三元乙丙橡胶/氯磺化聚乙烯橡胶并用胶的性能研究

高洪强，张培亭，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：研究相容剂氯化聚乙烯（CPE）和乙烯-乙酸乙烯酯（EVM）以及助交联剂甲基丙烯酸锌（ZDMA）和三（甲基丙烯酸）三羟甲基丙烷酯（TMPTMA）对三元乙丙橡胶（EPDM）/氯磺化聚乙烯橡胶（CSM）并用胶性能的影响。结果表明：随着CSM用量增大，EPDM/CSM并用胶的拉伸强度减小，EPDM与CSM相容性变差；加入相容剂CPE或EVM以及助交联剂ZDMA或TMPTMA后，并用胶的物理性能提高，EPDM与CSM相容性改善，其中，助交联剂ZDMA的改善效果最佳。

关键词：三元乙丙橡胶；氯磺化聚乙烯橡胶；相容剂；助交联剂；相容性；动态力学性能

中图分类号：TQ333.4；TQ333.92　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000-890X（2016）08-0453-05

三元乙丙橡胶（EPDM）主链由化学稳定的饱和烃组成，侧链含有不饱和双键，耐老化性能优异。作为非极性橡胶，EPDM的耐油性和自粘性较差，硫化速率慢[1]。氯磺化聚乙烯橡胶（CSM）由低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经氯化和氯磺化反应制得。CSM为白色或黄色弹性体，具有优异的耐臭氧、耐大气老化、耐化学腐蚀、耐热、耐低温、耐油、耐燃、耐磨和电绝缘性能[2]。

将CSM与EPDM并用，可改善EPDM的耐老化性能、阻燃性能和耐油性能，提高EPDM的交联速率。王柏东[3]的研究表明，EPDM/CSM并用比为95/5时，并用胶的耐热氧老化性能提高。

本工作研究相容剂氯化聚乙烯（CPE）和乙烯-乙酸乙烯酯（EVM）以及助交联剂甲基丙烯酸锌（ZDMA）和三（甲基丙烯酸）三羟甲基丙烷酯（TMPTMA）对EPDM/CSM并用胶性能的影响，以期制备综合性能优异的胶料。

1　实验

1.1　主要原材料

EPDM，牌号3607；相容剂EVM，牌号700，德国朗盛公司产品。CSM，牌号40，江西虹润化工有限公司产品。相容剂CPE，牌号135B，山东潍坊亚星集团有限公司产品。助交联剂ZDMA和TMPTMA，江苏南通市如东县申玉化工有限公司产品。

1.2　配方

EPDM/CSM并用胶基本配方如表1所示。

表1　EPDM/CSM并用胶基本配方　　份

组　分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
EPDM	100	80	60	40	20
CSM	0	20	40	60	80

注：配方其他组分和用量为炭黑N550　60，硅藻土　20，氧化镁　5，硬脂酸　1，硫化剂DCP　3，助交联剂TAIC　3。

1.3　主要设备与仪器

XSS-300型橡塑实验密炼机，上海科创橡塑机械设备有限公司产品；X（S）K-160型开炼机，上海双翼橡塑机械有限公司产品；GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000M型电子拉力机，中国台湾高铁科技股份有限公司产品；HS100T-FTMO-90型电加热平板硫化机，佳鑫电子设备科技（深圳）有限公司产品；XLB型平板硫化机，青岛第三橡胶机械厂产品；HD-10型测厚仪，上海六菱仪器厂产品；LX-A型邵氏硬度计，上海六中量仪厂产品；JSM-7500F型扫描电子显微镜（SEM），日本电子株式会社产品；DMA242型动态力学分析仪，德国耐驰公

作者简介：高洪强（1990—），男，山东淄博人，青岛科技大学在读硕士研究生，主要从事橡胶加工和改性的研究。

*通信联系人

司产品。

1.4 试样制备

胶料的混炼工艺为:生胶→氧化镁和硬脂酸→炭黑N550、硅藻土、相容剂和助交联剂→硫化剂→在密炼机中混炼→在开炼机上薄通6次→下片。

混炼胶停放10 h,采用硫化仪测定其硫化特性,硫化温度为170 ℃。终炼胶采用平板硫化机进行硫化,硫化胶停放12 h后进行各项性能测试。

1.5 测试与分析

1.5.1 物理性能

邵尔A型硬度按GB/T 531—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

1.5.2 SEM分析

常温下将拉伸试样断面喷金,采用扫描电子显微镜观察其形貌。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能测试条件:温度 −80～+80 ℃,升温速率 10 ℃·min^{-1},振动频率 10 Hz,液氮冷却。

2 结果与讨论

2.1 EPDM/CSM并用胶性能

2.1.1 物理性能

EPDM/CSM并用胶物理性能如表2所示。

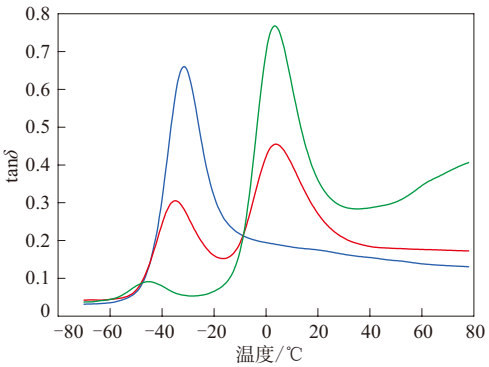
表2 EPDM/CSM并用胶物理性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔A型硬度/度	75	76	77	79	80
拉伸强度/MPa	15.4	14.7	13.5	8.6	5.6
拉断伸长率/%	226	267	274	407	522
撕裂强度/(kN·m^{-1})	11	19	21	32	36

从表2可以看出:随着EPDM/CSM并用比减小,并用胶的邵尔A型硬度、拉断伸长率和撕裂强度增大,这可能是因为随着CSM用量增大,CSM逐渐成为连续相,占主导地位;拉伸强度显著减小,这可能是因为EPDM的极性与CSM相差较大,相容性较差。

2.1.2 动态力学性能

EPDM/CSM并用胶的tanδ-温度曲线如图1所示。



—1#配方;—3#配方;—5#配方。

图1 EPDM/CSM并用胶的tanδ-温度曲线

从图1可以看出,EPDM/CSM并用比为100/0时,EPDM的tanδ峰对应温度为−31.6 ℃。EPDM/CSM并用比为60/40时,并用胶有2个峰,EDPM的tanδ峰对应温度为−34.9 ℃,峰向低温方向偏移,CSM的tanδ峰对应温度为3.8 ℃。EPDM/CSM并用比为20/80时,EDPM的tanδ峰对应温度为−45.1 ℃,峰继续向低温方向偏移,CSM的tanδ峰对应温度为3.9 ℃,峰向高温方向偏移,两峰之间距离变远。综上可知,随着EPDM/CSM并用比减小,CSM与EPDM的相容性变差[4]。

2.2 添加相容剂CPE或EVM的EPDM/CSM并用胶性能

2.2.1 物理性能

添加相容剂CPE或EVM的EPDM/CSM并用胶物理性能如表3所示。

表3 添加相容剂CPE或EVM的并用胶物理性能

项 目	相容剂CPE	相容剂EVM
邵尔A型硬度/度	82	81
拉伸强度/MPa	14.9	14.8
拉断伸长率/%	258	295
撕裂强度/(kN·m^{-1})	27	29

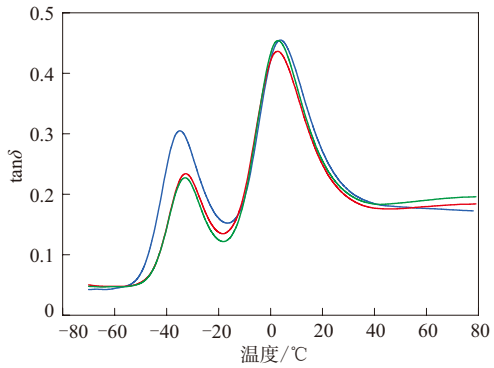
注:EPDM/CSM并用比为60/40;相容剂用量为5份,其他组分和用量同基本配方。

由表3可知,加入相容剂CPE或EVM后,并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度增大。这

是因为相容剂CPE分子中含有的极性基团(—Cl)与CSM具有较好的相容性,同时相容剂CPE分子中非极性链段又与EPDM链段互相缠结,增大了CSM与EPDM的亲合力,有效提高了两者的相容性。此外,相容剂CPE为接枝共聚物,具有明显的界面活性作用[5]。相容剂EVM分子链中聚乙烯链段与EPDM具有良好的相容性,乙酸乙烯链段又与CSM具有良好的相容性,因此相容剂EVM可提高并用胶的物理性能[6]。

2.2.2　动态力学性能

添加相容剂CPE或EVM的EPDM/CSM并用胶的tanδ-温度曲线如图2所示。



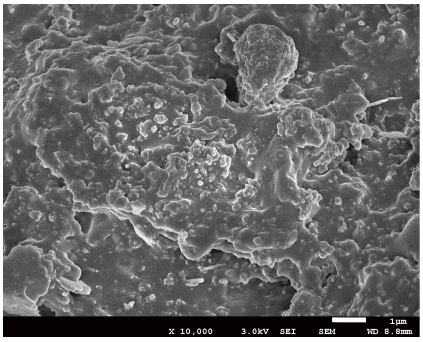
—3#配方;—相容剂CPE并用胶;—相容剂EVM并用胶;其他同表3注。

图2　添加相容剂CPE或EVM的EPDM/CSM并用胶的tanδ-温度曲线

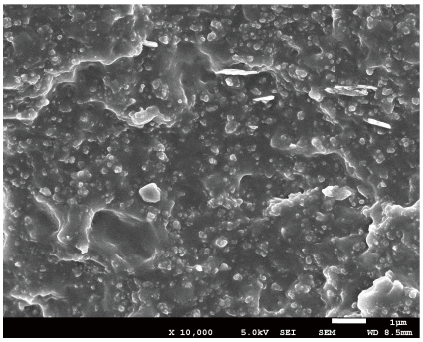
未加与加入相容剂CPE或EVM并用胶tanδ-温度曲线中两阻尼峰间的温度差分别记为ΔT_1,ΔT_2和ΔT_3。ΔT越小,表示两阻尼峰越接近,EPDM与CSM的相容性越好[7]。由图2可知,ΔT_1,ΔT_2和ΔT_3分别为38.7,35.4和35.8 ℃,这表明加入相容剂CPE或EVM后,EPDM与CSM的相容性提高。

2.2.3　SEM分析

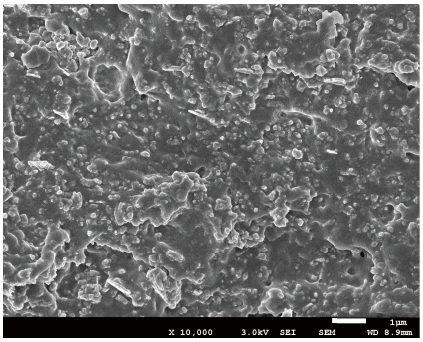
添加相容剂CPE或EVM的并用胶的SEM照片如图3所示。由图3可知,未加入相容剂并用胶的拉断断面不平整,填料粒子发生团聚,橡胶基体出现分层界面,表明EPDM与CSM相容性较差。加入相容剂CPE或EVM后,并用胶拉断断面平整,填料粒子分散均匀,橡胶基体未出现分层,表明EPDM与CSM相容性提高。



(a)空白



(b)相容剂CPE



(c)相容剂EVM

注同表3。

图3　相容剂CPE或EVM并用胶的SEM照片(放大1万倍)

2.3　添加助交联剂ZDMA或TMPTMA的EPDM/CSM并用胶性能

2.3.1　物理性能

添加助交联剂ZDMA或TMPTMA的EPDM/CSM并用胶的物理性能如表4所示。从表4可以看出,加入助交联剂ZDMA或TMPTMA后,并用胶的拉伸强度增大,这是因为助交联剂ZDMA在硫化剂DCP作用下,既能与橡胶相结合,又能发生均聚反应。分子结构中离子键与橡胶交联形成互穿网络,对不同极性橡胶并用胶起强制相容作用[8-9]。

表4 添加助交联剂ZDMA或TMPTMA的并用胶物理性能

项 目	助交联剂ZDMA	助交联剂TMPTMA
邵尔A型硬度/度	86	86
拉伸强度/MPa	16.7	15.9
拉断伸长率/%	280	220
撕裂强度/(kN·m^{-1})	27	27

注：EPDM/CSM并用比为60/40；助交联剂用量为5份，其他组分和用量同基本配方。

TMPTMA为三官能团柔性分子，在硫化时，其自身形成相区，通过共价键与橡胶相结合，提高胶料的物理性能[10]。

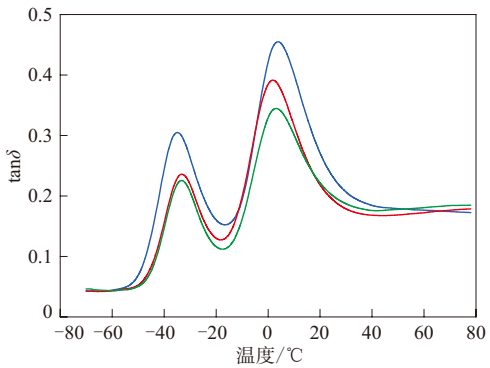
2.3.2 动态力学性能

助交联剂ZDMA或TMPTMA并用胶tanδ-温度曲线如图4所示。

未加与加入助交联剂ZDMA或TMPTMA的并用胶tanδ-温度曲线两阻尼峰间温度差分别记为ΔT_1，ΔT_4和ΔT_5。由图4可知，ΔT_1，ΔT_4和ΔT_5分别为38.7，35和36.4 ℃，说明加入助交联剂ZDMA或TMPTMA后，EPDM与CSM的相容性提高，其中助交联剂ZDMA对两者相容性的改善效果最佳。添加助交联剂ZDMA或TMPTMA的并用胶tanδ-温度曲线中间的“平台区”有所下降，说明并用胶的滞后损耗减小，这可能是由于助交联剂ZDMA或TMPTMA减小了填料与橡胶的相互作用[11]。

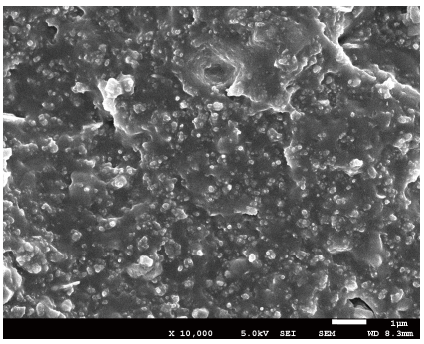
2.3.3 SEM

添加助交联剂ZDMA或TMPTMA的并用胶的SEM照片如图5所示。从图5可以看出，相比助交联剂TMPTMA并用胶，助交联剂ZDMA并用胶的断面更平整，界面结合更紧密，致密程度更高，表明助交联剂ZDMA对EPDM与CSM的相容性的改善效果更佳，这与并用胶的拉伸强度和动态力学性能相呼应[12-13]。

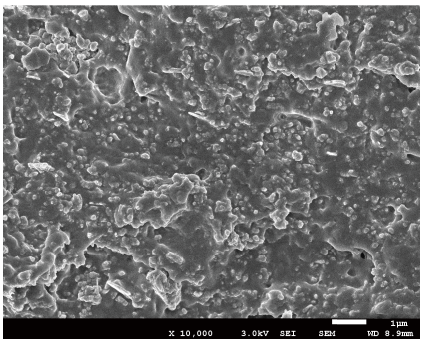


—3#配方；—助交联剂ZDMA并用胶；—助交联剂TMPTMA并用胶；其他同表4注。

图4 助交联剂ZDMA或TMPTMA并用胶tanδ-温度曲线



(a) 助交联剂ZDMA



(b) 助交联剂TMPTMA

注同表4。

图5 助交联剂ZDMA或TMPTMA并用胶的SEM照片

3 结论

(1) 随着CSM用量增大，EPDM/CSM并用胶的拉伸强度减小，EPDM与CSM相容性变差。

(2) 加入相容剂CPE或EVM后，并用胶的物理性能提高，EPDM与CSM相容性改善。

(3) 加入助交联剂ZDMA或TMPTMA后，并用胶的物理性能提高，EPDM与CSM的界面结合紧密，基体构造和外观均匀，相容性改善。其中，助交联剂ZDMA对两者相容性改善效果最佳。

参考文献：

[1] 张瑞仙，曲红亮，靳保亮，等. 三元乙丙橡胶微观结构与性能的研究[J]. 机械传动，2013，56(8)：56-59.

[2] 杨慧，王敏. 环氧树脂硫化体系对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技市场，2009，7(9)：19-23.

[3] 王柏东. EPDM电线电缆的制造[J]. 橡胶工业，1998，45(4)：214-216.

[4] 叶舒展，刘洪涛. 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混物的反应性增容作用[J]. 世界橡胶工业，2005，32(1)：8–11.
[5] 赵红磊，李志君，郑辉林. CPE/纳米SiO_2增容SBR/PVC热塑性弹性体的研究[J]. 弹性体，2009，19(4)：24–27.
[6] 彭树文，鲁建春. EVA对三元乙丙橡胶与丁腈橡胶并用胶力学性能的影响[J]. 弹性体，2002，12(3)：39–41.
[7] 王秀华，王民. 甲基丙烯酸镁制造耐热丁腈橡胶配合技术的研究[J]. 特种橡胶制品，2009，5(3)：1–8.
[8] 赵阳，张立群，卢咏来，等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业，2000，47(8)：497–502.
[9] 陈朝晖，王迪珍. 甲基丙烯酸锌在NBR中的应用[J]. 合成橡胶工业，2001，24(5)：294–297.
[10] 王琰，左丹英. 聚乳酸/聚氨酯共混体系相容性研究[J]. 化学研究与应用，2011，23(9)：1142–1145.
[11] 贾凌雁，李琦，史新妍. 相容剂对EVM/PLA阻尼材料相容性的影响[J]. 特种橡胶制品，2014，35(5)：5–9.
[12] 赵妍，王娜，高雨，等. NBR/CSM并用比对共混胶耐热耐油性能的影响[J]. 弹性体，2013，23(1)：48–52.
[13] 肖建斌，李建芳，邢祥菊，等. 三元乙丙橡胶/乙烯–辛烯共聚物/甲基乙烯基硅橡胶共混物的制备与性能[J]. 合成橡胶工业，2014，37(1)：20–24.

收稿日期：2016-02-24

Study on Properties of EPDM/CSM Blends

GAO Hongqiang，*ZHANG Peiting*，*XIAO Jianbin*
（Qingdao University of Science and Technology，Qingdao　266042）

Abstract：The effect of compatibilizer CPE and EVM，curing co-agent ZDMA and TMPTMA on the properties of EPDM/CSM blends was investigated. The results showed that，with the addition level of CSM increasing，the tensile strength of EPDM/CSM blends decreased，and the compatibility of EPDM and CSM was poor. After adding compatibilizer CPE or EVM and curing co-agent ZDMA or TMPTMA，the physical property of the blends was improved，the compatibility of EPDM and CSM was also improved，and the improvement effect of ZDMA was better.

Key words：EPDM；CSM；compatibilizer；curing co-agent；compatibility；dynamic mechanical property

丁苯橡胶新牌号试产成功

中图分类号：TQ333.1　　**文献标志码**：D

日前，由中国石油石油化工研究院自主开发的丁苯橡胶新牌号SBR1739在兰州石化公司合成橡胶厂成功实现工业化试生产，经检测产品完全能够满足高性能轮胎制备的要求。这标志着中国石油在合成橡胶高端定制化新产品开发方面迈出了新步伐。

SBR1739是为固特异高性能轮胎特别设计的专用丁苯橡胶，系高端定制化产品，其年需求量约为1 000 t。SBR1739具有优异的抗冰滑和抗湿滑性能，特别适合用作高性能轮胎胎面胶，此外在硬质鞋底、鞋跟、胶管、胶带、地板材料以及各种机械制品中也有广阔的应用前景。目前该产品在国内市场的年需求量约为5万t。

中国石油石油化工研究院的科研人员在大量实验的基础上，自主开发了高结合苯乙烯含量的环保型丁苯橡胶基础胶乳聚合技术，通过助剂多点补加控制结合苯乙烯含量和基础胶乳门尼粘度，解决了目标产品结合苯乙烯含量高、门尼粘度范围窄的难题。他们还自主开发了硫化特性多点精准控制技术，开展固特异专用环保型充油丁苯橡胶的硫化特性研究，确保产品的硫化胶最大转矩、最小转矩及硫化程度等指标均满足高端用户精准控制的需求。该院与兰州石化公司合成橡胶厂共同开发出工业化试生产技术方案及产品标准等一整套环保型SBR1739制备及加工应用技术，并成功推广至兰州石化公司合成橡胶厂年产15万t丁苯橡胶装置。此项目还首次采用俄罗斯产TDAE橡胶油。

在此之前，兰州石化公司合成橡胶厂年产15万t丁苯橡胶工业装置上只能生产结合苯乙烯质量分数为0.235的产品，SBR1739的开发成功将大幅提高装置的利用率。

（摘自《中国化工报》，2016-06-23）