

IIR/EPDM并用胶性能的研究

周志峰,李花婷,马维德,张新军

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:对IIR/EPDM并用胶性能进行试验研究。结果表明,在EPDM用量不超过30份时,随着EPDM用量的增大,IIR/EPDM并用胶的加工性能、焦烧时间和硫化速度变化不大;与IIR硫化胶相比,IIR/EPDM并用胶的交联密度减小,拉伸强度和拉断伸长率增大,撕裂强度略有提高,长期耐热老化性能相当,−10~+25℃时的损耗因子小于IIR硫化胶,25~200℃时的损耗因子大于IIR硫化胶。

关键词:IIR;EPDM;并用胶;交联密度;耐热老化性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.4;TQ333.6

文献标识码:B

文章编号:1006-8171(2006)08-0477-05

IIR是以异丁烯和异戊二烯为单体,采用离子型聚合法制成的线型无凝胶共聚物。IIR因气密性和耐热老化性好而广泛用于内胎和胶囊。为降低胶料成本,IIR常与与其相容性和共硫化性好的EPDM并用,但为保证胶料的物理性能和气密性能,EPDM的用量一般不超过30份^[1,2]。本工作对IIR/EPDM并用胶的性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

IIR,牌号1751,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;EPDM,牌号3640.00,乙烯质量分数为0.55,亚乙基降冰片烯质量分数为0.018,美国杜邦公司产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

1#配方(IIR胶料配方):IIR 100,炭黑N330 50,蓖麻油 5,氧化锌 5,硬脂酸 1,CR 5,树脂1045 10。

2#~6#配方(并用胶配方):除生胶IIR/EPDM并用比分别为95/5,90/10,85/15,80/20和70/30外,其余同1#配方。

1.3 试样制备

采用两段混炼工艺混炼胶料。一段混炼在

1.57 L本伯里密炼机(转子转速为100 r·min⁻¹)中进行,混炼工艺为:在初始温度为(100±3)℃的条件下加入IIR和CR塑炼1 min,然后加入氧化锌、硬脂酸和炭黑混炼3 min,再加入蓖麻油混炼3 min,其后将胶料(温度为160~175℃)排至XK-160A型开炼机上薄通3次,出片(厚度为10 mm)。二段混炼在XK-160A型开炼机[辊温为(50±5)℃]上进行,混炼工艺为:在辊距为1.5 mm的条件下将一段混炼胶包慢辊混炼1 min,其后加入树脂,待树脂分散后多次割刀,然后下片;将辊距调至0.8 mm再加入混炼胶,先打卷(左右两端交替压入),再纵向薄通6次,最后下片(厚度为2.2 mm)。混炼胶停放24 h后在开炼机上返炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为180℃×t₉₀。

1.4 性能测试

(1)门尼粘度和门尼松弛:采用M200E型门尼粘度计(北京友深电子仪器有限公司产品)测试。测试条件为:温度 125℃,松弛时间 120 s。

(2)硫化特性:采用P3555B型硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测试。测试条件为:温度 180℃,频率 1.7 Hz,振幅 1°。

(3)溶胀指数(X):采用快速溶胀法测定。测试方法为:将厚度为0.50~0.70 mm、质量(m_a)为50~80 mg的试样在25℃下置于庚烷中浸泡120 h,称取溶胀后试样质量(m_b), $X=m_b/m_a$ 。

(4)动态力学性能:采用DTMA IV型粘弹谱

作者简介:周志峰(1980-),男,山东胶州人,北京橡胶工业研究设计院在读硕士研究生,从事新胶种的开发和应用研究。

仪(美国 Rheometric ScientificTM公司产品)测试。

测试条件为:频率 10 Hz,升温速率 2 °C·min⁻¹,温度范围 -70~+200 °C。

其余性能按相应国家或行业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能和硫化特性

混炼胶的加工性能和硫化特性见表 1。表中, t_{70}' , t_{80}' 和 t_{90}' 分别为负载应变下应力衰减

70%, 80% 和 90% 的时间, k 为截距。

(1) 加工性能

从表 1 可以看出,随着 EPDM 用量的增大,混炼胶的门尼粘度变化不大;除 t_{90}' 有一定波动外,其余门尼松弛数据变化也不大,即混炼胶的加工性能基本不变。

(2) 硫化特性

从表 1 还可以看出,随着 EPDM 用量的增大,混炼胶的 M_L 和 M_H 总体呈下降趋势,焦烧时

表 1 混炼胶加工性能和硫化特性测试结果

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方	6# 配方
门尼粘度 [ML(1+4)125 °C]	57	59	58	58	59	57
门尼松弛数据 (125 °C)						
t_{70}'/s	4	4	3	3	4	4
t_{80}'/s	5	5	4	4	4	5
t_{90}'/s	11	8	9	12	12	15
k	50	51	50	51	49	50
门尼焦烧数据 (150 °C)						
t_5/min	12	11	11	12	12	12
$\Delta t_{30}/\text{min}$	18	17	18	18	21	21
硫化仪数据 (180 °C)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.16	12.06	11.36	12.03	11.08	11.08
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	23.65	22.57	21.45	22.78	19.64	20.08
t_{sl}/min	1.53	1.31	1.51	1.38	2.20	1.44
t_{10}/min	3.32	3.12	3.54	3.26	4.01	3.43
t_{50}/min	10.10	9.39	10.43	10.15	10.08	10.17
t_{90}/min	25.31	23.29	26.12	24.34	24.52	23.42

间和硫化速度变化不大。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表 2。从表 2 可以看出,老化前,与 IIR 硫化胶相比,IIR/EPDM 并用胶的硬度变化不大,拉伸强度和拉断伸长率增大,撕裂强度略有提高;随着 EPDM 用量的增大,IIR/EPDM 并用胶的硬度基本不变,拉伸强度总体增大,拉断伸长率略有波动,撕裂强度变化不大。随着老化时间的延长,与 IIR 硫化胶相比,IIR/EPDM 并用胶的硬度变化相当,拉伸强度下降率、拉断伸长率下降率和撕裂强度下降率总体较大,这说明并用胶的耐热老化性能较差;老化 24 h 前硫化胶的性能变化均较剧烈,老化 24 h 后硫化胶的性能变化均减缓。

进一步分析拉伸强度和拉断伸长率变化规律(如图 1 和 2 所示)得出,随着 EPDM 用量的增

大,老化前硫化胶的拉伸强度变化较大(数据较分散),而拉断伸长率变化不大(数据较集中);随着老化时间的延长,各硫化胶的拉伸强度差异减小,而拉断伸长率差异增大。这是由于老化后 IIR 分子降解而 EPDM 分子再交联,且 IIR 分子的降解速率与 EPDM 分子的交联速率不同而致使交联链网络分布变化造成的^[3]。

2.3 交联密度

交联聚合物在有机溶剂中的溶胀程度与交联密度密切相关,即溶胀程度随着交联密度的增大而减小,因此聚合物的交联密度可用溶胀指数表征^[4]。

老化前后硫化胶溶胀指数的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,与 IIR 硫化胶相比,老化前后 IIR/EPDM 并用胶的交联密度均较小。随着老化时间的延长,硫化胶的交联密度均逐渐增大,且 IIR/EPDM 并用胶的交联密度变化率大于 IIR

表2 硫化胶性能测试结果

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方	6# 配方
硫化胶性能($180^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$)						
邵尔 A 型硬度/度	68	67	67	67	67	67
300%定伸应力/MPa	6.7	6.7	6.8	7.3	6.6	7.0
500%定伸应力/MPa	12.4	12.2	12.5	13.4	11.8	13.2
拉伸强度/MPa	14.4	14.6	15.6	16.0	15.3	16.7
拉断伸长率/%	613	648	654	631	670	645
拉断永久变形/%	16	16	16	13	18	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	43	43	44	43	45
$180^{\circ}\text{C} \times 12\text{ h}$ 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	87	86	85	85	86	84
100%定伸应力/MPa	4.3	4.3	4.7	4.9	4.2	4.7
300%定伸应力/MPa	10.2	9.8	12.3	—	10.5	—
拉伸强度/MPa	11.0	10.2	12.3	12.7	11.6	12.3
拉断伸长率/%	345	303	312	294	307	281
拉断永久变形/%	20	19	14	13	14	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	43	43	45	43	41
$180^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	89	88	89	88	88	88
100%定伸应力/MPa	3.8	4.0	3.8	4.9	4.3	4.5
拉伸强度/MPa	5.6	5.5	5.5	6.9	5.1	6.3
拉断伸长率/%	242	208	210	190	158	190
拉断永久变形/%	16	16	15	—	12	11
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	33	33	34	35	36
$180^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$ 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	87	89	88	88	89	88
100%定伸应力/MPa	3.1	3.5	3.3	3.9	3.5	4.6
拉伸强度/MPa	3.8	4.4	3.8	4.4	3.8	4.7
拉断伸长率/%	193	182	158	145	164	115
拉断永久变形/%	16	15	13	12	12	11
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	28	26	28	27	29

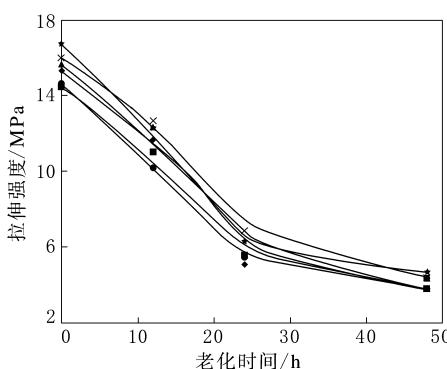


图1 老化前后硫化胶的拉伸强度

配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#;

×—4#; ◆—5#; ★—6#。

硫化胶,这也说明并用胶的耐热老化性能较差;各硫化胶交联密度的差异逐渐减小。在老化24 h前,硫化胶的交联密度增长较快;在老化24 h后,交联密度增长减缓,直至平稳。原因是老化24 h

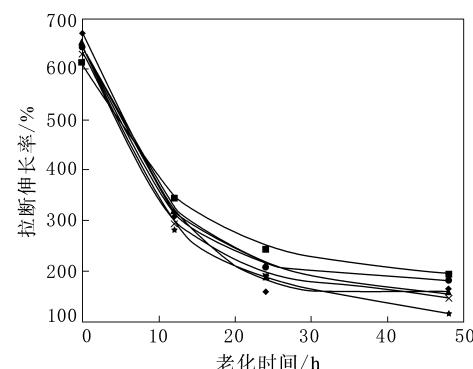


图2 老化前后硫化胶的拉断伸长率

注同图1。

前交联反应仍起主导作用;老化24 h后IIR分子的降解速率和EPDM的交联速率基本持平,硫化胶的交联密度变化趋缓。

2.4 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如图4和5所示,图

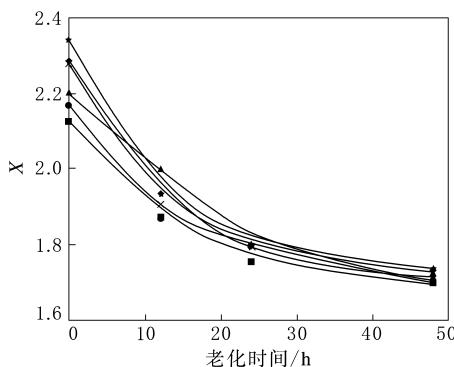


图3 老化前后硫化胶的溶胀指数

注同图1。

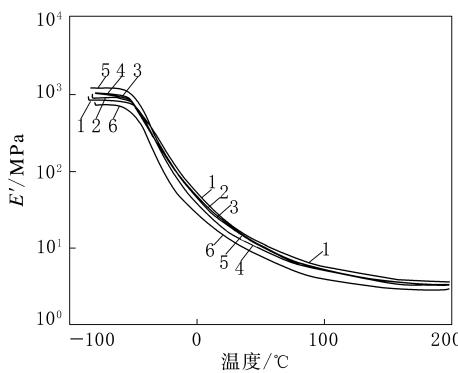


图4 硫化胶储能模量与温度的关系曲线

配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;
4—4#;5—5#;6—6#。

中 E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。从图 4 可以看出, 当温度超过 -50°C 时, 硫化胶的储能模量均减小; 当温度超过 -25°C 时, IIR/EPDM 并用胶的储能模量小于 IIR 硫化胶; 当温度为 150°C 左右时, 硫化胶的储能模量步入平坦区。

从图 5 可以看出, IIR/EPDM 并用胶均只有一个损耗峰, 且峰值与 IIR 硫化胶不同, 这是 IIR 与 EPDM 相容性良好的表现; 随着 EPDM 用量的增大, 硫化胶的损耗峰均向低温方向偏移; 在 $-10 \sim +25^{\circ}\text{C}$ 时并用胶的损耗因子小于 IIR 硫化胶, 在 $25 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 时并用胶的损耗因子大于 IIR 硫化胶。

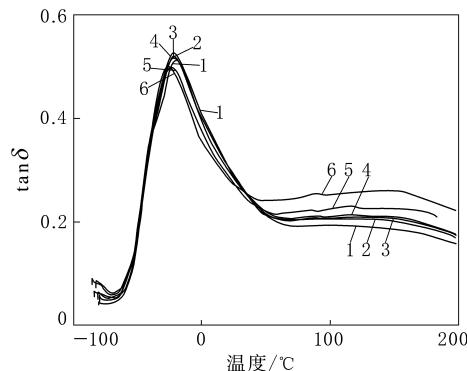


图5 硫化胶损耗因子与温度的关系曲线

注同图4。

硫化胶, 且 EPDM 用量越大, 并用胶的损耗因子越大。

3 结论

在 EPDM 用量不超过 30 份的条件下:

- (1) 随着 EPDM 用量的增大, IIR/EPDM 并用胶的加工性能、焦烧时间和硫化速度变化不大;
- (2) 与 IIR 硫化胶相比, IIR/EPDM 并用胶的交联密度减小, 拉伸强度和拉断伸长率增大, 撕裂强度略有提高, 长期耐热老化性能相当;
- (3) 在 $-10 \sim +25^{\circ}\text{C}$ 时 IIR/EPDM 并用胶的损耗因子小于 IIR 硫化胶, 在 $25 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 时并用胶的损耗因子大于 IIR 硫化胶。

参考文献:

- [1] 黄珊,罗权焜. IIR/EPDM 共混物的物理机械性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 92-94.
- [2] Thomas L J, David T F. Blends of butyl and EPDM in inner tube applications[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1991, 23(2): 119.
- [3] 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, 2005.57.
- [4] 李继蓉. 硫化橡胶溶胀指数(SI)测定方法的研究[J]. 橡胶工业, 1988, 35(4): 227-230.

收稿日期:2006-02-17

Study on properties of IIR/EPDM blend

ZHOU Zhi-feng, LI Hua-ting, MA Wei-de, ZHANG Xin-jun

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

Abstract: The properties of IIR/EPDM blend were experimentally investigated. The results

showed that the processibility, scorch time and curing rate changed little as the addition level of EPDM increased up to 30 phr; and when compared to IIR vulcanizate, IIR/EPDM vulcanizate possessed lower cross-link density, higher tensile strength and elongation at break, a little higher tear strength, similar thermal aging property, smaller $\tan\delta$ at $-10\sim+25^{\circ}\text{C}$ and greater $\tan\delta$ at $25\sim200^{\circ}\text{C}$.

Keywords: IIR; EPDM; blend; cross-link density; thermal aging property; dynamic property

全新米其林 Pilot Preceda PP2 运动轮胎试驾体验

中图分类号:F27 文献标识码:D

2006年5月26日,米其林公司在韩国首尔附近的Everland Speedway赛车场举行了全新的Pilot Preceda PP2运动轮胎上市发布会暨试驾体验活动。这是一款为亚洲消费者量身定做的运动型轮胎,专门针对亚洲复杂多变的路面状况和独特的驾驶习惯。Pilot Preceda PP2运动轮胎具备出众的运动操控性和湿地性能,可提供驾驶者难得的舒适与宁静。除此之外,齐全的改装尺寸和轮辋保护功能满足驾驶者对操控性的更高要求。

(1)运动操控性

Pilot Preceda PP2运动轮胎采用新一代运动胎体结构,在减小离心变形的同时将压力均匀分布,可提供更大的弯道抓着力;轮胎外侧胎肩区域宽大的花纹块及其稳定条的设计确保轮胎在高速转向或过弯时即使胎面花纹块蠕动较小,也为驾驶者带来更好的操控稳定感和精准性。

(2)湿地性能

Formula G运动型胎面材料具有高分子间结合力,在干地和湿地条件下,装配Pilot Preceda PP2运动轮胎的汽车在制动和加速方面均表现出色;4条纵向沟槽设计使轮胎具有很好的排水功能,即使行驶在积水较深的路面,也会有很好的湿地表现。而内侧区域众多的细小沟槽能刺破路面的水膜,提高轮胎的湿地抓着力,令驾驶更安全。

(3)宁静与舒适性

Pilot Preceda PP2轮胎胎肩上的变频花纹块能产生3种变化音频的优化组合,可大大降低运动噪声;而柔韧的胎体具有很好的纵向变形能力,能有效吸收振动,保证轮胎的舒适性。

米其林中国品牌经理叶菲在谈到市场前景时指出,Pilot Preceda PP2将成为未来几年米其林提

供给中国消费者运动轮胎中的中坚力量,其对象将不仅是某些追求升级改装人士,而主要是那些希望追求操控感受又不愿舍弃宁静舒适的车主。

(本刊编辑部 吴秀兰供稿)

“十五”期间全国公路达到193.05万km

中图分类号:U412.36 文献标识码:D

交通部发布的2005年公路水路交通行业发展统计公报显示,到2005年年底,全国公路总里程已经达到193.05万km,交通基础设施建设取得瞩目成就,运输安全得到显著提升,较好地完成了“十五”规划主要任务,为“十一五”公路交通发展奠定了坚实基础。

“十五”公路发展呈现以下特征。

(1)公路总量继续增长。截止2005年年底,全国公路总里程达到193.05万km,同比增加5.99万km,比“九五”期末增加25.07万km。

(2)路网结构进一步完善。全国公路总里程中,国道132 674 km,省道233 783 km,县道494 276 km,乡道981 430 km,专用公路88 380 km,分别占公路总里程的6.9%,12.1%,25.6%,50.8%和4.6%。

(3)公路技术等级和路面等级不断提高。到2005年年底,全国等级公路里程达到159.18万km,占公路总里程的82.5%,同比提高1.4%,比“九五”期末提高4.2%。其中二级及二级以上高等级公路里程32.58万km,占公路总里程的16.9%,同比提高0.9%,比“九五”期末提高3.8%。

(4)高速公路建设实现历史性突破。“十五”期间建成高速公路2.47万km,是“七五”“八五”和“九五”建成高速公路总和的1.5倍。2005年,全国新增高速公路通车里程6 717 km。河南、广东、内蒙古、江苏、河北、浙江、山西和甘肃八省区全年新增高速公路里程均超过300 km。

(摘自《中国汽车报》,2006-06-12)