,与 1[#] 配方胶料相比,2[#]~10[#] 配方胶料的 M_L 和 M_H 有所减小,这与流动分散剂改善了胶料流动性和具有润滑分散效果有关。随着流动分散剂用量的增大,大部分胶料的 t_{90} 略有缩短,焦烧时间基本不变,对胶料的硫化特

性无明显影响。

2.7 物理性能

流动分散剂对 EPDM 硫化胶物理性能的影响如表 5 所示。

从表 5 可以看出,与 1[#] 配方硫化胶相比,

表 5 流动分散剂对 EPDM 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
邵尔 A 型硬度/度	79	78	78	78	79	78	78	78	78	78
100%定伸应力/MPa	8.3	8.0	7.9	8.0	8.2	8.2	8.1	8.2	8.0	7.8
拉伸强度/MPa	13.6	13.2	13.0	13.1	13.2	13.4	13.1	13.4	13.2	13.6
拉断伸长率/%	182	181	175	183	173	178	186	185	189	196
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	30	26	27	28	28	26	26	29	29	29
回弹值/%	46	45	45	44	44	45	44	45	46	45
125 ℃×70 h 热空气老化后										
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+7	+6	+5	+6	+7	+5	+6	+5	+6
拉伸强度变化率/%	+7	+9	+6	+8	+7	+8	+9	+7	+10	+11
拉断伸长率变化率/%	-38	-40	-40	-42	-44	-42	-41	-42	-36	-38

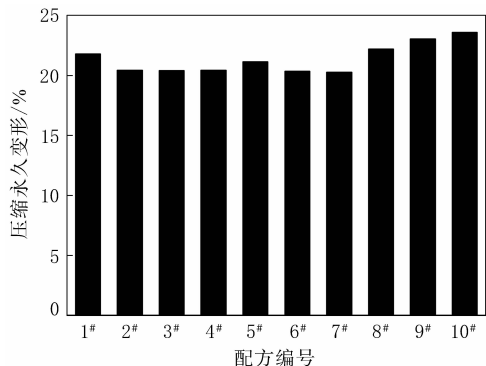
2[#]~10[#] 配方硫化胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略有减小。总体而言,3 种流动分散剂对 EPDM 硫化胶的物理性能影响不大。经热空气老化后,2[#]~10[#] 配方硫化胶的物理性能也与 1[#] 配方硫化胶基本相当,表明 3 种流动分散剂对硫化胶的耐热空气老化性能无明显影响。

2.8 压缩永久变形

流动分散剂对 EPDM 硫化胶压缩永久变形

的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出,与 1[#] 配方硫化胶相比,2[#]~7[#] 配方硫化胶的压缩永久变形略有减小,而 8[#]~10[#] 配方硫化胶的压缩永久变形则有所增大。这是由于 RL20 和 WB42 改善了填料分散,降低了填料网络结构,有利于提高硫化胶的耐压缩永久变形性能,而 AC617 与 EPDM 的相容性良好,起到内增塑作用,易使橡胶分子链产生滑移,因此硫化胶的压缩永久变形有所增大。



测试条件为:100℃×22 h;压缩率 25%。

图5 流动分散剂对EPDM硫化胶压缩永久变形的影响

3 结论

(1)流动分散剂 RL20 和 WB42 具有良好的填料分散和外润滑作用,明显改善了 EPDM 胶料的流动性,其效果优于流动分散剂 AC617。

(2)流动分散剂 RL20 和 WB42 使 EPDM 胶

料的 Payne 效应减弱,改善了填料分散性,而流动分散剂 AC617 则无明显效果。

(3)3 种流动分散剂对 EPDM 胶料的硫化特性、硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能无明显影响,加入流动分散剂 RL20 和 WB42 的硫化胶压缩永久变形有所减小,而加入流动分散剂 AC617 的硫化胶压缩永久变形略有增大。

参考文献:

- [1] 杜春山,段敏,王敬民,等.两种加工助剂在三元乙丙胶料中的应用[J].特种橡胶制品,1995,16(3):8-11.
- [2] Steger L. It Is Necessary to Use Processing Promoters in Tyre Compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1990,43(3):197-201.
- [3] 王作龄.加工助剂应用技术[J].世界橡胶工业,2001,28(3):53-56.
- [4] 刘冬,王庆富,宗成中,等.聚丁二烯生胶基本性能的研究[J].弹性体,2008,18(6):40-44.

收稿日期:2011-05-28

Application of Three Flowing and Dispersing Agents in EPDM Compound

LI Xing, ZHANG Li-fang, CHEN Zhao-hui

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of flowing and dispersing agent RL20, WB42 and AC617 on the properties of EPDM compound was investigated. The results showed that, in terms of improving compound flowability, RL20 and WB42 were better than AC617, and the filler dispersion was improved by adding RL20 and WB42, while AC617 had no significant effect. All three flowing and dispersing agents had little effect on the curing behavior, physical properties and thermal aging property of compound. It was found that the compression set of vulcanizate with RL20 and WB42 was slightly decreased, but the compression set of vulcanizate with AC617 was slightly increased.

Key words: flowing and dispersing agent; EPDM; flowability; filler dispersity; compression set

一种提高再生绉片胶塑性的新方法

中图分类号:TQ332.1+4 文献标志码:D

由际华三五一七橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 101791831A, 公开日期 2010-08-04)“一种提高再生绉片胶塑性的新方法”,提供了一种能提高再生绉片胶塑性的新方法。该方法包括3个步骤。①生胶破料:首先将再生绉片胶在开炼机1 mm以下的辊距中薄通成片状,片厚为3~7 mm,然后放入洒有少量碳酸钙的铝盒

中。②塑化:将装有绉片胶的铝盒放入塑化蒸缸,开直接蒸汽和间接蒸汽同时升温至135℃后关闭直接蒸汽,然后在135~139℃的温度下保持40 min,排气出缸,排气出缸时间不计入塑化时间内,整个塑化过程中风压为0.3~0.5 MPa。③检验合格后待用。该发明采用塑化蒸缸,取消了原工艺中的塑炼工序,提高了劳动生产率,具备了连续、批量生产的能力,同时减少了能耗,有利于环保。

(本刊编辑部 马 晓)