

橡胶并用比及离子化热塑性弹性体对EPDM/NBR并用胶性能的影响

赵鑫,袁兆奎,马文斌,肖建斌*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究橡胶并用比及相容剂离子化热塑性弹性体对三元乙丙橡胶(EPDM)/丁腈橡胶(NBR)并用胶性能的影响。结果表明:未加入相容剂时,随着EPDM/NBR并用比减小,并用胶的100%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,耐热氧化和耐臭氧老化性能下降,耐油性提高,EPDM与NBR的相容性较差;加入相容剂离子化热塑性弹性体后,并用胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度和弹性提高,EPDM与NBR的相容性显著改善。

关键词:离子化热塑性弹性体;三元乙丙橡胶;丁腈橡胶;并用胶;相容性

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.4/.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-04

热塑性弹性体是一种在常温下显示高弹性、在高温下可塑化加工成型的聚合物材料^[1-2]。离子化热塑性弹性体是由热塑性弹性体与不饱和羧酸盐共混,形成不饱和羧酸盐与热塑性弹性体互穿网络以及大分子侧链连接金属离子键而制成的。

EPDM是主链饱和、侧链不饱和的低不饱和非极性橡胶^[3],具有优异的耐化学介质性能、耐臭氧老化性能、耐天候老化性能和耐屈挠龟裂性能。NBR是主链不饱和的极性橡胶,耐非极性介质性能和抗静电性能较好,且随着丙烯腈(ACN)含量增大,NBR的极性增大^[4-5]和抗静电性能提高。

EPDM/NBR并用胶兼具EPDM与NBR的优点,应用广泛。但EPDM与NBR的极性相差较大,两者的相容性和相容剂研究受到关注^[6]。本课题探讨橡胶并用比及相容剂离子化热塑性弹性体[在聚烯烃热塑性弹性体(POE)中加入甲基丙烯酸锌(ZDMA)制得]对EPDM/NBR并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号4703,美国杜邦公司产品;NBR,

牌号1052,中国台湾南帝化学工业股份有限公司产品;离子化热塑性弹性体,自制。

1.2 配方

(1)EPDM母炼胶配方:EPDM 100,炭黑N550 110,氧化锌 5,硬脂酸 2,石蜡油 30,促进剂 4,硫黄 1.5。

(2)NBR母炼胶配方:NBR 100,炭黑N550 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,石蜡 1,防老剂RD 1,促进剂CZ 2,促进剂TMTD 1,硫化剂DOP 10,硫黄 1。

(3)离子化热塑性弹性体配方:POE 100,硬脂酸 1,ZDMA 20,白炭黑 20,硫化剂Tx-29 1。

(3)EPDM/NBR并用胶采用EPDM母炼胶和NBR母炼胶按照EPDM/NBR并用比共混制得。未加相容剂的EPDM/NBR并用胶配方如表1所示;采用离子化热塑性弹性体作相容剂的EPDM/NBR并用胶配方(3-3[#]配方):除离子化热塑性弹性体用量为20份外,其他组分和用量同3[#]配方。

1.3 主要设备与仪器

X(L)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;VC-150T-FTMO-3RT真空平板硫化机,佳鑫电子有限公司产品;GT-M2000-A无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力机和OZ500型臭氧老化试验箱,中国台湾高铁科技股份有限公司

作者简介:赵鑫(1994—),男,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工与改性研究。

*通信联系人

表1 未加相容剂的EPDM/NBR并用胶配方 份

母炼胶 主体材料	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
EPDM	100	80	60	40	20	0
NBR	0	20	40	60	80	100

司产品; LX-A型邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; HD-10橡胶厚度计, 上海化工机械四厂产品; 401A型老化试验箱, 上海仪器实验厂有限公司产品; RM-200C转矩流变仪, 哈尔滨哈普电气技术有限公司产品; NETZSCH-DSC204型差示扫描量热(DSC)仪, 德国耐驰公司产品; JSM-7500F型扫描电镜(SEM), 日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

(1) 离子化热塑性弹性体在RM-200C转矩流变仪中混炼, 工艺为: POE和硬脂酸→白炭黑和ZDMA→硫化剂Tx-29→动态硫化→排料; 胶料在X(L)K-160型开炼胶机上薄通、打三角包, 下片。

(2) EPDM和NBR分别在开炼机上塑炼后制备相应母炼胶; 按照EPDM/NBR并用比将EPDM母炼胶和NBR母炼胶以离子化热塑性弹性体在开炼机上共混, 并用胶停放24 h后硫化。硫化在真空平板硫化机上进行, 硫化条件为170 °C/10 MPa×($t_{90}+2$ min)。

1.5 性能测试

并用胶的DSC曲线采用DSC仪测试, 试验温度为-100~+60 °C, 升温速率为10 °C·min⁻¹, 液氮保护; 并用胶的微观结构采用SEM观察; 并用胶的其他性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 橡胶并用比对EPDM/NBR并用胶性能的影响

2.1.1 物理性能

EPDM/NBR并用胶的物理性能如表2所示。从表2可以看出: 与1[#]配方EPDM胶料和6[#]配方NBR胶料相比, 2[#]配方EPDM/NBR并用胶的物理性能变化较大, 这是因为EPDM与NBR的相容性较差, 配合剂在两种橡胶中的分散性不同, 两种橡胶不能共硫化; 随着EPDM/NBR并用比减小(NBR用量增大), 并用胶的100%定伸应力和拉伸强度增大, 这是因为NBR用量增大, 并用胶中的双键比例增大, 在硫化体系相同的情况下, 并用胶的

表2 EPDM/NBR并用胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.153	1.163	1.169	1.172	1.179	1.186
邵尔A型硬度/度	78	75	72	71	70	69
100%定伸应力/ MPa	7.6	4.3	4.8	5.9	6.1	6.1
拉伸强度/MPa	13.3	6.8	7.8	10.5	13.9	17.9
拉断伸长率/%	218	304	201	196	230	252

硫化程度提高。

2.1.2 老化性能

EPDM/NBR并用胶的老化性能如表3所示。从表3可以看出, 随着EPDM/NBR并用比减小, 并用胶的耐热氧老化和耐臭氧老化性能呈下降趋势。这是因为与EPDM相比, NBR的不饱和程度较高, 随着NBR用量增大, 并用胶的不饱和程度增大; 同时, NBR不饱和碳链大分子丁二烯结构单元中的 α 氢原子具有较高的反应活性^[7], 在较低的温度下就能发生氧化脱氢反应, 其对热氧老化和臭氧老化具有较强的催化作用。

表3 EPDM/NBR并用胶的老化性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
120 °C×24 h热氧老化后						
拉伸强度变化率/%	+21	+8	+7	-11	-14	-13
拉断伸长变化率/%	-16	-28	-37	-49	-49	-38
40 °C×5 h臭氧老化 ¹⁾ 后						
拉伸强度变化率/%	0	-28	-24	-39	-63	-72
拉断伸长变化率/%	+73	+30	+34	+25	-28	-25

注: 1) 臭氧质量分数为100×10⁻⁸, 拉伸率为20%。

2.1.3 耐油性能

EPDM/NBR并用胶的耐油性能如表4所示。从表4可以看出, 随着EPDM/NBR并用比减小, 并用胶的质量下降率和体积下降率均减小。这是因为NBR是极性橡胶, NBR用量增大, 并用胶中极性基团ACN含量增大, 分子间的作用力增大, 内聚能密度增大, 并用胶耐非极性油的能力提高。

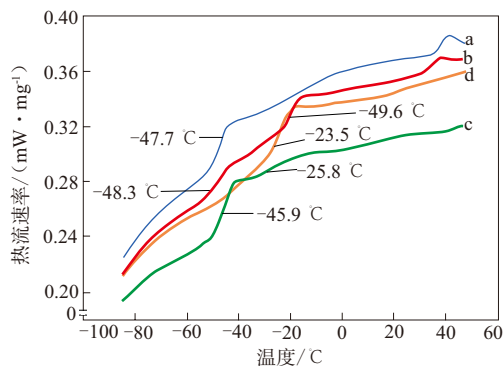
2.1.4 玻璃化温度(T_g)

EPDM/NBR并用胶的DSC曲线如图1所示。从图1可以看出, EPDM胶料的 T_g 为-47.7 °C, NBR胶料的 T_g 为-23.5 °C, 两个EPDM/NBR并用胶均出现两个 T_g , 说明EPDM与NBR的相容性很差。

表4 EPDM/NBR并用胶的耐油性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
质量变化率/%	-30	-50	-45	-20	-7	-2
体积变化率/%	-16	-60	-56	-26	-6	-1

注:采用ASTM 3[#]标准油,100℃×24 h。



a—1[#]配方;b—2[#]配方;c—4[#]配方;d—6[#]配方。

图1 EPDM/NBR并用胶的DSC曲线

2.2 离子化热塑性弹性体对EPDM/NBR并用胶性能的影响

离子化热塑性弹性体可以在提高橡胶物理性能同时改善其加工性能,还可以与塑料并用改善其柔韧性。

2.2.1 物理性能

相容剂离子化热塑性弹性体对EPDM/NBR并用胶物理性能的影响如表5所示。从表5可以看出,3[#]配方EPDM/NBR并用胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度和弹性较1[#]配方EPDM胶料下降,但添加离子化热塑性弹性体的3-3[#]配方EPDM/NBR并用胶的这些性能不仅较3[#]配方并用胶提高,而且高于1[#]配方胶料。分析原因,离子化热塑性弹性体通过不饱和羧酸盐与POE发生原位聚合反应^[8-9],生成不饱和羧酸盐与POE互穿网络,并有一部分不饱和

表5 离子化热塑性弹性体对EPDM/NBR并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	3 [#]	3-3 [#]
邵尔A型硬度/度	78	76	83
100%定伸应力/MPa	7.6	7.8	8.5
拉伸强度/MPa	13.3	11.9	16.1
拉伸伸长率/%	217	242	298
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	28	58
回弹值/%	39	38	50

羧酸盐接枝到POE大分子上,由于互穿网络中POE主链为非极性,POE分子侧链因引入金属离子键呈极性,因此离子化热塑性弹性体与极性的NBR和非极性的EPDM相容性均较好,离子化热塑性弹性体改善了EPDM与NBR的相容性,提高了EPDM/NBR并用胶的物理性能。

2.2.2 SEM分析

EPDM/NBR并用胶的SEM照片如图2。从图2可以看出:未添加离子化热塑性弹性体的3[#]配方EPDM/NBR并用胶明显分层,即存在相界面分离;添加离子化热塑性弹性体的3-3[#]配方EPDM/NBR并用胶的相容性明显改善。

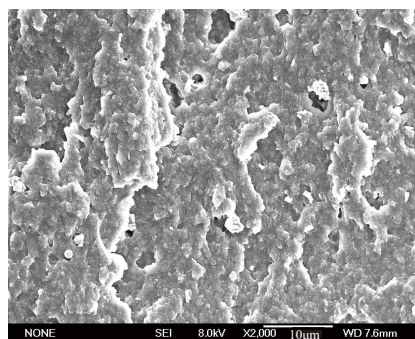
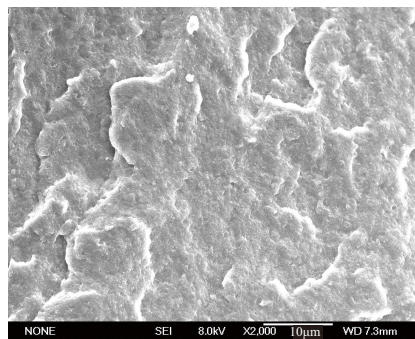
(a)3[#]配方(b)3-3[#]配方

图2 EPDM/NBR并用胶的SEM照片

3 结论

通过探讨橡胶并用比及相容剂离子化热塑性弹性体对EPDM/NBR并用胶性能的影响得出以下结论。

(1) 随着EPDM/NBR并用比增大,并用胶的100%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,耐热氧化和耐臭氧老化性能下降,耐油性能提高。

(2) 加入相容剂离子化热塑性弹性体后, EPDM/NBR并用胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度和弹性能提高, 相容性显著改善。

参考文献:

- [1] 雷小平, 樊宏斌, 周青, 等. 热塑性弹性体最新发展现状[J]. 纤维复合材料, 2011, 28(2): 36-39.
- [2] Muller G, Rieger B. Propene Based Thermoplastic Elastomers by Early and Late Transition Metal Catalysis[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(5): 815-851.
- [3] 张艳芬, 肖建斌, 李建芳. EPDM/POE/PP并用制备热塑性弹性体的性能研究[J]. 弹性体, 2013, 23(4): 16-19.
- [4] 廖俊杰, 陈福林, 岑兰. 丁腈橡胶的应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(5): 41-46.
- [5] 谢忠麟. 丁腈橡胶/三元乙丙橡胶共混胶的特性及应用[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(13): 7-10.
- [6] Botros S H, Tawfic M L. Preparation and Characteristics of EPDM/NBR Rubber Blends with BIIR as Compatibilizer[J]. Journal of Macromolecular Science (Part D): Reviews in Polymer Processing, 2005, 44(2): 209-227.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 117-123.
- [8] 卢咏来, 张立群, 刘力. 甲基丙烯酸锌增强弹性体的相态研究-硫化胶料[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 12-16.
- [9] 伍社毛, 卢咏来, 刘力, 等. 原位聚合纳米PZDMA补强POE材料的研究[J]. 橡胶工业, 2002, 49(12): 709-715.

收稿日期: 2016-08-17

Effects of Rubber Blending Ratio and Ionic Thermoplastic Elastomer on Properties of EPDM/NBR Blends

ZHAO Xin, YUAN Zhaokui, MA Wenbin, XIAO Jianbin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of rubber blending ratio and compatibilizer ionic thermoplastic elastomer on properties of EPDM/NBR blends were studied. The results showed that, when the compatibilizer was not added, the modulus at 100% elongation and tensile strength of blends increased with EPDM/NBR blending ratio decreasing, and the heat oxygen aging resistance and ozone aging resistance decreased, the oil resistance was improved, and the compatibility between EPDM and NBR was poor. After adding the ionic thermoplastic elastomer, the hardness, tensile strength, tear strength and elasticity of EPDM/NBR blends increased, and the compatibility between EPDM and NBR was improved significantly.

Key words: ionic thermoplastic elastomer; EPDM; NBR; blends; compatibility