

原材料·配方

高乙烯含量和低门尼粘度三元乙丙橡胶在密封制品和绝缘材料中的应用

POSTEMA Roger¹, 程宝家^{2*}, ALVAREZ-GRIMA Montse¹, 陈氏杰², 黄耀³

[1. Arlanxeo Innovation, Geleen 6167, The Netherlands; 2. 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司 上海分公司, 上海 200025; 3. 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司, 江苏 常州 213127]

摘要: 研究高乙烯含量和低门尼粘度三元乙丙橡胶(EPDM) Keltan® 2470C(以下简称K2470C)在高硬度汽车密封条和电线电缆护套绝缘层中的应用, 并与其他牌号的EPDM进行对比。结果表明: K2470C的乙烯含量高, 相对分子质量分布较窄, 门尼粘度低, 其高硬度胶料老化前后的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较高, K2470C特别适合在高硬度汽车密封条中应用; 同时, K2470C具有良好的加工性能和电性能, 适合在低压和中压电线电缆护套绝缘层中应用。

关键词: 三元乙丙橡胶; 高乙烯含量; 低门尼粘度; 高硬度汽车密封条; 电线电缆护套绝缘层

中图分类号: TQ333.4

文章编号: 1000-890X(2023)06-0422-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.06.0422

三元乙丙橡胶(EPDM)是由乙烯、丙烯和非共轭二烯烃组成的三元共聚物, 其特点是主链饱和、性能稳定, 对臭氧、氧气、热和辐射有很好的抗耐性, 对水、极性介质以及酸性和碱性化学物质也有很好的抗耐性^[1]。EPDM胶料的挤出工艺性能好, 硫化胶的硬度可以在较宽的范围内调整, 这对于高硬度汽车密封条尤为重要。此外, EPDM特别是高结晶度牌号的产品具有良好的电绝缘性能, 在电线电缆护套中的应用很广泛^[2]。

高硬度胶料常被用来替代某些热塑性塑料和金属材料, 这是因为其在很宽的温度范围内提供良好的隔离性能、降噪性能、密封性能以及很小的压缩永久变形等。通常乙烯质量分数小于55%时, EPDM是无定形的, 具有较佳的低温柔顺性; 乙烯质量分数为56%~65%时, EPDM是半结晶的; 乙烯质量分数超过66%时, EPDM是结晶的, 其性能逐

渐变得更像热塑性塑料, 这为制备更高刚度的弹性制品提供了良好的解决方案。

高乙烯含量和低门尼粘度EPDM通常可以替代聚乙烯和聚氯乙烯应用于电线电缆护套^[3]。电线电缆护套材料要求具有良好的加工工艺性能和电性能。全球电线电缆市场对终端产品有不同的耐电压要求, 原则上电线电缆护套绝缘层采用浅色胶料, 其补强填料通常使用煅烧陶土^[4]。电缆护套一般有多层结构, 各层采用不同的材料, 绝缘层通常采用EPDM胶料, 主要原因是EPDM具有良好的介电性能^[5-8]。

目前, 全球只有几家合成橡胶公司生产的几个牌号的EPDM可用于高硬度汽车密封条和电线电缆护套绝缘层。过去, EPDM采用钒系的齐格勒-纳塔催化剂生产, 而阿朗新科公司在荷兰的Geleen工厂和在中国的常州工厂成功使用先进的

作者简介: POSTEMA Roger, 男, 荷兰人, 阿朗新科荷兰公司高级技术研究员, EPDM产品开发的项目负责人。

*通信联系人(baojia.cheng@arlanxeo.com)

引用本文: POSTEMA Roger, 程宝家, ALVAREZ-GRIMA Montse, 等. 高乙烯含量和低门尼粘度三元乙丙橡胶在密封制品和绝缘材料中的应用[J]. 橡胶工业, 2023, 70(6): 422-426.

Citation: POSTEMA Roger, CHENG Baojia, ALVAREZ-GRIMA Montse, et al. Application of EPDM with high ethylene content and low Mooney viscosity in sealing product and insulating material[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(6): 422-426.

Keltan[®] ACE[™] 催化剂来生产EPDM^[9], 产品品牌为Keltan[®]。

牌号为Keltan[®] 2470C的EPDM的特点是低门尼粘度、中等宽度相对分子质量分布和可控长链支化, 本工作对其在高硬度汽车密封条和电线电缆护套绝缘层中的应用进行研究, 并与其他牌号的EPDM进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号为Keltan[®] K2470C, Keltan[®] K2470E和Keltan[®] K2470S(以下分别简称K2470C, K2470E和K2470S), 荷兰阿朗新科公司产品; A, B, C和D, 其他厂家产品。炭黑N550和N774, 美国卡博特公司产品。煅烧高岭土, 牌号Translink 37, 德国巴斯夫公司产品。

1.2 配方

高硬度汽车密封条胶料配方(用量/份): EPDM(变牌号) 100, 炭黑N550 100, 炭黑N774 60, 碳酸钙 40, 活性氧化锌 6, 硬脂酸 2, 聚乙二醇 2, 加工助剂Aflux[®] 42 2, 石蜡油P6000 45, 氧化钙 6.4, 硫黄/促进剂MBTS/促进剂ZBEC/促进剂ZDBP/促进剂CLD 3.25。

电线电缆护套绝缘层胶料配方(用量/份): EPDM(变牌号) 100, 煅烧高岭土 60, 低密度聚乙烯 5, 活性氧化锌 5, 加工助剂Antilux[®] 654 5, 防老剂Vulkanox[®] HS/LG 1.5, 硅烷偶联剂Dynasilan[®] 6598 1, 过氧化物Perkadox[®] BC-40 6.5。

1.3 主要设备和仪器

IM 1.5E型密炼机, 德国HF机器制造有限公司产品; 152 mm×330 mm两辊开炼机, 美国Reliable橡塑机械有限公司产品; 50 t平板硫化机, 美国Rubber City Machinery公司产品; MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Spectrum 100型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 美国珀金埃尔默公司产品; DSC3型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品; PL-GPC220型高温凝胶渗透色谱(GPC)仪, 美国安捷伦公司产品; BDS40型宽频介电谱仪, 德国

Novocontrol公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段常规混炼工艺混炼, 即将生胶、小料和补强填料在密炼机中混炼均匀后, 再在室温条件下在开炼机上添加硫化体系和促进体系, 并混炼均匀。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为180℃×10 min。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度和硫化特性。门尼粘度按照ISO 289-1:2015进行测试, 硫化特性按照ISO 6502-3:2018进行测试。

(2) 物理性能。邵尔A型硬度按照ISO 48-4:2018进行测试, 拉伸性能按照ISO 37:2017进行测试, 撕裂强度按照ISO 34-2:2015进行测试, 压缩永久变形按照ISO 815-1:2019进行测试。

(3) DSC分析。采用DSC仪进行温度扫描(氮气气氛), 从室温以10℃·min⁻¹的速率升温至150℃, 停留2 min以消除热历史, 然后以10℃·min⁻¹的速率降温至-100℃, 停留2 min, 最后以10℃·min⁻¹的速率升温至150℃。

(4) 电性能。采用BDS 40型宽频介电谱仪对2 mm厚的硫化胶试样(放置在直径为20 mm的圆盘板电容器中)施加交变电场, 频率变化范围为0.01~1 000 Hz, 测试试样在23℃和0.01 Hz条件下的体积电阻率[通常在直流电(即0 Hz)下测试, 0.01 Hz下可以模拟测试]和介电损耗因子(tanδ)。

2 结果与讨论

2.1 高硬度汽车密封条胶料

2.1.1 生胶的性能

K2470C, K2470E, K2470S生胶的性能如表1所示。其中, ENB为亚乙基降冰片烯; $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_z$ 分别为数均相对分子质量、重均相对分子质量和Z均相对分子质量; $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为相对分子质量分布指数, 其值越大, 相对分子质量分布越宽。

由表1可以看出: 与K2470E和K2470S相比, K2470C的性能总体相当, 具有高乙烯含量和低门尼粘度的特征, 其乙烯质量分数高达71%; 相对而言, K2470C的第三单体ENB质量分数最大, 熔融峰

表1 K2470C,K2470E和K2470S生胶的性能
Tab.1 Properties of K2470C,K2470E and K2470S raw rubber

项 目	K2470C	K2470E	K2470S
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	23	22	25
FTIR分析结果			
乙烯质量分数/%	71	69	69
第三单体ENB质量分数/%	4.5	4.2	4.2
DSC分析结果			
熔融峰温度/℃	21	11	11
放热焓/(J·g ⁻¹)	53	28	37
GPC分析结果			
$\overline{M}_n$	45	35	40
$\overline{M}_w$	130	165	145
$\overline{M}_z$	410	975	490
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.9	4.7	3.6

温度最高,放热焓最大,相对分子质量分布最窄。

2.1.2 硫化特性和物理性能

高硬度汽车密封条胶料的硫化特性和物理性能如表2所示。

由表2可以看出:K2470C和K2470S胶料的门尼粘度相差不大,K2470E胶料的门尼粘度最低,原因是K2470E的支化度最高;K2470C胶料

表2 高硬度汽车密封条胶料的硫化特性和物理性能
Tab.2 Vulcanization characteristics and physical properties of high hardness automobile sealing strip compounds

项 目	K2470C	K2470E	K2470S
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	75	67	78
门尼焦烧时间 t_{35} (130℃)/min	13	19	16
硫化仪数据(150℃)			
F_1 /(dN·m)	2.2	2.0	2.2
F_{max} /(dN·m)	21	14	16
t_2 /min	0.7	0.8	0.7
t_{90} /min	2.5	1.6	1.5
硫化胶性能(150℃× t_{90})			
邵尔A型硬度/度	89	79	80
100%定伸应力/MPa	7.0	4.3	4.7
拉伸强度/MPa	11	6	8
拉断伸长率/%	218	182	206
撕裂强度(德尔夫特撕裂)/N	42	30	31
压缩永久变形/%			
23℃×72h	48	40	37
70℃×24h	18	26	24
100℃×24h	31	58	57
168h×100℃热空气老化			
邵尔A型硬度/度	89	83	84
100%定伸应力/MPa	8.7	6.8	7.2
拉伸强度/MPa	12	10	11
拉断伸长率/%	167	175	173
撕裂强度(德尔夫特撕裂)/N	39	30	33

的 F_{max} 最大,表明其交联密度最大,原因是相比K2470E和K2470S,K2470C的相对分子质量分布更窄;K2470C硫化胶老化前后的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最高,表明K2470C更适合用于高硬度胶料中。

2.2 电线电缆护套绝缘层胶料

2.2.1 生胶的性能

K2470C,A,B,C和D生胶的性能如表3所示。

表3 K2470C,A,B,C和D生胶的性能
Tab.3 Properties of K2470C,A,B,C and D raw rubber

项 目	K2470C	A	B	C	D
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	23	20	21	16	22
FTIR分析结果					
乙烯质量分数/%	71	72	73	71	75
第三单体ENB质量分数/%	4.5	0.9	0.7	≤0.3	0
DSC分析结果					
熔融峰温度/℃	21	34	35	20	28
放热焓/(J·g ⁻¹)	53	58	53	54	63
GPC分析结果					
$\overline{M}_n$	45	38	37	33	11
$\overline{M}_w$	130	125	115	85	360
$\overline{M}_z$	410	310	250	170	2 600
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.9	3.3	3.1	2.6	32.7

从表3可以看出:K2470C与A,B,C和D的乙烯含量都较高;除了D外,其他几种EPDM的相对分子质量分布近似,D的相对分子质量分布相当宽。

2.2.2 硫化特性和物理性能

电线电缆护套绝缘层胶料的硫化特性和物理性能如表4所示。

从表4可以看出:K2470C与A,B,C和D胶料的门尼粘度都很低,这是电线电缆绝缘胶料快速挤出工艺所需要的;在过氧化物用量相同的条件下,K2470C与A,B,C和D胶料的硫化速度都比较相近;K2470C与A,B,C和D硫化胶的硬度和拉伸强度都较高,这与几个牌号的EPDM乙烯含量都较高相吻合;D硫化胶的拉断伸长率最低,这主要是由D极宽的相对分子质量分布造成的。

2.2.3 电性能

材料的体积电阻率与电导率互为倒数,可以用来表征抵抗或传导电流的能力^[10]。体积电阻率既取决于频率,又取决于温度^[11-13]。介电损耗是材料在交变电场中电能损耗的量度,可以通过特定

表4 电线电缆护套绝缘层胶料的硫化特性和物理性能

Tab.4 Vulcanization characteristics and physical properties of insulating layer compounds of electric wire and and cable sheath

项 目	K2470C	A	B	C	D
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	42	35	35	25	28
门尼焦烧时间 t_{35} (130 °C) /min	25	29	35	36	34
硫化仪数据 (150 °C)					
F_L / (dN · m)	0. 7	0. 7	0. 8	0. 5	0. 6
F_{max} / (dN · m)	12	12	14	11	12
t_2 /min	0. 8	0. 7	0. 6	0. 7	0. 7
t_{90} /min	4. 1	3. 7	3. 7	3. 8	3. 4
硫化胶性能 (150 °C × t_{90})					
邵尔A型硬度/度	85	82	82	76	81
100%定伸应力/MPa	5. 2	4. 0	3. 9	3. 4	4. 1
拉伸强度/MPa	14. 6	14. 3	13. 4	12. 6	12. 8
拉伸伸长率/%	501	480	399	447	245
压缩永久变形 (100 °C × 24 h) /%	11	23	12	24	18

的电容器/电阻系统来测量,用 $\tan\delta$ 表征, $\tan\delta$ 也取决于频率和温度,一定频率和温度下 $\tan\delta$ 越小,材料的电性能越好。

23 °C和0. 01 Hz条件下电线电缆护套绝缘层硫化胶的电性能如表5所示。

表5 电线电缆护套绝缘层硫化胶的电性能

Tab.5 Electrical properties of insulating layer vulcanizates of electric wire and and cable sheath

项 目	K2470C	A	B	C	D
体积电阻率×10 ⁻¹⁵ / (Ω · cm)					
	5. 0	4. 0	4. 0	3. 0	3. 5
$\tan\delta$	0. 013	0. 013	0. 014	0. 019	0. 015

从表5可以看出:K2470C硫化胶的体积电阻率最大,为 $5. 0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,符合中国市场对中压和低压电线电缆护套绝缘层的要求;K2470C与A,B,C和D硫化胶的 $\tan\delta$ 都较小,电性能均较好^[14-17]。

3 结论

新牌号K2470C是阿朗新科公司在中国常州的工厂生产的,采用了Keltan® ACE™催化剂技术,在所有Keltan®牌号的EPDM中K2470C的乙烯含量最高,特别适合在高硬度汽车密封条中应用;同时,K2470C具有良好的加工性能和电性能,适合在低压和中压电线电缆护套绝缘层中应用。

致谢:感谢阿朗新科公司在中国常州的橡胶技术中心(亚洲)实验室和在德国勒沃库森的橡胶技术中心(欧洲)实验室完成了所有高硬度汽车密封处

胶料和电线电缆护套绝缘层胶料的制备及硫化特性和物理性能测试;感谢德国汉诺威DIK分析团队完成了所有电线电缆护套绝缘层硫化胶的电性能测试;感谢所有评估K2470C的中国客户提供的有价值的反馈,以有助于这一新牌号产品的验证和商业化。

参考文献:

[1] 程宝家,杜爱华,MARTIN van D,等. 阿朗新科橡胶手册[M]. 北京:化学工业出版社,2021.

[2] BROWN M. Compounding of ethylene-propylene polymers for electrical applications[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1994, 10(1): 16-22.

[3] WELKER M F. Insulation compounds based on blends of EPM and EPDM for wire and cable[J]. Rubber World, 2010, 242(2): 18-27.

[4] CANAUD C, SENS M A, VISCONTE L, et al. EPDM formulations for electric wires and cables[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2001, 54: 56-60.

[5] SUBUDHI M. Literature review of environmental qualification of safety-related electric cables: Summary of past work[J]. Journal of the Atmospheric Sciences, 1996, 1(4). DOI: 10. 2172/226028.

[6] 高飞. 新能源汽车电池包的三元乙丙橡胶密封圈研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(5): 364-368.

GAO F. Study on EPDM sealing ring for battery pack of new energy vehicle[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(5): 364-368.

[7] 周庆功,潘三坤,韦邦风,等. 环氧化天然橡胶/三元乙丙橡胶混合交联网络并用胶的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(4): 263-266.

ZHOU Q G, PAN S K, WEI B F, et al. Preparation and properties of ENR/EPDM blend with hybrid cross-linking network[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(4): 263-266.

[8] 宋立夫,王臣臣,白楠,等. 加工工艺对POE/EPDM共混物的结晶行

- 为和性能的影响研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(6): 6–11.
- SONG L F, WANG C C, BAI N, et al. Effects of processing technology on crystallization behavior and properties of POE/EPDM blends[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(6): 6–11.
- [9] GERARD van D, MARTIN van D, MAXENCE V, et al. On the development of titanium kappa (κ) –amidinate complexes, commercialized as Keltan ACE (TM) technology, enabling the production of an unprecedented large variety of EPDM polymer structures[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(18): 2877–2891.
- [10] MOONEN J T, PUTTEN D van der, BROM H B, et al. Physical properties of carbon-black/polymer compounds[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 41(3): 969–972.
- [11] 王燕来. 聚乙烯树脂体积电阻率测量不确定度的评定[J]. 当代化工, 2019, 48(7): 1633–1636.
- WANG Y L. Evaluation of uncertainty in measurement of volume resistivity of polyethylene resin[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(7): 1633–1636.
- [12] 段宗友. 导线体积电阻率测定的影响因素[J]. 电线电缆, 2000(4): 28–29.
- DUAN Z Y. On the factors affecting the measurement of conductor volume resistivity[J]. *Electric Wire & Cable*, 2000(4): 28–29.
- [13] 银锐明, 王刘功, 杨华荣, 等. 树脂基体对导电胶体积电阻率的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(2): 526–531.
- YIN R M, WANG L G, YANG H R, et al. Effect of resin matrix on volume resistivity of conductive adhesive[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(2): 526–531.
- [14] 崔小明. 国内外乙丙橡胶的市场分析[J]. 橡胶科技, 2020, 18(5): 254–261.
- CUI X M. Market analysis of ethylene-propylene rubber at home and abroad[J]. *Rubber Science and Technology*, 2020, 18(5): 254–261.
- [15] 崔小明. 国内外乙丙橡胶的供需现状及发展前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2020, 36(1): 16–23.
- CUI X M. Supply and demand status of ethylene-propylene rubber at home and abroad and its development prospect[J]. *Techno-Economics in Petrochemicals*, 2020, 36(1): 16–23.
- [16] 吴鹏, 叶凡超, 李祎, 等. $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 与三元乙丙橡胶的相容性及相互作用机理研究[J]. 电工技术学报, 2022, 37(13): 3393–3403.
- WU P, YE F C, LI Y, et al. Compatibility and interaction mechanism between $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ and EPDM[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(13): 3393–3403.
- [17] MAIA J V da, PEREIRA F P, DUTRA J C N, et al. Influence of gas and treatment time on the surface modification of EPDM rubber treated at afterglow microwave plasmas[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285(15): 918–926.

收稿日期: 2023-01-22

Application of EPDM with High Ethylene Content and Low Mooney Viscosity in Sealing Products and Insulating Materials

POSTEMA Roger¹, CHENG Baojia², ALVAREZ-GRIMA Montse¹, CHEN Minjie², HUANG Yao³

[1. Arlanxeo Innovation, Geleen 6167, The Netherlands; 2. Shanghai Branch, Arlanxeo High Performance Elastomer (Changzhou) Co., Ltd, Shanghai 200025, China; 3. Arlanxeo High Performance Elastomer (Changzhou) Co., Ltd, Changzhou 213127, China]

Abstract: The application of ethylene propylene diene rubber (EPDM) Keltan[®] 2470C (hereinafter referred to as K2470C) with high ethylene content and low Mooney viscosity in high hardness automobile sealing strip and insulating layer of electric wire and cable sheath was studied, and compared with other grade EPDM. The results showed that K2470C had high ethylene content and narrow molecular weight distribution, and its Mooney viscosity was low. K2470C high hardness compound had high Shore A hardness, high tensile stress at 100% elongation, high tensile strength and tear strength before and after aging, so K2470C was particularly suitable for the application in high hardness automobile sealing strip. At the same time, K2470C had good processability and electrical insulation properties, therefore it was also suitable for the application in insulating layer of low voltage and medium voltage electric wire and cable sheath.

Key words: EPDM; high ethylene content; low Mooney viscosity; high hardness automobile sealing strip; insulating layer of electric wire and cable sheath