

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/氢化丁腈橡胶共混物的相态结构和低温性能研究

崔 斌¹, 邹 华¹, 解向前², 张立群¹, 田 明^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备及加工重点实验室, 北京 100029; 2. 中天科技装备电缆有限公司, 江苏 南通 226010)

摘要:采用熔融共混法制备乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVM)/氢化丁腈橡胶(HNBR)共混物, 研究其硫化特性、相态结构、动态力学性能、物理性能和低温拉伸性能。结果表明: 当 EVM/HNBR 共混比为 70/30 时, EVM 形成连续相, HNBR 形成分散相; 随着 HNBR 用量的增大, HNBR 相态由分散相向连续相转变。HNBR 的加入可以提高 EVM 的耐低温性能, 当 EVM/HNBR 共混比为 30/70 时, 共混物-40 ℃下的低温拉断伸长率可达 300%左右。差示扫描量热分析表明, 随着 HNBR 用量的增大, 共混物玻璃化温度降低。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 氢化丁腈橡胶; 共混物; 相态结构; 动态力学性能; 低温性能

中图分类号: TQ333.7; TQ334.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)09-0517-05

随着橡胶材料在各个行业和领域的应用以及对材料环保性要求的提高, 无卤阻燃橡胶已成为必然的发展趋势。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVM)由乙烯和乙酸乙烯酯单体共聚而成, 当乙酸乙烯酯链节质量分数超过 0.40 时具有明显的橡胶性能。EVM 阻燃性能优异, 此外还具有良好的耐老化性能、耐油性能和耐酸碱性能, 已在各个行业, 特别是电线电缆行业得到广泛应用^[1]。氢化丁腈橡胶(HNBR)是由丁腈橡胶加氢后制得, 与 EVM 一样具有良好的耐候和耐介质(如耐油、耐酸碱)性能, 此外还具有较高的力学强度、耐磨性能和耐低温屈挠性能, 但价格昂贵, 限制了其应用范围。

EVM 和 HNBR 的溶解度参数和极性比较接近, 因此两者的热力学相容性较好^[2]。采用 EVM 与 HNBR 共混可以平衡物理性能、耐老化性能和耐低温屈挠等性能, 从而制得综合性能更加优异的无卤阻燃橡胶复合材料。申迎军等^[3-4]研究了不同共混比 EVM/HNBR 共混物的耐热和耐油等性能, 但对 EVM/HNBR 共混物的相态结构没有提及。本研究采用熔融共混法制备不同

共混比的 EVM/HNBR 共混物, 并研究其相态结构和低温性能。

1 实验

1.1 主要原材料

EVM, 牌号 Levapren® 500 HV, 乙酸乙烯酯质量分数为 0.50; HNBR, 牌号 LT-2157, 丙烯腈质量分数为 0.21, 氢化度 95%以上, 德国朗盛公司产品。炭黑, 牌号 N330, 美国卡博特公司产品。硫化剂 DCP, 有效成分质量分数 0.99, 中国石化集团公司产品。交联剂 TAIC, 有效成分质量分数 0.70, 华星(宿迁)化学有限公司产品。

1.2 基本配方

生胶 100, 炭黑 N330 40, 硫化剂 DCP 2.4, 交联剂 TAIC 3。

1.3 试样制备

将 EVM 和 HNBR 分别按共混比 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 和 0/100 在 Brabender 转矩流变仪中熔融混合, 转子转速为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度为 100 ℃, 混合时间为 10 min。然后按配方加入硫化剂 DCP 和交联剂 TAIC, 在 100 ℃下混合 1 min。胶料取出后在开炼机上打三角包 6 次, 薄通 3 次出片, 停放 6 h 后测试硫化特性。

采用上海橡胶机械厂生产的 SK-160A 型 25

作者简介: 崔斌(1989—), 男, 山西晋城人, 北京化工大学硕士研究生, 从事橡胶加工和橡胶配方设计方面的研究。

* 通信联系人

t 平板硫化机对胶料进行硫化,硫化条件为 180℃/15 MPa×($t_{90}+2$ min)。

1.4 测试分析

(1)硫化特性。采用北京环峰化工机械实验厂生产的 P3555B2 型盘式硫化仪测试胶料 180℃下的硫化特性。

(2)相态结构。将共混物(不含炭黑)于-100℃以下进行冷冻超薄切片并用四氧化钼染色,采用日本日立公司生产的 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察其相态。

(3)差示扫描量热(DSC)分析。采用德国耐驰公司生产的 STA449C 型 DSC 仪进行热行为分析,扫描温度 -100~+20℃,升温速率 10℃·min⁻¹。

(4)动态力学性能。采用法国 01dB-Metra-vib 公司生产的 VA 3000 型动态热力学分析仪测试硫化胶动态力学性能。采用拉伸模式,测试温度 -100~+60℃,升温速率 3℃·min⁻¹,频率 10 Hz。

(5)物理性能。采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的 CMT4104 型电子拉力试验机按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

EVM/HNBR 共混物 180℃下的硫化曲线见图 1,硫化数据见表 1。

从图 1 可以看出,过氧化物可以很好地硫化 HNBR 和 EVM,硫化过程中有一个较长的平坦

表 1 EVM/HNBR 共混物的硫化特性

项 目	EVM/HNBR 共混比				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
$M_L/(dN \cdot m)$	6.9	8.5	9.0	11.3	12.5
$M_H/(dN \cdot m)$	37.7	38.9	34.0	35.2	29.7
$\Delta M^{(1)}/(dN \cdot m)$	30.8	30.4	25.0	23.9	17.2
t_{10}/min	1.55	1.43	1.40	1.30	1.33
t_{90}/min	4.65	4.53	4.93	4.82	5.03
$V_c^{(2)}/min^{-1}$	29.6	29.7	26.5	26.8	25.5

注:1) M_H-M_L ;2)硫化指数。

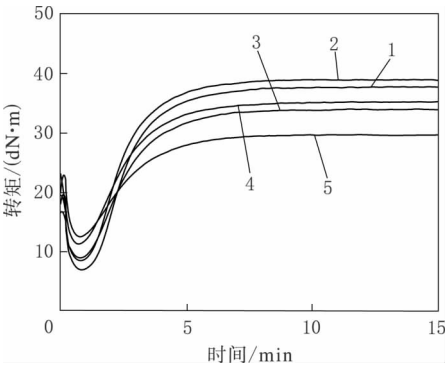
期,硫化程度和硫化效率也很高。从表 1 可以看出:随着 HNBR 用量的提高, M_L 不断增大,这是由于 HNBR 的门尼粘度过高使流动性很差所致;同时 M_H , ΔM 和 V_c 均呈减小趋势, t_{90} 有所增大,这表明在过氧化物用量相同的情况下,EVM 的硫化程度和硫化速率高于 HNBR。

过氧化物硫化橡胶的机理是过氧化物高温下分解成自由基,从橡胶分子链上夺取氢原子引发聚合物链交联反应。在过氧化物分解产生的自由基浓度一定的情况下,决定反应速度的主要是氢原子活性。而橡胶分子链中一般为伯氢和叔氢原子,叔氢原子比伯氢原子更容易被取代,EVM 分子链中的乙酸乙烯酯质量分数达到了 0.50,相对于 HNBR 在分子链上含有更多叔氢原子,容易被过氧化物分解产生的烷氧基自由基夺取从而引发聚合物链的交联反应。尽管 HNBR 中含有一些反应活性更高的烯丙基氢,但饱和度过高使其分子链上残余双键很少,对交联反应影响较小,因此其交联活性低于 EVM。

2.2 相态结构

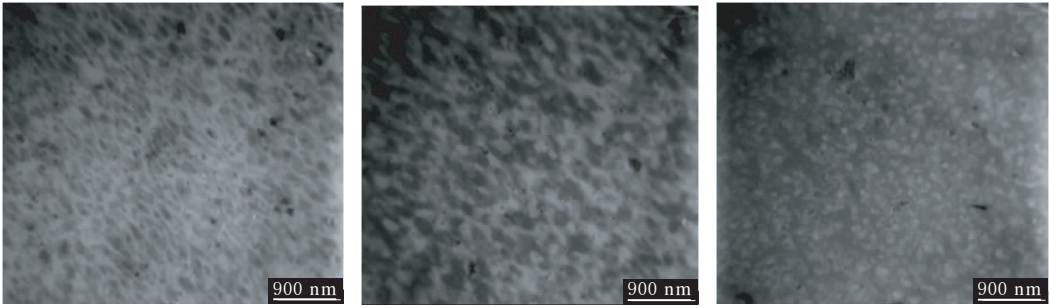
EVM/HNBR 共混物的 TEM 照片见图 2,深色相为 HNBR,浅色相为 EVM。

从图 2 可以看出,当 EVM/HNBR 共混比为 70/30 时,共混物呈现出明显的海-岛两相结构,其中浅色的 EVM 为连续相,深色的 HNBR 则以液滴和细条状分散在 EVM 基体中,分散相的尺寸在 200~400 nm 之间。这是由于 HNBR 的门尼粘度远高于 EVM,容易形成分散相。HNBR 用量的增大使其在 EVM 相中的分散越来越难,当 EVM/HNBR 共混比为 50/50 时,HNBR 已经完全形成了互穿网络结构,此时共混物的形态表现为双连续相^[5]。当 HNBR 用量继续增大,EVM/HNBR 共混比达到 30/70 时,EVM 不足



EVM/HNBR 共混比:1—100/0;2—70/30;
3—50/50;4—30/70;5—0/100。

图 1 EVM/HNBR 共混物的硫化曲线



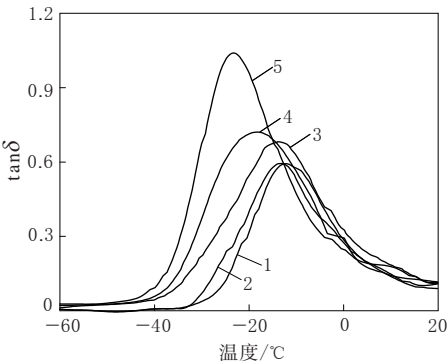
(a)EVM/HNBR 共混比 70/30 (b)EVM/HNBR 共混比 50/50 (c)EVM/HNBR 共混比 30/70

图 2 EVM/HNBR 共混物的 TEM 照片(放大 2 万倍)

以形成连续相,只是以液滴状分散在 HNBR 基体中,共混物又重新呈现为海-岛两相结构,但有少部分 EVM 相相互搭接,呈现出形成网络的趋势。在此过程中,随着 HNBR 用量增大,HNBR 发生由分散相到连续相的转变,共混物相态结构也由 HNBR 为分散相的海-岛两相结构转变为双连续相,最终又转变为 EVM 为分散相的海-岛两相结构。

2.3 动态力学性能

EVM/HNBR 共混物损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线见图 3。



注同图 1。

图 3 EVM/HNBR 共混物的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图 3 可以看出,随着 HNBR 用量的增大,EVM/HNBR 共混物的玻璃化温度(T_g)不断降低。纯 EVM 的 T_g 约为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯 HNBR 的 T_g 约为 $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当 EVM/HNBR 的共混比为 70/30,50/50 和 30/70 时,共混物均只呈现 1 个 $\tan\delta$ 峰,且 T_g 都在 $-12\sim-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。这说明在任意共混比下,EVM 和 HNBR 两相都表现出良好的相容性。当 EVM/HNBR 的共混比为 50/50 时,由于共混物相态表现为双连续相,此时 $\tan\delta$ 峰宽最大。

2.4 物理性能

EVM/HNBR 共混物的物理性能见表 2。

表 2 EVM/HNBR 共混物的物理性能

项 目	EVM/HNBR 共混比				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
邵尔 A 型硬度/度	70	67	64	63	63
100%定伸应力/MPa	3.1	2.9	2.0	2.0	1.4
拉伸强度/MPa	20.2	22.0	21.7	22.7	21.9
拉断伸长率/%	317	336	415	411	554
拉断永久变形/%	4	4	8	8	20

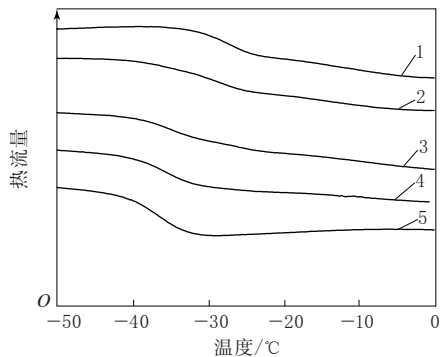
从表 2 可以看出,随着 HNBR 的加入,EVM/HNBR 共混物的拉伸强度与纯 EVM 相比略有提高,且在任意共混比下共混物的拉伸强度均在 20 MPa 以上。此外,随着 HNBR 用量的增大,EVM/HNBR 共混物的拉断伸长率和拉断永久变形呈增大趋势,邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力逐渐减小。分析原因认为:①在过氧化物和交联剂用量一定的情况下,由于 HNBR 的交联活性低于 EVM,导致共混物的交联密度随着 HNBR 用量的增大而降低,邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力与交联密度呈正相关,拉断伸长率和拉断永久变形则与交联密度呈反向增长关系;②HNBR 的分子链柔顺性优于 EVM,有利于拉断伸长率的增大和邵尔 A 型硬度的减小。

2.5 DSC 分析和低温拉伸性能

EVM/HNBR 共混物的 DSC 曲线见图 4, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下低温拉伸应力-应变曲线见图 5。

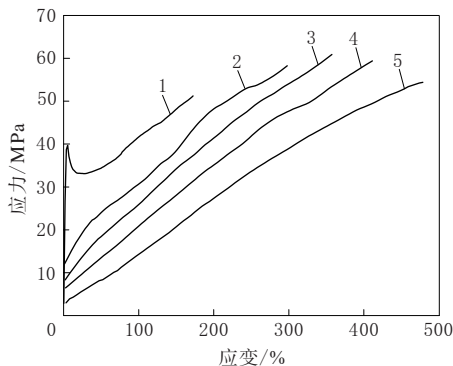
从图 4 可以看出,EVM/HNBR 共混物的 T_g 随着 HNBR 用量的增大而降低,这与动态力学分析得出的变化趋势一致,纯 EVM 的 T_g 约为 $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯 HNBR 的 T_g 约为 $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

从图 5 可以看出,纯 EVM 在低温拉伸过程



注同图1。

图4 EVM/HNBR共混物的DSC曲线



注同图1。

图5 EVM/HNBR共混物-40℃下低温拉伸应力-应变曲线

中出现了明显的应力屈服现象,这是由于-40℃远低于EVM的 T_g ,EVM的分子链段运动被冻结,只有小单元可以运动,呈现玻璃态,模量也迅速上升。而HNBR的加入降低了共混物的 T_g ,在-40℃仍然呈现出一定的橡胶态,低温下的拉伸伸长率和常温拉伸伸长率基本保持一致,可达300%左右,表现出了良好的低温性能。同时,低温下部分链段的移动受到了限制,橡胶会出现低温结晶和体积收缩现象,这是导致低温下橡胶模量升高的主要原因^[6]。

3 结论

(1)过氧化物硫化EVM/HNBR共混物可获得较高硫化程度和硫化速率,随着HNBR用量的增大,硫化程度和硫化速率均不断减小。

(2)共混比不同的EVM/HNBR共混物拉伸强度与纯EVM相比均略有提高,且均高于20 MPa。

(3)当EVM/HNBR共混比为70/30时,EVM为连续相,HNBR为分散相;随着HNBR用量的增大,HNBR由分散相转变为连续相,共混物的相态结构由海-岛两相结构转变为双连续相,最终又转变为海-岛两相结构;在任意共混比下,共混物始终呈现1个 $\tan\delta$ 峰,表现出良好的相容性。

(4)HNBR的加入可以改善EVM的低温性能,当EVM/HNBR共混比为70/30时,共混物-40℃下低温拉伸伸长率可达300%左右,表现出良好的断裂韧性。

参考文献:

- [1] 陈树国,禹海洋,王如寅,等. EVA无卤阻燃材料的研究进展[J]. 中国塑料,2008,22(4):13-20.
- [2] 饶秋华,晏欣,邓淑珍,等. 橡胶共混中的硫化不相容性[J]. 合成橡胶工业,2001,24(4):249-251.
- [3] 申迎军,陈波,李晓强. HNBR与EVM的并用研究[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):19-22.
- [4] Chen S G, Zhang Y, Wang R Y, et al. Mechanical Properties, Flame Retardancy, Hot-air Ageing, and Hot-oil Ageing Resistance of Ethylene-Vinyl Acetate[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,114(5):3310-3318.
- [5] 唐远旺,田明,卢咏来,等. 超细全硫化粉末NBR/EPDM共混物的结构与性能[J]. 橡胶工业,2006,53(4):223-230.
- [6] 黄艳华,任玉柱,赖亮庆,等. SE6450硅橡胶的低温拉伸性能研究[J]. 特种橡胶制品,2011,32(4):38-40.

收稿日期:2014-03-23

Morphology and Low Temperature Performance of EVM/HNBR Blends

CUI Bin¹, ZOU Hua¹, XIE Xiang-qian², ZHANG Li-qun¹, TIAN Ming¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zhongtian Technology Industrial Wire & Cable System Co., Ltd, Nantong 226010, China)

Abstract: The curing characteristics, morphology, dynamic and physical properties and low temperature tensile strength of ethylene-vinyl acetate rubber(EVM)/hydrogenated nitrile-butadiene rub-

ber(HNBR) blends prepared by melt blending were investigated. The results showed that EVM formed the continuous phase and HNBR was the dispersed phase when the blending ratio of EVM/HNBR was 70/30. HNBR could become continuous phase with the increase of HNBR mass fraction. The low-temperature resistance of EVM was improved with the addition of HNBR. When the blending ratio of EVM/HNBR was 70/30, the elongation at break at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ was around 300%. Differential Scanning Calorimeter analysis also indicated that the glass transition temperature of the blends shifted toward low temperature with increasing HNBR mass fraction.

Key words: ethylene-vinyl acetate rubber; hydrogenated nitrile-butadiene rubber; blend; morphology; dynamic mechanical property; low-temperature performance

大橡塑挤压造粒机、密闭炼胶机通过鉴定

中图分类号: TQ330.4+3/+4 文献标志码: D

大连橡胶塑料机械有限公司(以下简称大橡塑)自主研发生产的CME-450连续混炼挤压造粒机组、XMN-320X(5-50)Y啮合型密闭式炼胶机,日前通过辽宁省经信委组织的新产品鉴定。其中,CME-450连续混炼挤压造粒机组为国内首创的大型异向双支撑连续混炼挤压造粒机组,技术性能指标达到国际先进水平;XMN-320X(5-50)Y啮合型密闭式炼胶机主要性能指标达到当代进口产品技术水平。鉴定专家认为,这两个新产品完全可以替代进口。

大型挤压造粒机组是一种可将粉状物料制造成特定形状粒子的成型机械,其工艺流程复杂、配套性强,设计制造和操作难度大,是机、电、仪高度一体化的大型成套化装置。目前世界上只有4家机械制造企业能够生产,除大橡塑外,其余3家分别是日本制钢、神户制钢和德国科倍隆。经机械工业塑料机械产品质量监督检测中心检测,大橡塑制造的CME-450连续混炼挤压造粒机组各项指标均达到技术标准要求。在中石化企业的实际使用表明,该机组可长周期连续平稳运行,最高产量达到 $58\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$,最高具备 $45\text{ 万 t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的生产能力。

XMN-320X(5-50)Y啮合型密闭式炼胶机是国内首台采用高效啮合(NG)转子构型及C形冷却流道的啮合型密闭式炼胶机。该机采用高压变频技术,解决了直流电机维护量大的问题,操作简单,节约能源,与直流电机相比,单位能耗降低30%左右。

(摘自《中国化工报》,2014-07-28)

森麒麟获航空轮胎生产许可

中图分类号: V226+.8 文献标志码: D

历时两年多,青岛森麒麟轮胎有限公司研发的波音737—800型航空轮胎日前成功取得中国民航局华东局颁发的技术标准规定项目批准书(适航证书),成为国内第一家取得航空轮胎生产许可的民营企业,也是世界上屈指可数掌握高端航空轮胎核心技术的轮胎企业。

“无论对于森麒麟轮胎还是行业内其他企业,这都是进军航空轮胎市场迈出的重要一步,也标志着国产民营航空轮胎‘飞天’时代的到来。”该企业总经理林奕龙表示。据介绍,我国民用航空轮胎制造领域多年来一直被国外轮胎巨头垄断,而国内企业多因产品达不到航空轮胎制造极高的安全技术标准要求,一直处于空白状态。

该公司瞄准民用航空轮胎制造领域巨大的商业潜力,年产8万条(含5万条翻新轮胎)航空项目于2010年年初立项,2010年年底建成生产线并投入使用。该项目依托原有的高性能子午线轮胎生产研制基础,引进欧洲顶尖技术,成功研发生产了波音737型 44.5×16.5 英寸斜交航空轮胎,并顺利通过适航批准审查。该产品设计周密、质量稳定,符合适航审定全部程序和指标要求,各项性能均达到国内领先水平,完全可以替代进口同类产品,商业化应用前景广阔。据悉,2015年将达到年产1万条的生产能力。

航空轮胎的变形率是普通车用轮胎的3~4倍、摩擦力是普通载重轮胎的10倍,对产品性能要求极高,与之相对应,其利润也大约为普通车用轮胎的10倍。

(摘自《中国化工报》,2014-04-11)