

原材料·配方

三元乙丙橡胶J-4090和6950C的结构与性能研究

靳紫昊, 邹 华*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究2种应用于汽车海绵密封条的牌号为J-4090和6950C的三元乙丙橡胶(EPDM)的微观结构及其复合材料(包括密实胶和发泡胶)的性能。结果表明:与EPDM 6950C相比,EPDM J-4090的乙烯基质量分数较大,第三单体(亚乙基降冰片烯)质量分数较小,相对分子质量分布较宽;与EPDM 6950C密实胶相比,EPDM J-4090密实胶的硫化速率和交联密度较小,抵抗变形的能力较差,硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090密实胶的物理性能达到EPDM 6950C密实胶一致的水平。与EPDM 6950C发泡胶相比,硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090发泡胶的挤出胀大比略大,发泡特性和物理性能相近。

关键词:三元乙丙橡胶;海绵密封条;密实胶;发泡胶;微观结构;物理性能;发泡特性;挤出胀大比

中图分类号:TQ333.4;TQ336.4⁺²

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)04-0272-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.04.0272



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯和丙烯的共聚物中引入少量非共轭二烯烃作为交联点的通用橡胶。由于其密度低、可大量填充填料和增塑剂以降低成本,且具有优异的电绝缘、耐臭氧和耐热空气老化等性能,因此EPDM是发展很快的合成橡胶,可广泛应用于汽车、电力和建筑等行业^[1-3]。

在EPDM产品中,牌号为J-4090的国产和牌号为6950C的进口EPDM均为中等乙烯基含量、高第三单体含量的产品,主要应用于汽车门窗海绵密封条的制造。由于2种牌号的EPDM的化学组成和微观结构相似,因此理论上只需适当调整配方和加工工艺,即可使2种牌号的EPDM的应用性能基本一致^[4]。

本工作从材料的微观结构与宏观性能相关性出发,研究应用于汽车门窗海绵密封条的EPDM J-4090和6950C的微观结构,制备了EPDM复合材料(包括密实胶和发泡胶),并对其性能进行研究,以期对国产EPDM更广泛的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号J-4090,中国石油吉林石化分公司产品;牌号6950C,进口产品。促进剂MBTS-75,促进剂ZBEC-70、促进剂ZDBP-50、促进剂DPG-80、硫黄S-80和发泡剂OBSH-75,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

AVANCE III型400 MHz核磁共振波谱(NMR)仪,德国Bruker公司产品;Agilent 1260 Infinity型凝胶渗透色谱(GPC)仪,安捷伦科技(中国)有限公司产品;RM-200C型密炼机和ER-30型挤出机,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;X(S)K-160型冷辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;M-3000AU型无转子硫化仪和AI-7000-SU1型伺服控制拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;25 t平板硫化机,

作者简介:靳紫昊(1996—),男,湖北武汉人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事三元乙丙橡胶的制备与性能研究。

***通信联系人**(zouhua@mail.buct.edu.cn)

E-mail:1220825820@qq.com

引用本文:靳紫昊,邹华.三元乙丙橡胶J-4090和6950C的结构与性能研究[J].橡胶工业,2023,70(4):272-277.

Citation:JIN Zihao,ZOU Hua.Study on structures and properties of EPDM J-4090 and 6950C[J].China Rubber Industry,2023,70(4):272-

湖州东方机械有限公司产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.3 配方

(1) EPDM密实胶配方(用量/份):EPDM(变牌号) 100,炭黑N550 70,炭黑N774 40,石蜡油 70,氧化锌 5,硬脂酸 1,防焦剂CTP 0.5,硫黄S-80 1.25,硫化剂TP-50 3.5,促进剂MBTS-75 1.4,促进剂ZBEC-70 0.7。

(2) EPDM发泡胶配方(用量/份):EPDM(变牌号) 100,炭黑N550 75,碳酸钙 35,石蜡油 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,聚乙二醇 4,氧化钙 4.8,发泡剂OBSh-75 4,硫黄S-80 1.9,促进剂MBTS-75 2.13,促进剂ZBEC-70 2,促进剂ZDBP-50 4,促进剂DPG-80 1.1,促进剂DTDM 0.8。

1.4 试样制备

(1) 胶料混炼:将EPDM加入密炼机中塑炼约2 min,加入氧化锌、硬脂酸和聚乙二醇等小料,之后交替加入炭黑和碳酸钙与石蜡油,混炼均匀后排胶;一段混炼胶冷却至室温后与硫黄、促进剂和发泡剂在开炼机上混炼,混炼均匀后出片,得到混炼胶。

混炼胶停放24 h后硫化,硫化条件为180℃/15 MPa×*t*₉₀。

(2) 发泡胶挤出:设置挤出机一区温度为60℃、二区温度为100℃,机头温度为90℃,螺杆转速为60 r·min⁻¹,待挤出机温度稳定后加入混炼胶进行试验。

1.5 测试分析

1.5.1 NMR分析

采用NMR仪对EPDM进行NMR谱测试,溶剂为氘代氯仿,采用核磁MestReNova软件对谱图进行分析,计算EPDM的乙烯基和第三单体质量分数^[5]。

1.5.2 GPC分析

采用GPC仪对EPDM进行GPC谱测试,溶剂为四氢呋喃,测算得到EPDM的数均相对分子质量和重均相对分子质量。

1.5.3 加工性能

EPDM复合材料的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试;采用橡胶加工分析仪对EPDM复合材料进行应变扫描,试验条件为温度60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~200%。

1.5.4 物理性能

EPDM复合材料的邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试;压缩永久变形按照GB/T 1683—2018进行测试,试验条件为100℃×24 h,压缩率为25%。

1.5.5 SEM分析

采用SEM观察EPDM发泡胶挤出样条切面。

2 结果与讨论

2.1 EPDM的微观结构

EPDM胶料的性能与EPDM的乙烯/丙烯质量分数比、第三单体种类和质量分数以及相对分子质量分布有着密切关系。一般来说,随着EPDM的第三单体质量分数的增大,EPDM胶料的硫化速率增大、压缩永久变形减小;随着EPDM的乙烯质量分数的增大,EPDM胶料的拉伸强度增大,结晶程度提高,耐低温性能下降;随着EPDM的相对分子质量分布变宽,EPDM胶料的混炼加工性能更好,但是EPDM的相对分子质量分布较窄可以增大EPDM胶料的硫化速率并改善注塑性能^[6]。2种EPDM的微观结构参数如表1所示(ENB为亚乙基降冰片烯)。

表1 2种EPDM的微观结构参数		
Tab.1 Microstructure parameters of two kinds of EPDM		
项 目	EPDM J-4090	EPDM 6950C
乙烯基质量分数/%	53.3	47.0
第三单体种类	ENB	ENB
第三单体质量分数/%	7.8	9.2
数均相对分子质量×10 ⁻⁴	10.5	14.0
重均相对分子质量×10 ⁻⁴	44.1	38.6
相对分子质量分布指数	4.2	2.7
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	69	66

由表1可以看出:与EPDM 6950C相比,EPDM J-4090的乙烯基质量分数较大,可以推测出其格林强度较高^[7];2种EPDM的第三单体均为ENB,而EPDM J-4090的ENB质量分数较小,说明其不饱和度较低,双键较少;EPDM J-4090的相对分子质量分布较宽。

2.2 EPDM密实胶的性能

2.2.1 加工性能

2种EPDM混炼胶的硫化曲线如图1所示。

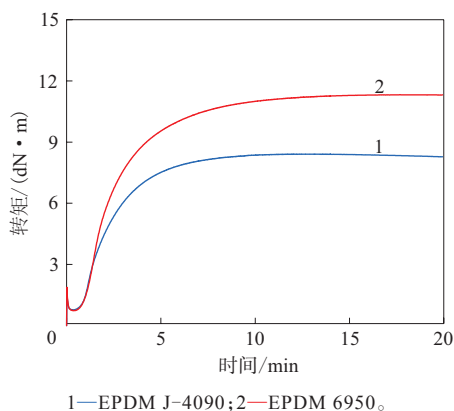


图1 2种EPDM混炼胶的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of two kinds of EPDM compounds

从图1可以看出,EPDM J-4090混炼胶的硫化速率和最大转矩均明显小于EPDM 6950C混炼胶。这是因为一方面EPDM J-4090的第三单体质量分数较小,其混炼胶在硫化过程中的硫化速率以及交联密度均会小于EPDM 6950C混炼胶;另一方面,EPDM的相对分子质量分布也会影响混炼胶的硫化过程,相对分子质量分布宽的EPDM由于低相对分子质量部分所占的质量分数较大,在硫化过程中会产生大量无效交联末端^[8],也会导致其混炼胶的硫化速率以及交联密度较小。

采用橡胶加工分析仪对2种EPDM混炼胶进行应变扫描,混炼胶的储能模量(G')-应变和损耗因子($\tan\delta$)-应变曲线分别如图2和3所示。

从图2和3可以看出,EPDM J-4090混炼胶的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta$ 略小于EPDM 6950C混炼胶。分析认为,EPDM J-4090的相对分子质量分布较宽,混炼加工性能较好,在同样的配方和加工工艺下,其混炼胶中填料的分散较好,填料聚集化程度较低,橡胶分子链在滑移过程中产生的内摩擦力较小,因此EPDM J-4090混炼胶的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta$ 较小^[9-10]。

2.2.2 物理性能

2种EPDM硫化胶的物理性能如表2所示。

由表2可以看出,与EPDM 6950C硫化胶相比,EPDM J-4090硫化胶的拉伸强度接近。这是因为一方面EPDM J-4090的乙烯基质量分数较大,其硫化胶的拉伸强度应较大;另一方面EPDM J-4090的第三单体质量分数较小且相对分子质量分布较宽,其硫化胶的交联密度较小,拉伸强度应较小,故在综合作用下,EPDM J-4090硫化胶与

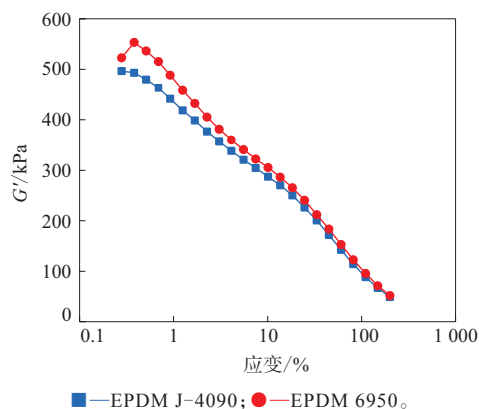
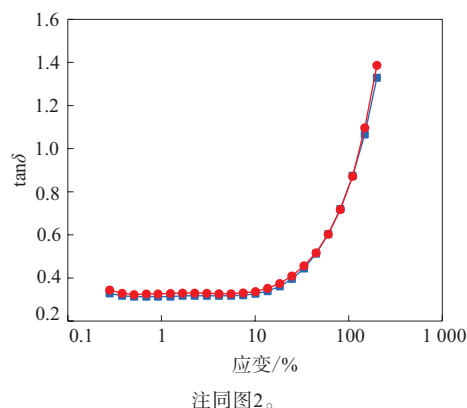
图2 2种EPDM混炼胶的 G' -应变曲线Fig. 2 G' -strain curves of two kinds of EPDM compounds图3 2种EPDM混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线Fig. 3 $\tan\delta$ -strain curves of two kinds of EPDM compounds

表2 2种EPDM硫化胶的物理性能

Tab. 2 Physical properties of two kinds of EPDM vulcanizates

项 目	EPDM J-4090	EPDM 6950C
邵尔A型硬度/度	58	60
100%定伸应力/MPa	2.4	2.9
300%定伸应力/MPa	8.4	9.2
拉伸强度/MPa	12.8	12.9
拉伸伸长率/%	480	428
压缩永久变形/%	35	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	32
100℃×168h热空气老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+6	+6
拉伸强度变化率/%	+5	-2
拉伸伸长率变化率/%	-35	-41
撕裂强度变化率/%	-12	-23

EPDM 6950C硫化胶的拉伸强度相差不大。

EPDM J-4090硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力较小,压缩永久变形较大。分析原因为EPDM J-4090硫化胶的交联密度较小,其抵抗变形的能

力较差。

EPDM J-4090硫化胶的抗撕裂性能和耐热空气老化性能优于EPDM 6950C硫化胶。分析认为,EPDM J-4090的不饱和度和丙烯基质量分数较小,其分子链上易发生氧化反应的叔碳原子较少^[11],这使得其硫化胶的耐热氧老化性能较好。

综上所述,鉴于EPDM J-4090硫化胶的交联密度较小,抵抗变形的能力较差,可以通过增大配方中硫化剂和促进剂用量来增大EPDM J-4090硫化胶的交联密度从而提高其物理性能。

基于以上分析,本工作分别制备硫化剂和促进剂用量均增大20%和40%的EPDM J-4090硫化胶,其物理性能结果如表3所示。

表3 硫化体系用量增大的EPDM J-4090硫化胶的物理性能
Tab.3 Physical properties of EPDM J-4090 vulcanizates with increases of vulcanization system amounts

项 目	硫化体系用量增幅/%	
	20	40
邵尔A型硬度/度	59	61
100%定伸应力/MPa	3.2	3.6
300%定伸应力/MPa	9.5	12.3
拉伸强度/MPa	13.2	13.8
拉断伸长率/%	416	344
压缩永久变形/%	30	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	31

从表2和3可以看出:硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090硫化胶的各项物理性能与EPDM 6950C硫化胶接近;硫化体系用量增大40%的EPDM J-4090硫化胶的定伸应力和拉伸强度大于EPDM 6950C硫化胶。这是由于硫化体系用量增大,提高了EPDM 6950C硫化胶的交联密度,弥补了其第三单体质量分数较小的缺点,使得其抵抗变形能力提高。另外,从操作安全性和成本角度考虑,EPDM 6950C胶料易产生焦烧现象;经济效益较差。

整体而言,硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090硫化胶的物理性能较佳,达到与EPDM 6950C硫化胶一致的水平。

2.3 EPDM发泡胶的性能

2.3.1 挤出特性

汽车海绵密封条一般通过挤出成型,由于混炼胶具有粘弹性,挤出密封条易出现表面粗糙、形状不规则、挤出胀大等现象^[12]。本工作研究了

EPDM发泡胶的挤出特性。

以EPDM发泡胶配方为基准,分别以EPDM J-4090和EPDM 6950C为主体材料以及以EPDM J-4090为主体材料并将硫化体系用量增大20%(分别记为A1,A2,A3配方)制备了EPDM发泡胶,对发泡胶进行挤出试验(挤出机口模的直径为4 mm),3个配方的EPDM发泡胶的挤出胀大比如表4所示。

表4 3个配方的EPDM发泡胶的挤出胀大比
Tab.4 Extrusion swell ratios of EPDM foamed compounds with three formulas

项 目	配方		
	A1	A2	A3
挤出样条直径/mm	4.82	4.56	4.76
挤出胀大比	1.21	1.14	1.19

由表4可以看出,A1配方的发泡胶的挤出胀大比最大。原因为复合材料在挤出过程中的临界切变应力取决于聚合物的相对分子质量及其分布。一般来说,随着聚合物的相对分子质量的增大及其分布的变宽,复合材料的临界切变应力减小^[13]。当临界切变应力较小时,复合材料在挤出过程中极易产生不稳定流动,导致挤出物的表面扭曲变形,因此相对分子质量分布较宽的EPDM J-4090发泡胶的挤出胀大比较大。

2.3.2 发泡特性

发泡剂的分解和橡胶的交联同时发生于发泡胶的硫化发泡过程中,这2种反应的匹配性是影响发泡胶的微观结构和性能的关键^[14]。

将3个配方的EPDM发泡胶的挤出样条进行硫化发泡,挤出样条切面的SEM照片如图4所示。

3个配方的EPDM发泡胶的挤出样条的发泡倍率(R)计算式为:

$$R=\rho_0/\rho_1$$

式中, ρ_0 为硫化发泡前样条的密度, ρ_1 为发泡后样条的密度。

3个配方的EPDM发泡胶的挤出样条的密度和发泡倍率如表5所示。

从图4和表5可以看出,A1—A3配方发泡胶的泡孔均为闭孔结构,且泡孔直径和发泡倍率接近。这说明3个配方的EPDM发泡胶在发泡过程中发泡剂的分解速度与橡胶的硫化速率较为匹配,

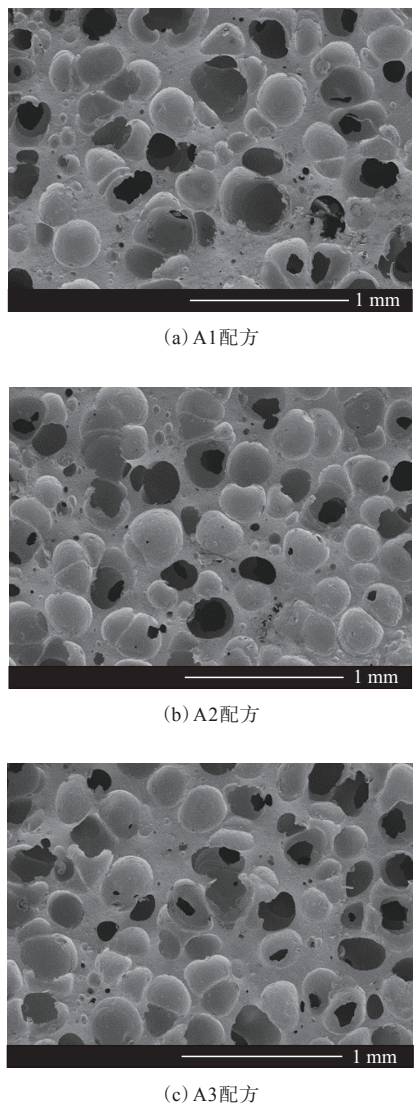


图4 3个配方的EPDM发泡胶的挤出样条切面的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of extruded strip sections of EPDM foamed compounds with three formulas

表5 3个配方的EPDM发泡胶的挤出样条的密度和发泡倍率

Tab. 5 Densities and expansion ratios of extruded strip of EPDM foamed compounds with three formulas

项 目	配方		
	A1	A2	A3
$\rho_0/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.119	1.133	1.127
$\rho_1/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.601	0.612	0.609
R	1.86	1.85	1.85

即当发泡胶具备一定的交联程度时,发泡剂大量分解产生气体,此时橡胶基体可以对气体起到一定的束缚作用,因此生成的泡孔为闭孔结构^[15]。

2.3.3 物理性能

采用模压发泡法将3个配方的EPDM混炼胶制成EPDM硫化发泡胶片,对其进行物理性能测试,结果如表6所示。

表6 3个配方的EPDM发泡胶的物理性能

Tab. 6 Physical properties of EPDM foamed vulcanizates with three formulas

项 目	配方		
	A1	A2	A3
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.817	0.851	0.848
邵尔A型硬度/度	47	48	49
100%定伸应力/MPa	1.4	1.6	1.5
300%定伸应力/MPa	5.1	5.4	5.3
拉伸强度/MPa	6.0	6.3	6.4
拉伸伸长率/%	371	361	355

由表6可以看出:A1配方的EPDM发泡胶的密度、邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度最小,因为A1配方的EPDM发泡胶的交联密度最小;A2和A3配方的EPDM发泡胶的物理性能基本一致。

综合得出,与A2配方的EPDM 6950C发泡胶相比,硫化体系用量增大20%的A3配方的EPDM J-4090发泡胶的挤出胀大比略大,发泡特性和物理性能相差不大。

3 结论

(1)与EPDM 6950C相比,EPDM J-4090的乙烯基质量分数较大,不饱和度较低,相对分子质量分布较宽。

(2)与EPDM 6950C密实胶相比,EPDM J-4090密实胶的加工性能较好,硫化速率和 $F_{\max}$ 较小;交联密度较小,抵抗变形的能力较差。硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090密实胶的物理性能可达到与EPDM 6950C密实胶一致的水平。

(4)与EPDM 6950C发泡胶相比,硫化体系用量增大20%的EPDM J-4090发泡胶的挤出胀大比略大,发泡特性和物理性能相近。

参考文献:

[1] NIEN Y H, YEH P H, SHIH Y F, et al. Modification of the structure of EPDM by chemically grafting inorganic species[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73 (2) : 350-357.

[2] GÓMEZ-JIMENEZ S, BECERRA-FERREIRO A M, JAREO-BETANCOURT E, et al. Phenomenological model for the reaction order n in the kinetics of curing an elastomer EPDM[J]. MRS

- Advances, 2019, 4 (59-60) : 1-12.
- [3] 柳延波, 吕占有, 杨宏伟. 聚乙二醇对三元乙丙橡胶密封胶混炼胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15 (2) : 20-23.
- LIU Y B, LYU Z Y, YANG H W. Effect of polyethylene glycol on properties of EPDM compound for sealing applications[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15 (2) : 20-23.
- [4] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 50-51.
- [5] 王秀萍, 王博, 张欣荣. 三元乙丙橡胶的¹H-NMR定量分析[J]. 化工科技, 2013, 21 (6) : 45-47, 51.
- WANG X P, WANG B, ZHANG X R. Quantitative analysis of ethylene-propylene-diene rubber by ¹H-NMR spectrometry[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2013, 21 (6) : 45-47, 51.
- [6] LE HEL C, BOUNOR-LEGARÉ V, LUCAS A, et al. Elasticity recovery of crosslinked EPDM: Influence of the chemistry and nanofillers[J]. Rheologica Acta, 2020 (12) : 1-10.
- [7] SARTORI C M L, HIRANOBE C T, DOS SANTOS R J D, et al. Effect of sulfur donor and co-agent as scorch delay system over third monomer EPDM-ENB content[J]. Journal of Rubber Research, 2021, 24 (3) : 339-346.
- [8] DEWAR J, LANXESS D T. Factors influencing low temperature performance of EPDM compounds[J]. Rubber World, 2005, 232 (2) : 27-38.
- [9] 张伟杰, 邹华, 刘娜. 丁苯橡胶胶料损耗因子的影响因素研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (5) : 330-334.
- ZHANG W J, ZOU H, LIU N. Study on factors affecting loss factor of SBR compound[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (5) : 330-334.
- [10] 张琳, 王玉海, 刘震. 用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料硫化过程中填料的聚集程度[J]. 橡胶科技, 2017, 15 (6) : 13-21.
- ZHANG L, WANG Y H, LIU Z. Study on filler aggregation of rubber compound during curing process by RPA2000 rubber processing analyzer[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15 (6) : 13-21.
- [11] SANTOS A S F, AGNELLI J A M, TREVISAN D W, et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77 (3) : 441-447.
- [12] TREDINNICK D W. EPDMs for automotive sponge products[J]. Rubber World, 2003, 228 (2) : 31-32.
- [13] 刘能盛, 李波平, 余银浩, 等. 分子量及分布与高分子材料性能之间的联系[J]. 广东化工, 2014, 41 (5) : 39, 45.
- LIU N S, LI B P, YU Y H, et al. Relationship between relative molecular mass and its distribution and properties of polymer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41 (5) : 39, 45.
- [14] WANG B Q, PENG Z L, ZHANG Y, et al. Compressive response and energy absorption of foam EPDM[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 105 (6) : 3462-3469.
- [15] 王巧玲, 高光涛. EPDM发泡材料低压缩永久变形的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43 (10) : 33-36.
- WANG Q L, GAO G T. Study on low compression permanent deformation of EPDM foam material[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2017, 43 (10) : 33-36.

收稿日期: 2022-12-06

Study on Structures and Properties of EPDM J-4090 and 6950C

JIN Zihao, ZOU Hua

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The microstructures of two brands of EPDM (J-4090 and 6950C) used in automobile sponge sealing strips and the properties of their composites (including dense compound and foamed compound) were studied. The results showed that, compared with EPDM 6950C, EPDM J-4090 had larger vinyl mass fraction, smaller mass fraction of the third monomer (ethylidene norbornene) and wider molecular weight distribution. Compared with EPDM 6950C dense compound, EPDM J-4090 dense compound had lower vulcanization rate and crosslinking density, and poor resistance to deformation. However, when the amount of the vulcanization system in EPDM J-4090 dense compound increased by 20%, its physical properties could reach the same level as that of EPDM 6950C dense compound. Compared with EPDM 6950C foamed compound, the extrusion swell ratio of the EPDM J-4090 foamed compound with 20% increase in the amount of the vulcanization system was slightly larger, and the foaming characteristics and physical properties were similar.

Key words: EPDM; sponge sealing strip; dense compound; foamed compound; microstructure; physical property; foaming characteristic; extrusion swell ratio