

# 海绵密封条用三元乙丙橡胶性能的研究

李晓强,申迎军,唐 斌

(西北橡胶塑料研究设计院,陕西 咸阳 712023)

**摘要:**研究生产海绵密封条所用不同种类的三元乙丙橡胶(EPDM)的流变性能和抗塌陷性能。结果表明:生胶和混炼胶的门尼粘度越高、低剪切频率下的动态粘度( $\eta^*$ )越高和低剪切频率下的损耗因子( $\tan\delta$ )越小,挤出密封条的抗塌陷性能越好,硫化后的形状保持性能越好;在高剪切频率下,胶料的 $\eta^*$ 越低、 $\tan\delta$ 值越大,其加工流动性越好,越容易实现快速的混炼和挤出。双峰分布的 EPDM 用来生产海绵密封条具有较明显的优势。

**关键词:**三元乙丙橡胶;海绵密封条;流变特性;动态粘度;抗塌陷性能

**中图分类号:**TQ333.4      **文献标志码:**B      **文章编号:**1000-890X(2013)03-0164-05

三元乙丙橡胶(EPDM)广泛用于制造汽车门窗密封条、胶管、电线电缆、防水卷材等产品,其中用于生产海绵密封条的高档EPDM占到25%以上。

海绵密封条生产所用 EPDM 生胶最为关键的技术参数包括门尼粘度、乙烯质量分数、第三单体类型及其质量分数、相对分子质量分布、充油量等。EPDM 的组成及结构参数对海绵密封条最终使用性能和加工性能有着重要影响。用于生产海绵密封条的许多生胶,虽然基本技术参数接近,但由于加工性能和最终海绵物理性能的差别较大,因此其使用效果明显不同。不同牌号的 EPDM 生胶合成时在催化剂技术及合成工艺方面有差异,因此其微观结构与性能总是存在着细微的不同,或是海绵密封条外观不好,或是抗塌陷性能不好。本工作研究生产海绵密封条所用不同种类 EPDM 的流变性能和抗塌陷性能。

## 1 实验

### 1.1 原材料

EPDM 按照牌号分别将生胶标记为 A~E,其中 A 为双峰分布的牌号,D 为茂金属催化聚合产品,其余为 Ziegler-Natta 催化剂催化聚合产品;氧化锌,宝鸡天鑫工业添加剂有限公司产品;

硬脂酸,如皋市双马化工有限公司产品;炭黑 N550,青州市博奥炭黑有限责任公司产品;矽丽粉,牌号 Sillitin N85,德国 Hoffmann Mineral 公司产品;石蜡油,牌号 P-300,北京市艾迪尔助剂厂产品;硫黄,广州金昌盛科技有限公司提供;促进剂 M,TMTD 和 BZ,天津市有机化工一厂产品;分散剂 BLR 和氧化钙,上海易德化工有限公司提供。

### 1.2 试验配方

EPDM(变牌号) 100,炭黑 N550 80,矽丽粉 50,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,分散剂 BLR 2,石蜡油 75,氧化钙 5,硫黄 1.5,促进剂 M 2,促进剂 BZ 1.8,促进剂 TMTD 1。

对应配方编号分别标记为 A-1,B-1,C-1,D-1 和 E-1。EPDM 的主要性能指标如表 1 所示。

### 1.3 胶料制备

胶料在 XK-160 型开炼机上进行混炼。母炼胶制备:将 EPDM 生胶包辊,然后加入少量炭黑,再加入氧化锌、硬脂酸、分散剂等小料,随后交替

表 1 EPDM 的主要性能指标

| 项 目            | A     | B     | C     | D     | E                |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| 门尼粘度           |       |       |       |       |                  |
| [ML(1+4)125 ℃] | 90    | 80    | 65    | 61    | 61 <sup>1)</sup> |
| 乙烯质量分数         | 0.575 | 0.530 | 0.551 | 0.430 | 0.600            |
| 亚乙基降冰片烯        |       |       |       |       |                  |
| (ENB)质量分数      | 0.089 | 0.080 | 0.081 | 0.142 | 0.084            |

注:1)[ML(1+4)150 ℃]。

**作者简介:**李晓强(1976—),男,陕西蓝田人,西北橡胶塑料研究设计院高级工程师,硕士,主要从事橡胶新材料应用、橡胶产品技术开发及生产管理工作。

加入剩余炭黑、矽丽粉和石蜡油,左右割刀直至所有填料混入,薄通 5 遍,最后下片。

混炼胶制备:将母炼胶包辊,然后加入氧化钙和硫化体系,薄通 5 遍,待混炼均匀后下片。

1.4 性能测试

1.4.1 门尼粘度

采用 2010 型门尼粘度仪(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测试,生胶测试条件为 ML(1+4)125 ℃,母炼胶测试条件为 ML(1+4)100 ℃。

1.4.2 流变性能

采用橡胶加工分析仪(RPA,美国阿尔法科技有限公司产品)对生胶和母炼胶进行频率扫描。试验条件为:扫描温度(生胶/母炼胶) 100 ℃/80 ℃,应变 10%,扫描频率 0.1~33 Hz。

测试时通过给密封于加压模腔中的胶料施加正弦应变来得出不同频率下的动态剪切弹性模量( $G'$ )、动态损耗模量( $G''$ )和损耗因子( $\tan\delta$ ),并计算得出其动态粘度( $\eta^*$ )。

根据文献[1]可知,复合剪切模量( $G^*$ )计算公式如下:

$$G^* = [G'^2 + G''^2]^{1/2}$$

$\eta^*$  计算公式如下:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$$

式中  $\omega$  为正弦应变的频率,单位为  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.4.3 硫化特性

采用 2000 型硫化仪(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试条件为 160 ℃×10 min。

1.4.4 抗塌陷性能

将混炼胶在 XJ-65 型挤出机上挤出内径为  $(10 \pm 1.5)$  mm、壁厚为  $(1.0 \pm 0.2)$  mm 的胶管。挤出时各组胶料工艺条件一致,螺杆转速为  $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,挤出后将胶管水平摆放在铝质托盘上,室温冷却 24 h 后采用游标卡尺进行测试,将外形高度与宽度的比值再乘以 100%即得到未硫化胶管的形状保持率。

将上述挤出的胶管冷却 30 min 后送入高温烘箱进行硫化,硫化条件为 230 ℃×5 min。硫化后取出胶管,充分冷却后从中间垂直切断,然后用切断面在红色印泥中蘸取印泥,在白纸上以盖章方式得出不同胶管的形状图,最后用形状图中心椭圆部分的短轴长度除以长轴长度再乘以 100%,即得到硫化胶管的形状保持率。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

EPDM 粘度的高低和弹性的大小与其本身的相对分子质量有关,还与相对分子质量分布、长链支化和大分子的缠结程度等有关。不同 EPDM 生胶及其对应母炼胶的门尼粘度如表 2 所示。

表 2 不同 EPDM 生胶及其对应母炼胶的门尼粘度

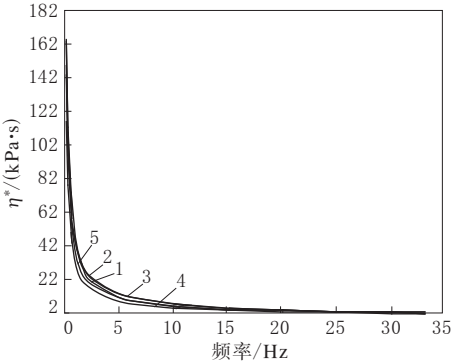
| 项 目            | A     | B     | C     | D     | E     |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 生胶门尼粘度         |       |       |       |       |       |
| [ML(1+4)125 ℃] | 78.41 | 74.56 | 65.93 | 58.45 | 72.36 |
| 母炼胶门尼粘度        |       |       |       |       |       |
| [ML(1+4)100 ℃] | 39.65 | 44.94 | 40.27 | 33.05 | 39.01 |

从表 2 可以看出,除生胶 C 和 D 及其对应母炼胶具有较低的门尼粘度外,其他几种生胶及其对应母炼胶的门尼粘度相差并不大,而且生胶门尼粘度较高的牌号,其对应母炼胶的门尼粘度也较高。

2.2 流变性能

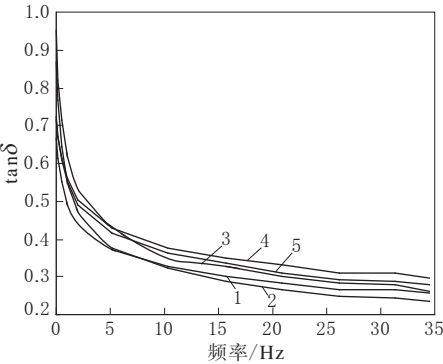
在胶料加工过程中, $\eta^*$  值越大,表明橡胶在对应剪切频率下的表观粘度越大,胶料的流动性越差,但相应胶料的尺寸稳定性越好。 $\tan\delta$  值越大,表明胶料的粘性越大,弹性越不足,对加工流动性和产品成型有利,但对挤出产品的抗塌陷性能不利。不同 EPDM 生胶及其对应母炼胶的  $\eta^*$ -频率曲线和  $\tan\delta$ -频率曲线分别如图 1~4 所示。

在 EPDM 海绵密封条产品的成型加工过程中,低剪切频率(小于 0.2 Hz)下橡胶的特性与胶料在停放过程中的状态有关,也就是与冷流有关,会影响挤出产品的尺寸挺性(或叫抗塌陷性能)及挤出产品在热硫化过程中的软化变形,同时此特性也与混炼胶在相应温度下的胶料强度有关。低剪切频率下  $\eta^*$  值越大,胶料的抗塌陷性能就越好,同时较高的胶料强度不会在挂胶冷却过程中



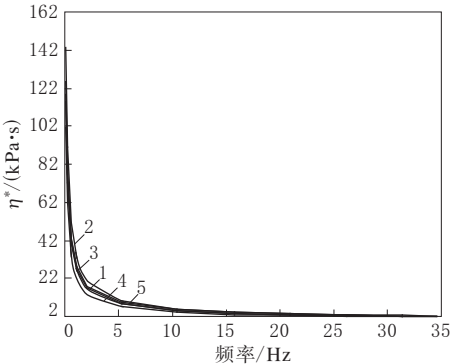
EPDM 生胶:1—A;2—B;3—C;4—D;5—E。

图 1 不同 EPDM 生胶的  $\eta^*$ -频率曲线



注同图 1。

图 2 不同 EPDM 生胶的  $\tan\delta$ -频率曲线

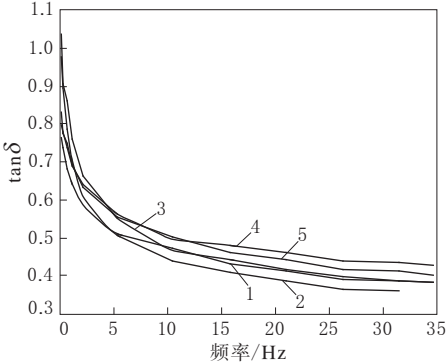


EPDM 母炼胶:1—A-1;2—B-1;3—C-1;4—D-1;5—E-1。

图 3 不同 EPDM 母炼胶的  $\eta^*$ -频率曲线

出现胶条易断或者胶条因自身质量不断拉伸而坠地的现象。

较高剪切频率(大于 0.2 Hz)下橡胶的特性与混炼及挤出过程中的特性一致。高剪切频率下  $\eta^*$  值越小,胶料的加工流动性越好,炭黑混入速度越快,挤出过程中机头压力减小,挤出量加大,因此可以实现更快速的混炼和挤出。但高剪切速



注同图 3。

图 4 不同 EPDM 母炼胶的  $\tan\delta$ -频率曲线

率下过低的  $\eta^*$  值也会造成剪切应力的下降,对于粘度较低的海绵胶,如果使用一些分散性不好的炭黑,如高补强性的炭黑 N330,则剪切应力的不足也可能会导致炭黑分散不良情况的发生。

从图 1 和 3 可以看出,生胶 A 和 B 及其对应母炼胶在低剪切频率下具有较高的  $\eta^*$  值,因此挤出产品可以获得更好的抗塌陷性能,这与其高的生胶相对分子质量或粘度有关。由于生胶 D 及其对应母炼胶的门尼粘度值最低,因此在不同剪切频率下始终表现出较低的  $\eta^*$  值。

从海绵胶料成型加工角度考虑,低剪切频率下具有较高的粘度,而高剪切频率下具有较低的粘度,对海绵胶料的成型加工更加有利。EPDM 生胶及其对应母炼胶的动态粘度比( $\eta_{0.1\text{ Hz}}^*$  与  $\eta_{33\text{ Hz}}^*$  的比值)如表 3 所示。

表 3 EPDM 生胶及其对应母炼胶的动态粘度比

| 牌 号 | 生胶    | 母炼胶   |
|-----|-------|-------|
| A   | 68.29 | 63.33 |
| B   | 61.23 | 63.10 |
| C   | 54.02 | 56.37 |
| D   | 56.64 | 60.80 |
| E   | 59.41 | 57.12 |

从表 3 可以看出,双峰分布的生胶 A 粘度比最大,剪切稀化作用最明显,这可能与其高相对分子质量及部分分子高度缠结有关。低剪切频率下分子高度缠结,表现出高粘度,只有剪切频率足够大时这种缠结消除,才能表现出良好的加工流动性。

从图 2 和 4 可以看出,生胶 A 及其对应母炼胶在低剪切频率下均具有最小的  $\tan\delta$  值,表明其

低剪切频率下的弹性和抗塌陷性能最好。但生胶 A 在高剪切频率下失去部分弹性、粘性增强,  $\tan\delta$  值较生胶 B 的大, 表明其加工流动性很好。这是因为生胶 A 属于双峰分布的牌号, 其高相对分子质量末端及低相对分子质量末端共同作用的结果<sup>[2]</sup>。

生胶 B 和 C 在低剪切频率下的  $\tan\delta$  值非常大, 其中生胶 C 的  $\tan\delta$  值最大, 表现出了更高的粘性特征, 这对挤出海绵密封条的抗塌陷性能极为不利。在实际生产中, 生胶 C 对应的混炼胶在挂胶冷却过程中经常出现胶条因自身质量不断拉伸而掉落在地上的情况, 生胶 B 在堆放过程中因冷流而更易变形, 这些都与其低剪切频率下较大的  $\tan\delta$  值有关。生胶 B 和 C 在高剪切频率下的  $\tan\delta$  值相对较小, 其中生胶 B 的  $\tan\delta$  最小, 表现出一定的弹性特征, 这对橡胶的加工流动性不利, 混炼及挤出过程可能需要更多的能耗。

生胶 D 和 E 的曲线基本重合, 低剪切频率下的  $\tan\delta$  值较生胶 B 和 C 的小, 但比生胶 A 的大。在高剪切频率下, 生胶 D 和 E 的  $\tan\delta$  值比其他胶料的大, 高剪切频率下表现出一定的粘性特征, 对加工有利。生胶 D 和 E 的粘弹性特征可能与其较窄的相对分子质量分布和更为一致的分子排列有关。

综上所述, 理想的 EPDM 海绵密封条用生胶, 从  $\eta^*$  来讲, 应具有低剪切速率下的高粘度和高剪切速率下的低粘度, 也就是频率响应下的粘度比越大, 越能兼顾良好的抗塌陷性能和加工流变性能, 并不是粘度越高越好; 从  $\tan\delta$  值来讲, 应具有低剪切速率下的高弹性和高剪切速率下的低弹性, 并不是弹性或粘性越高越好。为此, 双峰分布的生胶 A 是生产 EPDM 海绵密封条较为理想的牌号。

2.3 硫化特性

粘度较低及相对分子质量分布较宽的 EPDM 都会有其中低相对分子质量部分产生一些无效的交联末端, 因此通常胶料的硫化速率较慢, 硫化程度低一些。不同 EPDM 混炼胶的硫化特性如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 5 组 EPDM 混炼胶的硫化

表 4 不同 EPDM 混炼胶的硫化特性

| 项 目                                    | 配方编号  |       |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                        | A-1   | B-1   | C-1   | D-1   | E-1   |
| $M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$       | 4.25  | 4.14  | 3.76  | 3.75  | 4.56  |
| $M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$       | 14.30 | 13.92 | 13.49 | 13.58 | 13.38 |
| $M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$ | 10.05 | 9.78  | 9.73  | 9.83  | 8.82  |
| $t_{s1}/\text{min}$                    | 1.57  | 1.42  | 1.63  | 1.40  | 1.68  |
| $t_{s2}/\text{min}$                    | 1.73  | 1.60  | 1.83  | 1.62  | 1.88  |
| $t_{50}/\text{min}$                    | 2.32  | 2.13  | 2.35  | 2.32  | 2.40  |
| $t_{90}/\text{min}$                    | 6.68  | 6.78  | 7.17  | 6.60  | 5.65  |
| 硫化速率指数                                 | 20.21 | 19.30 | 18.76 | 20.10 | 26.49 |

参数非常接近, 这说明其硫化特性基本一致。尽管生胶 D 的 ENB 质量分数高达 0.142, 但因其粘度较低, 对  $M_H - M_L$  所表征的硫化程度有一定的负面影响, 因此并没有体现出高 ENB 质量分数生胶应有的快速硫化特征。而双峰分布的生胶 A, 相对分子质量最高, ENB 质量分数达到 0.089, 因此实现了最高的硫化程度。C-1 和 D-1 配方胶料的  $M_L$  值最低, 这表明其在硫化温度下的粘度最低, 挤出产品在硫化过程中的抗塌陷性能最差, 但流动性相应较好。

2.4 抗塌陷性能

不同 EPDM 未硫化和硫化胶管的形状保持率如表 5 所示。

表 5 不同 EPDM 未硫化和硫化胶管的形状保持率

| 配方编号 | 未硫化胶管 | 硫化胶管  |
|------|-------|-------|
| A-1  | 84.87 | 32.70 |
| B-1  | 80.78 | 27.72 |
| C-1  | 75.48 | 19.86 |
| D-1  | 76.61 | 18.86 |
| E-1  | 91.53 | 25.41 |

从表 5 可以看出, C-1 和 D-1 配方胶料的抗塌陷性能最差, A-1 和 B-1 配方胶料的抗塌陷性能最好, 这与前述门尼粘度、流变性能和硫化特性所反映的结果一致。特别是硫化胶管的形状保持性实际对应的是低剪切频率下的状态, 这正好与母炼胶门尼粘度的测试频率相对应, 结果为粘度越高的胶料, 硫化后的形状保持性能就越好。C-1 和 D-1 配方胶料的抗塌陷性能差, 这与其生胶本身相对较低的粘度有关, 而生胶 C 更重要的一点还与其低剪切速率下高的粘性有关, 也就是与其低剪切频率下较大的  $\tan\delta$  值有关。