

三元乙丙橡胶与丙烯酸酯橡胶相容性的研究

祝岩婷,高雷,陈冬梅,冯绍华*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程中心,山东 青岛 266042)

摘要:探讨三元乙丙橡胶(EPDM)与丙烯酸酯橡胶(ACM)的相容性,并考察相容剂 EPDM 接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)对 EPDM/ACM 共混物性能的影响。结果表明,EPDM/ACM 共混体系不是热力学相容体系,傅里叶转换红外光谱和差示扫描量热分析显示 EPDM-g-MAH 可以提高 EPDM 与 ACM 的相容性,EPDM-g-MAH 用量为 10 份时 EPDM/ACM 共混物综合物理性能较好。

关键词:三元乙丙橡胶;丙烯酸酯橡胶;相容剂;相容性

中图分类号:TQ333.4;TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)04-0197-05

两种或两种以上橡胶共混可以弥补单一橡胶性能的不足,这是胶料配合设计常用的方法。三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的物理性能和耐热性能^[1],但是在汽车发动机等高温、耐油苛刻环境中使用仍有一定的局限性。丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸酯为主单体经共聚而制得的弹性体,具有优异的耐油性能和耐热性能^[2],并被誉为“高性能汽车胶”^[3],但其物理性能差,加工性能不好。因此可以考虑将 EPDM 和 ACM 共混以提高材料的综合性能,但由于两者极性差异较大,共混过程中需要考虑相容性的问题。

本工作对 EPDM 与 ACM 的相容性进行探讨,并考察相容剂 EPDM 接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)对 EPDM/ACM 共混物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 4570,美国陶氏化学公司产品;ACM,牌号 PA-402L,日本 NOK 公司产品;炭黑 N330,山西三强炭黑集团产品;硫化剂 TCY,上海品盛化工有限公司产品;马来酸酐,天津博迪化工股份有限公司产品;苯乙烯,天津广成化学试剂有限公司产品。

作者简介:祝岩婷(1989—),女,山东济宁人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶改性及加工研究。

* 通信联系人

1.2 基本配方

EPDM 70,ACM 30,炭黑 N330 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂 TOTM 5,防老剂 RD 1,硫化剂 DCP 3,硫化剂 TCY 2,硫磺 0.3,促进剂 DM 0.25,EPDM-g-MAH 变量。

1.3 设备和仪器

BL-6175 BL 型开炼机,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;XSM-1/10-120 型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XLB-D400×400 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪、GT-TCS-2000 型万能拉力机和 7017 型热氧老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Tensor27 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品;差示扫描量热(DSC)仪,梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 EPDM-g-MAH

将 EPDM、MAH、硫化剂 DCP 和苯乙烯按一定顺序、一定质量比(100:2:0.2:3)加入到预热好的密炼机中,在 150℃和转子转速为 70 r·min⁻¹的条件下混炼 7 min,排胶(温度为 180℃)^[4]制得 EPDM-g-MAH。

1.4.2 EPDM/ACM 共混物

常温下将生胶和相容剂投入开炼机中,调整

适当辊距塑炼 3 min, 先加入 1/3 炭黑混炼, 再依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂 DM 和防老剂 RD, 左右割刀 3 次, 加入剩余炭黑及增塑剂 TOTM, 左右割刀 5 次, 最后加硫化剂 TCY 和 DCP 以及硫黄, 左右割刀 3 次, 薄通打三角包 5 次, 下片, 停放 16 h 后返炼。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times 1.2t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定, 试验温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测定。拉伸强度按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定, 拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定, 直角形试样, 拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。热氧老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测定, 热老化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 96\text{ h}$ 。

1.5.3 FTIR 分析

FTIR 谱按照 GB/T 6040—2002《红外光谱分析方法通则》进行测定, 采用衰减全反射模式。

1.5.4 DSC 分析

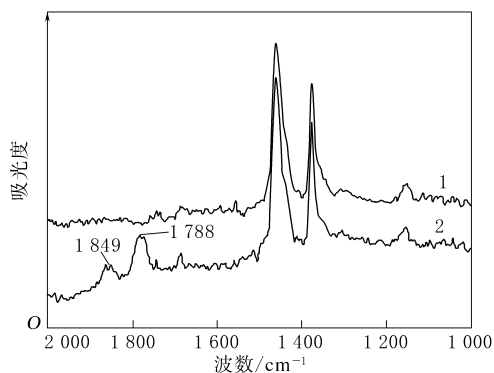
DSC 曲线采用 DSC 仪进行测定, 试验条件为: 氮气气氛, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $-60\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 EPDM-g-MAH 的表征

将自制的 EPDM-g-MAH 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h, 除去产物表层部分未反应的 MAH 单体; 将经干燥处理过的 1 g 接枝物放入烧瓶中, 加入 70 mL 二甲苯并加热回流 2 h, 使其全部溶解,

将热溶液立即倒入未加热的 70 mL 的丙酮中, 沉降、过滤, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 24 h 至恒质量, 得到纯化 EPDM-g-MAH。图 1 示出了 EPDM 和纯化 EPDM-g-MAH 的 FTIR 谱。



1—EPDM; 2—EPDM-g-MAH。

图 1 EPDM 和 EPDM-g-MAH 的 FTIR 谱

从图 1 可以看出, 与 EPDM 相比, 纯化 EPDM-g-MAH 在 1788 和 1849 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰, 两者分别是马来酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 键对称伸缩和反对称伸缩振动的吸收峰, 其中 1788 cm^{-1} 处的吸收峰比 1849 cm^{-1} 处的吸收峰强, 说明分子中存在环酸酐。由此可知, 马来酸酐已经成功接枝到 EPDM 上。

2.2 EPDM 与 ACM 的相容性预测

聚合物共混体系是一个多相复杂体系, 聚合物之间的相容性是选择适宜共混方法的重要依据, 也是决定共混物形态结构和性能的关键因素。从热力学角度来看, 聚合物的相容性就是聚合物之间的相互溶解性, 即两种聚合物形成均相体系的能力。高分子混合过程一般是吸热过程, 绝大多数高分子不能达到分子水平的混合, 只是形成非均相体系混合物。因此, 在考虑分散相组分时, 热力学相容不是唯一条件, 只要有适当的混溶性即可。下面从热力学角度分析 EPDM 与 ACM 的相容性。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

式中 ΔG_m ——混合吉布斯函数;

ΔH_m ——混合自由焓;

T ——温度;

ΔS_m ——混合熔融熵。

从式(1)可知, EPDM 与 ACM 达到热力学相

容的必要条件是 $\Delta G_m \leq 0$ 。对高聚物而言, ΔH_m 越小, 则两相相容的趋势越大。B. Schneier^[5] 认为聚合物热力学相容体系的 ΔH_m 范围为 $4.2 \times 10^{-3} \sim 4.2 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并修改了混合自由焓的计算公式, 即

$$\Delta H_m = \{ (1 - \omega_B) M_A \rho_A (\delta_A - \delta_B)^2 \cdot$$

$$\left[\frac{\omega_B}{(1 - \omega_B) M_B \rho_B + \omega_B M_A \rho_A} \right]^2 \}^{1/2}$$

(2)

式中 ω_B ——聚合物组分 B 的质量分数;
 M_A 和 M_B ——分别为聚合物组分 A 和 B 的重复单元相对分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 ρ_A 和 ρ_B ——分别为聚合物组分 A 和 B 的密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;
 δ_A 和 δ_B ——分别为聚合物组分 A 和 B 的溶解度参数, $(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ 。

表 1 示出了 ACM 和 EPDM 的性能参数。

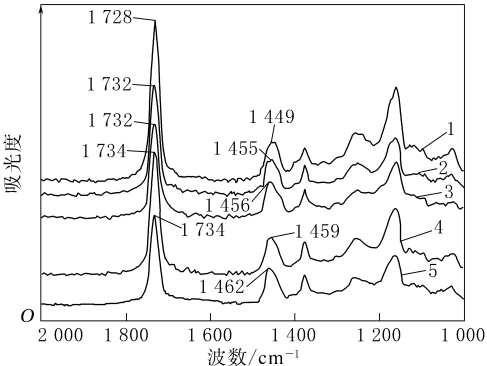
项 目	ACM	EPDM
$\delta/(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$	19.13	16.30
$\rho/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.10	0.87
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	89	58

根据表 1 和式 (2) 计算得到 EPDM/ACM 共混比分别为 70/30, 50/50 和 30/70 的共混物的 ΔH_m 分别为 0.128 3, 0.133 4 和 0.108 6 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 均不在 $4.2 \times 10^{-3} \sim 4.2 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内, 表明理论上 EPDM/ACM 共混体系不是热力学相容体系。

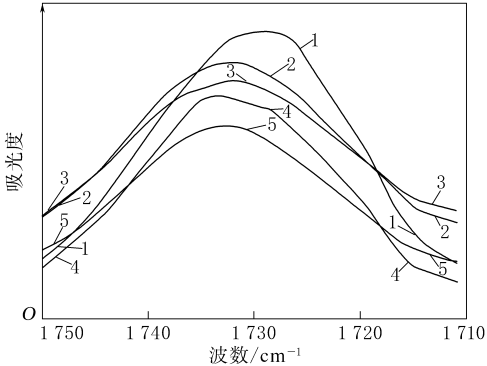
2.3 EPDM-g-MAH 对 EPDM 与 ACM 相容性的影响

2.3.1 FTIR 分析

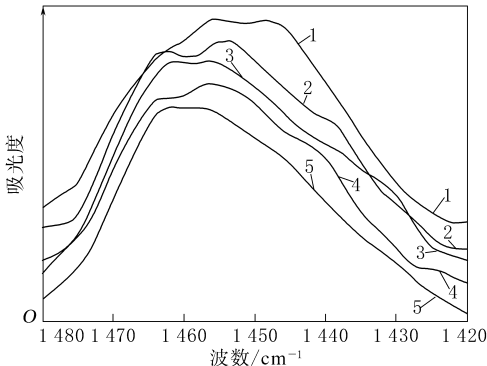
共混物两相相互作用较强时可能引起聚合物中某些原有基团的红外光谱吸收峰发生变化, 因此通过对共混物进行 FTIR 分析可以考察相容剂对共混物的作用。图 2 示出了 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物 FTIR 谱的影响。图 3 和 4 分别示出了 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物 C=O 伸缩振动峰位移和 —CH₂ 弯曲振动峰位移的影响。



EPDM-g-MAH 用量/份: 1—0; 2—5; 3—10; 4—15; 5—20。
图 2 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物 FTIR 谱的影响



注同图 2。
图 3 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物 C=O 伸缩振动峰位移的影响



注同图 2。
图 4 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物 —CH₂ 弯曲振动峰位移的影响

从图 2 和 3 可以看出, 随着 EPDM-g-MAH 用量的增大, EPDM/ACM 共混物的 C=O 伸缩振动峰逐渐向高波数方向移动, 从 1728 cm^{-1} 移动到 1734 cm^{-1} , 说明加入 EPDM-g-MAH 后,

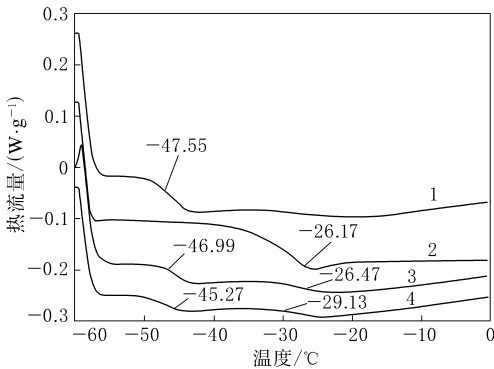
共混体系发生了较显著的分子间相互作用，C=O 受 EPDM-g-MAH 吸电子基团诱导效应的影响，双键性增加，C=O 伸缩振动所需能量增大。

从图 2 和 4 可以看出，随着 EPDM-g-MAH 用量的增大，EPDM/ACM 共混物的 —CH_2 弯曲振动峰由 $1\,449\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $1\,462\text{ cm}^{-1}$ 。分析认为，加入 EPDM-g-MAH 前，EPDM 与 ACM 分相较为严重，分子链相互间缠结较少，导致空间位阻较小，分子振动比较容易，振动所需能量低，使共混体系中的 —CH_2 弯曲振动峰在较低波数区出现；随着 EPDM-g-MAH 用量的增大，EPDM 与 ACM 的界面作用增强，分子链间的缠结更为紧密，分子振动所需能量逐渐增大，同时接枝的 MAH 环张力比较大，受空间效应的影响， —CH_2 弯曲振动峰逐渐向高波数区移动。

由上述分析可知，EPDM-g-MAH 可以提高 EPDM 与 ACM 的相容性。

2.3.2 DSC 分析

聚合物共混物的玻璃化温度(T_g)与两种聚合物分子级的混合程度有关。图 5 示出了 EPDM、ACM 和 EPDM/ACM 共混物的 DSC 曲线。



1—EPDM；2—ACM；3—未加 EPDM-g-MAH 的 EPDM/ACM 共混物；4—加入 10 份 EPDM-g-MAH 的 EPDM/ACM 共混物。

图 5 EPDM、ACM 和 EPDM/ACM 共混物的 DSC 曲线

从图 5 可以看出：未加 EPDM-g-MAH 的 EPDM/ACM 共混物出现 2 个 T_g ，且介于 EPDM 和 ACM 的 T_g 之间，但彼此偏离较小，说明两相具有一定的相容性；加入 EPDM-g-MAH 后，EPDM/ACM 共混物仍有 2 个 T_g ，但互相靠近，分别由 -46.99 和 $-26.47\text{ }^{\circ}\text{C}$ 转变为 -45.27 和

$-29.13\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，说明 EPDM-g-MAH 改善了 EPDM 与 ACM 两相界面作用，使两相分子级的混合程度增大。这是由于 EPDM 与 ACM 并非热力学相容体系，即两者未达到分子级相容，未加入 EPDM-g-MAH 时，由于极性差异，EPDM 与 ACM 的分子链混合程度比较低，使得 EPDM/ACM 共混物出现两个 T_g 并介于 EPDM 和 ACM 的 T_g 之间；加入 EPDM-g-MAH 后，EPDM 与 ACM 分子间的界面结合增强，但仍未完全达到分子级相容，因此 EPDM/ACM 共混物仍具有 2 个 T_g ，且相互靠近。这表明 EPDM-g-MAH 可以提高 EPDM 与 ACM 的相容性。

2.4 EPDM-g-MAH 对 EPDM/ACM 共混物物理性能的影响

表 2 示出了 EPDM-g-MAH 用量对 EPDM/ACM 共混物硫化胶物理性能的影响。

表 2 EPDM-g-MAH 用量对 EPDM/ACM 共混物硫化胶物理性能的影响

项 目	EPDM-g-MAH 用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	68	65	64	64	64
100%定伸应力/MPa	3.2	3.3	3.3	3.4	3.5
拉伸强度/MPa	16.4	17.6	18.3	18.5	18.8
拉断伸长率/%	389	376	363	350	331
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	38	37	37	37
热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+13	+13	+12	+12	+11
拉伸强度变化率/%	-12.9	-10.8	-10.3	-10.3	-10.1
拉断伸长率变化率/%	-32.7	-29.8	-29.5	-27.1	-25.1

从表 2 可以看出，随着 EPDM-g-MAH 用量的增大，EPDM/ACM 共混物硫化胶的邵尔 A 型硬度略有降低，100%定伸应力和拉伸强度呈逐渐增大趋势，拉断伸长率呈降低趋势，撕裂强度变化不大。EPDM-g-MAH 用量为 10 份时，EPDM/ACM 共混物硫化胶的拉伸强度显著增大，拉断伸长率降幅不大；EPDM-g-MAH 用量继续增大时，EPDM/ACM 共混物硫化胶的性能变化较小。分析认为，EPDM-g-MAH 增大了两相间的接触面积，使相界面层的厚度增大，形成相态更为均匀的共混物，硫化过程中形成的交联键分布也比较均匀，在受力过程中链段能够均匀受力，不容易出现应力集中现象。另外，EPDM-g-MAH 用量较

大时可以起到类似各项同性补强剂的作用,同时受力向各个方向均匀分散,使得 EPDM/ACM 共混物硫化胶的 100% 定伸应力和拉伸强度增大,而拉断伸长率降低。

从表 2 还可以看出:与老化前相比,老化后 EPDM/ACM 共混物硫化胶的邵尔 A 型硬度提高,拉伸强度和拉断伸长率均减小;随着 EPDM-g-MAH 用量的增大,老化后 EPDM/ACM 共混物硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率的变化率减小。EPDM-g-MAH 用量为 10 份时,EPDM/ACM 共混物硫化胶的耐老化性能得到显著改善。分析认为,随着 EPDM-g-MAH 用量的增大,EPDM/ACM 共混物两相间的粘结增强,同时由于马来酸酐极性酯基作用,使得 EPDM 的氧化活性降低,在氧的作用下生成自由基的能力下降,氧化过程中自动催化自由基链反应减少,使得老化后共混物的性能变化率减小,耐老化性能提高。

综合考虑,EPDM-g-MAH 用量以 10 份为宜。

3 结论

(1)从热力学角度分析,EPDM/ACM 共混体系不是热力学相容体系。

(2)FTIR 和 DSC 分析结果表明,EPDM-g-MAH 可以提高 EPDM 与 ACM 的相容性。

(3)EPDM-g-MAH 用量为 10 份时,EPDM/ACM 共混物的综合物理性能较好。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2008: 28-30.
- [2] 谢红. 丙烯酸酯橡胶生产应用与市场[J]. 橡胶科技市场, 2007,5(9):9-12.
- [3] 武卫莉,王一平,高巍,等. ACM/EPDM 并用胶的制备及性能[J]. 弹性体,2007,17(2):59-62.
- [4] 刘涛,付学俊,王国成,等. 马来酸酐熔融接枝 EPDM 的研究[J]. 弹性体,2008,18(2):21-25.
- [5] Schneier B. Solubility Parameters of Poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) and Its Miscibility with Poly(ethyleneterephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973(17):3175-3185.

收稿日期:2013-10-21

Study on Compatibility between EPDM and ACM

ZHU Yan-ting, GAO Lei, CHEN Dong-mei, FENG Shao-hua

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: EPDM and ACM were not thermodynamically compatible system. In this paper, the influence of compatibilizer EPDM-g-MAH on the properties of EPDM/ACM blends was investigated. The FTIR and DSC analysis results indicated that the addition of EPDM-g-MAH could increase the compatibility between EPDM and ACM in the blends. When the addition level of EPDM-g-MAH was 10 phr, the EPDM/ACM blend possessed optimum comprehensive physical properties.

Key words: EPDM; ACM; compatibilizer; compatibility

电动车冷系统低压橡胶软管

中图分类号:TQ336.3 文献标志码:D

由浙江峻和橡胶科技有限公司申请的专利(公开号 CN 202992431U, 公开日期 2013-06-12)“电动车冷系统低压橡胶软管”,涉及的电动车冷系统低压橡胶软管的胶管本体经穿模硫化成型,由前管段、弧形过渡段、直管段和内外扩径的后管段组

成,前管段、弧形过渡段和直管段的内孔径为 16 mm,后管段的扩孔内径为 24 mm,前管段的中心轴线与直管段中心线间的倾斜夹角大于 105°而小于 115°。该橡胶软管耐冷却液性能好,耐温范围为 -30~+120℃,且产品耐臭氧、耐老化、管内清洁度高,具有成本低、质量好和管体轻柔的特点。

(本刊编辑部 赵敏)