

乙丙橡胶新品种及应用技术进展(一)

吴贻珍

(无锡市贝尔特胶带有限公司, 江苏 无锡 214176)

摘要: 简介近几年乙丙橡胶新品种及改性技术、应用技术进展。乙丙橡胶新品种有5-乙基-2-降冰片烯(VNB)-三元乙丙橡胶(EPDM)、可控长链支化EPDM、双峰相对分子质量分布EPDM、液体乙丙橡胶和四元乙丙橡胶等。乙丙橡胶的改性有化学改性、共混改性、增强改性等。乙丙橡胶在中高压橡胶绝缘电缆、高耐热输送带、汽车传动带、汽车密封条和汽车散热器胶管中的应用越来越广泛, 应用技术日益成熟。

关键词: 乙丙橡胶; 改性; 橡胶绝缘电缆; 胶管; 胶带

二元乙丙橡胶(EPDM)和三元乙丙橡胶(EPDM)分别为利用齐格勒-纳塔或茂金属(MAO)配位催化剂生产的乙烯、丙烯和乙烯、丙烯、非共轭双烯共聚物。由于具有非常好的延伸性能和耐寒性能、耐热性能、耐臭氧性能、耐化学腐蚀性能, 乙丙橡胶广泛应用于电线电缆护套、胶管、胶带、密封制品、减震制品、汽车配件、屋顶防水材料以及用作橡胶改性添加剂等。

乙丙橡胶是继丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)之后的目前世界第三大合成橡胶品种, 2009年全球乙丙橡胶的生产能力为129万t, 是增长较快的胶种之一。预计到2013年, 世界乙丙橡胶的生产能力将达到145万t。乙丙橡胶的发展特点是: 新品种适应更多应用领域的发展需求, 同时新的应用又刺激市场需求, 乙丙橡胶的产品和消费结构将发生较大变化。本文简介近几年乙丙橡胶的新品种及改性技术和应用技术进展。

1 乙丙橡胶新品种

1.1 VNB-EPDM

已工业化生产的EPDM的第三单体有5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、双环戊二烯(DCPD)和1,4-乙二烯(HD)。5-乙基-2-降冰片烯(VNB)是ENB的异构体, 目前已作为第三单体用于EPDM的生产^[1]。埃克森公司采用无凝胶合

成法, 将VNB作为第三单体引入EPDM主链, 不仅控制了EPDM的凝胶, 同时使EPDM高度支化。该VNB-EPDM除具有高度长链支化的分子结构外, 还具有显著的剪切稀化作用, 表现出良好的挤出加工性能外, 金属物质残留量也较低, 电学性能满足电线电缆护套要求。长链支化聚合物尤其适用于电线电缆。

荷兰DSM公司借助美国NOVA化学公司授权的单活性中心催化剂专利技术, 于2008年11月实施自主创新的Keltan ACE(先进催化弹性体)技术, 试生产高VNB-EPDM。2009年初, 向市场推出第1个高VNB-EPDM商业化产品——Keltan DE8270C, 这是继MAO催化体系EPDM和MAO气相法EPDM之后新一代的EPDM, Keltan DE 8270C的VNB含量为3%^[2]。

VNB-EPDM具有硫化速度快、交联密度高、硫化充分(过氧化物硫化, 不饱和物残余低)、耐老化性能好、压缩变形小、加工性能好等优点, 已用于汽车散热胶管、汽车减震制品、汽车多楔带和中高压电缆护套等高性能橡胶制品^[3, 4]。

1.2 CLCB-EPDM

适度的长链支化有利于改善乙丙共聚物的某些物性。长链支化的成因直接取决于共聚物反应的催化剂体系性质。传统的V(Ti)-Al系齐格勒-纳塔催化剂因活性中心空间较小, 只能形成短支链。目前, MAO催化体系可使EPDM形成长链支化结构^[5]。可控长链支化(CLCB)技术是DSM公司的专利,

解决了传统EPDM加工性能与力学性能之间的矛盾。此技术的创新点是同时实现支化度可控和窄相对分子质量分布,而且抑制离子副反应,而传统的技术则只能生产窄相对分子质量-低支化度、宽相对分子质量-高支化度EPDM。这种独特的CLCB分子结构,使得EPDM在混炼初期具有很快的吃粉速度,而且各种填料、增塑剂的分散程度随着混炼时间延长而提高。因此,CLCB技术不仅保证EPDM混炼胶分散程度高,而且不同批次EPDM之间差异小、稳定性高。此外,在汽车海绵密封条的连续化生产过程中,CLCB EPDM混炼效率高,产品尺寸稳定性好^[6]。DSM公司生产的CLCB EPDM产品牌号有K7341A, K2340A和K8340A等,这些产品主要应用于汽车等的海绵制品和电线电缆护套中。

与传统EPDM相比,CLCB EPDM的优点有:

①炭黑混入速度快,分散更均匀,混炼时间短,避免胶料在混炼和挤出过程焦烧;②抗塌陷性能较传统EPDM提高20%;③硫化速度快,尽管ENB含量中等,但硫化速度相当于传统高ENB含量的EPDM;④压缩永久变形小;⑤流动性优异,挤出速度快;⑥强伸性能达到传统高ENB含量的EPDM水平,且耐热性能提高;⑦虽然相对分子质量分布窄,而且生胶门尼粘度高,但胶料抗焦烧性能好,加工安全性优;⑧可填充更多的增塑剂,海绵密封条在保持密度基本不变的情况下压缩变形减小。

1.3 双峰相对分子质量分布EPDM

双峰相对分子质量分布EPDM的低相对分子质量分布峰较窄,极低相对分子质量部分少,这种EPDM既有良好的挤出后挺性和物理性能,又有良好的流动性和较高的发泡率,可克服普通EPDM因门尼粘度高而导致的加工性能不足^[7]。双峰相对分子质量分布EPDM已成为埃克森公司、DSM公司和住友公司等研发的重点新产品之一。其中,埃克森公司拥有双峰相对分子质量分布EPDM生产的成熟技术,该技术主要是在MAO催化体系或传统的V(Ti)-Al催化体系下,采用溶液聚合法合成双峰相对分子质量分布EPDM。我国市场上销售的埃克森公司的Vistalon品牌双峰相对分子质量分布EPDM主要有EPDM 7500, EPDM 8700, EPDM 8800和EPDM 8600等牌号产品。

1.4 液体乙丙橡胶

液体乙丙橡胶是低相对分子质量、液体状或膏状的EPM或EPDM,具有极低的门尼粘度,除可用作润滑油、增塑剂外,还可以制作室温硫化膜片、密封垫及适合现场喷涂或涂抹的密封剂。液体乙丙橡胶可以用过氧化物、硫黄和树脂硫化体系硫化。在176℃的耐热老化试验中,液体乙丙橡胶制品的使用寿命比液体聚异戊二烯或液体聚丁二烯制品长15倍。在高相对分子质量的EPDM中加入液体乙丙橡胶可明显降低胶料粘度,改善胶料的加工性能和减少废品率,而且不影响硫化胶的物理性能。加入10份液体乙丙橡胶,通常会使高相对分子质量EPDM的门尼粘度[ML(1+4)100℃]下降15。炭黑用量大的子午线轮胎胎面胶因门尼粘度较大而出现的不易混炼、挤出以及卤化丁基橡胶(XIIR)内衬层胶出现的易收缩、自粘性差等问题特别适合添加液体乙丙橡胶解决。此外,在其他弹性体[天然橡胶(NR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)等]中加入液体乙丙橡胶可改善其耐屈挠龟裂性能、耐臭氧老化性能和耐热性能。液体乙丙橡胶是橡胶注射成型、挤出工艺以及高硬度问题的解决之道。

目前,世界上只有少数几个公司生产液体乙丙橡胶。Lion聚合物公司的液体乙丙橡胶牌号有TRILENE 56, TRILENE 65, TRI2 LENE 66, TRILENE 67, TRILENE CP80 和TRIL ENE 4038等。我国吉化公司自行开发的液体乙丙橡胶牌号有J-0050, J-0030, J-0020和J-0010等。DSM公司利用其反应性挤出技术(REX)推出极低粘度的EPM(牌号K1200A),该产品门尼粘度[ML(1+4)125℃]仅为2.5,与EPDM相容性优异,可降低混炼胶门尼粘度,改善加工性能,且对EPDM的物理性能影响不大^[8]。

1.5 四元乙丙橡胶

在乙烯-丙烯-二烯共聚的基础上,再引入另一种烯烃单体参加共聚合反应,可合成四元乙丙橡胶。除ENB, DCPD和1,4-HD可以作EPDM的第四单体外,1,7-辛二烯、1,5-己二烯、VNB、降冰片烯、降冰片二烯、辛烯和己烯等也可以作为第四单体^[9]。第四单体可以是单烯烃,但最好是二烯烃,如乙烯-ENB-辛二烯-丙烯、乙烯-ENB-丙烯-VNB、乙烯-ENB-丙烯-DCPD等四元乙丙橡

胶。四元乙丙橡胶更具专门化功能,适合在特定领域应用。日本JSR公司于轮胎内胎、防水制品的四元乙丙橡胶牌号为T7881F(1.9ENB+4.1双环戊二烯),用于海绵制品的四元乙丙橡胶牌号为EP801E(7.5ENB+2.5双环戊二烯)。

2 乙丙橡胶改性

尽管乙丙橡胶具有耐热性能、耐老化性能、抗冲击性能和低温性能良好等优点,但也存在强度低、自粘性、互粘性和与其他橡胶相容性差等缺点。为了制备综合性能更优异的胶料,常对乙丙橡胶进行改性。

2.1 化学改性

乙丙橡胶的化学改性主要是将乙丙橡胶进行溴化、氯化、磺化、顺酐化、马来酸酐化等^[10]。

接枝改性也是乙丙橡胶重要的化学改性方法之一^[11],可以解决乙丙橡胶因分子主链为非极性饱和结构而存在强度低,自粘性、互粘性和与其他橡胶相容性差,着色、印刷和电镀困难等不足,从而拓展乙丙橡胶的应用范围。乙丙橡胶的接枝改性是通过在其分子主链上接枝含有特征官能团(如环氧基、酸酐、酯基、羧基和硅烷等)的极性单体支链,提高聚烯烃基体与其它极性成分界面的结合力,使其它极性材料在胶料中均匀分散,提高胶料的物理性能及产品的稳定性。接枝改性乙丙橡胶主要用于提高乙丙橡胶与其它材料的结合强度和相容性,改善填料界面结合性,提高制品韧性、抗冲击性、低温脆性及耐热性能等。乙丙橡胶接枝改性方法主要包括溶液接枝法、熔融接枝法等,近年来又开发了电子束辐射接枝和直接溶胀接枝等新方法。

2.2 共混和并用改性

EPDM的硫化速度较慢,耐油性能、互粘性、自粘性等较差,若能使其与其它橡胶,如NR、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、NBR、丁基橡胶(IIR)和CR等通用橡胶以及硅橡胶(VMQ)、氯磺化聚乙烯(CSM)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVM)、聚丙烯酸酯橡胶(ACM)和氢化丁腈橡胶(HNBR)等特种橡胶并用改性,一方面可以改善其它胶种耐热性能、耐低温性能、耐臭氧性能及耐水蒸气性能等,另一方又能改善EPDM的加工性能、动态性能和粘合性能,以获得综合性能优

异的并用胶。

EPDM具有饱和主链和低不饱和侧链,与塑料或其他树脂共混/动态硫化改性,可制造多种性能优异的新型材料,如EPDM与聚丙烯(PP)共混/动态硫化改性制成全动态硫化热塑性弹性体(TPV)。

2.2.1 EPDM/PA共混

聚酰胺(PA)具有很高的抗张强度以及很好的抗冲击韧性和耐磨性能,EPDM/PA共混物是一种高弹性模量和良好加工性能的弹性体,主要用于制造汽车零部件和建筑材料。马军等^[12]选用氯化聚乙烯(CPE)作为EPDM/PA共混物的增容剂,研究得出CPE最佳用量为PA用量的1/2,当PA用量为30~40份时共混物性能最好。EPDM/PA共混物撕裂强度高,耐磨性能和耐油性能好,尤其是通过压延拉伸,PA能形成类似短纤维的补强材料。

2.2.2 EPDM/MVQ并用

EPDM与MVQ并用可以获得耐热性能、耐候性能、抗压缩永久变形性能优于MVQ,既可用硫黄硫化,又可用过氧化物硫化,且适合多种成型方式的并用胶。EPDM/MVQ并用胶可用于汽车减震制品、发动机耐热部件、电气部件等,耐热温度从EPDM的150℃提高到175℃^[13]。

雷卫华等^[14]用过氧化物硫化MVQ/EPDM并用胶,当EPDM用量小于40份时,并用胶在160℃下短时间耐热老化性能较好;EPDM用量超过50份后,并用胶的力学行为、热行为表现与EPDM相似,高温下性能保持率逐渐降低。六亚甲基四胺和氯化铁/氯化亚铁混合物作为废MVQ的活化改性剂,将活化改性后的MVQ与EPDM并用,当EPDM/MVQ的并用比为90/10时,并用胶的性能较好。

2.2.3 EPDM/HNBR并用

Okuno S^[15]采用乙烯含量60%以下的EPDM与不超过30份的HNBR并用,并配合50份甲基丙烯酸锌,制成的EPDM为海相、HNBR为岛相的并用胶耐高低温性能、耐油性能和耐疲劳性能好,硬度和高强度,可用于制备高负荷传动带。

2.2.4 EPDM/EVM并用

钱黄海等^[16]研究了EVM的乙酸乙烯酯含量以及并用比对EPDM/EVM并用胶物理性能的影响。结果表明:EPDM与EVM并用,可以有效改善胶料的

耐热性能、耐油性能、耐低温性能、耐溶剂性能、阻燃性能、粘合性能,同时降低胶料的门尼粘度,胶料混炼工艺性能及成型加工性能良好。EPDM/EVM并用胶以其优良的耐热性能、低压变性能、耐油性能、无卤阻燃性能广泛应用于汽车用密封橡胶制品、挤出橡胶制品、胶辊、胶带、环保型电缆护套等橡胶制品。

2.3 补强改性和增强改性

2.3.1 纳米材料补强

用纳米技术能够在分子水平上重组物质结构,从而使新材料具有比传统材料更优越的性能。通过填充纳米填料制备橡胶纳米复合材料(分散相至少有一维尺寸介于1~100 nm)已成为目前研究的热点。由于纳米粒子具有小尺寸效应、量子效应、不饱和价效应和电子隧道效应等表面效应,因此引入纳米填料将使橡胶性质发生很大改变,并有可能获得一些新的性能。

纳米材料补强EPDM的研究近年来十分活跃,所用纳米补强材料主要有纳米粘土(层状硅酸盐)、纳米二氧化硅、纳米碳酸钙、炭黑-白炭黑双相纳米填料、纳米氧化锌、纳米氢氧化镁、纳米石墨、纳米氧化铝、纳米氮化硅、纳米丙烯酸金属盐、碳纳米管和纳米级纤维等,这些纳米补强材料使EPDM获得更优异的性能,进一步拓宽了EPDM的使用范围^[17-19]。

2.3.2 改性炭黑补强

徐丽等^[20]用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)和N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)3种单体改性炭黑,以提高EPDM的物理性能,并用橡胶加工分析仪分析了GMA, HEMA和NMA改性炭黑对EPDM未硫化胶加工性能的影响。结果表明:GMA, HEMA和NMA改性炭黑均改善了EPDM硫化胶的物理性能和加工性能。

姜其斌等^[21]探讨GMA原位改性炭黑对EPDM硫化特性和物理性能的影响。结果表明:GMA起连接炭黑与EPDM的作用,对胶料的硫化特性影响显著,提高了硫化胶的物理性能、粘合性能和常温(30~60℃)下的减震阻尼性能;GMA用量为5份时,EPDM的硫化速度较快,表观交联密度较大,物理性能和粘合性能较好。

2.3.3 团状模塑料增强

武卫莉等^[22]以EPDM为连续相(基相),团状模塑料(DMC)为分散相(增强相)制备EPDM/DMC复合材料。结果表明:EPDM与DMC相容性较好,可共硫化;EPDM/DMC用量比为100/90时,复合材料的物理性能和耐热老化性能较好;用过氧化二异丙苯(DCP)为硫化剂,复合材料的耐热老化性能较好;用过氧化二苯甲酰(BPO)为硫化剂,复合材料的拉断伸长率和耐热老化性能明显改善;改性后复合材料的综合性能兼有2种材料的优点。

武卫莉等^[23-25]用DMC填充EPDM/MVQ并用胶,测试了并用胶性能。结果表明:添加DMC后,EPDM/MVQ并用胶的邵尔A型硬度和拉伸强度大幅提高,耐热老化性能较好;并用胶兼具EPDM, MVQ和DMC的优点,可用于汽车刹车片;具有耐热性能和耐磨性能优、强度高和弹性较好等优点。

2.3.4 短纤维增强

短纤维/橡胶复合材料(SFRC)将纤维的刚性与橡胶的柔性有机结合在一起,满足橡胶制品的某些性能特殊要求,在传动带、胶管、密封制品等中广泛应用。SFRC性能强烈依赖于纤维的形状因数(长径比)、短纤维在橡胶基体的分散及取向、纤维与橡胶的粘合等。由于EPDM分子结构中缺少活性基团,内聚能低,与纤维之间界面作用弱,影响纤维的分散和粘合,因此纤维的表面处理对SFRC非常重要。

Ibarra L^[25]用二叠氮化合物对聚酯纤维表面改性处理,发现经过改性处理的短纤维对EPDM的交联反应具有某种催化作用,能加快交联速度和增大交联密度,使复合材料获得更大的强度和更好的弹性。Estrin A S^[26]用马来酸酐化液体聚丁二烯(PBDMA)处理芳纶、尼龙、聚酯和棉等纤维,大大提高了短纤维在EPDM中黏合效应。岑兰等^[27]采用含醚键和羟基等多官能团的氟硅化合物(加工助剂M)以及一种脂肪酸酯磺酸盐化合物(分散剂FJ)分别预处理废旧棉短纤维(SCF),并研究预处理SCF对SCF/EPDM复合材料的硫化特性和物理性能的影响。结果表明:适量的加工助剂M或分散剂FJ均可改善SCF在EPDM中的分散性,而对胶料的硫化特性影响不大;加工助剂M能增强SCF与EPDM的界面黏合,从而提高

复合材料的撕裂强度和拉断伸长率。岑兰等^[28]还探讨了几种硅烷偶联剂预处理SCF对SCF/EPDM复合材料性能的影响。研究表明:与未处理SCF相比,硅烷偶联剂预处理的SCF具有更佳的增强性能。其中,硅烷偶联剂KH-570(3-氨丙基三乙氧基硅烷)和KH-580(3-巯丙基三乙氧基硅烷)处理的SCF对EPDM的增强效果更为明显。吴卫东等^[29]比较了表面特殊处理、常规处理和未处理尼龙短纤维对EPDM/尼龙短纤维复合材料性能影响。结果表明:经表面特殊处理的尼龙短纤维复合材料屈服强度大大提高,拉伸断裂后纤维表面存在一定厚度且柔韧的橡胶界面过渡薄层。苏丽丽等^[30]研究了用针状硅酸盐(FS)纳米纤维间弱的相互作用以及表面富含硅羟基的特点,采用硅烷偶联剂原位改性FS与EPDM直接共混的方法制备了EPDM/FS纳米复合材料,探讨了硅烷偶联剂和改性FS的用量、FS与PA-66并用对复合材料结构与性能的影响。结果表明:大幅增加偶联剂用量,可明显提高FS在EPDM的分散性;EPDM/FS纳米复合材料具有典型

的SFRC应力-应变特征和力学性能各向异性。

张立群等^[31-33]对芳纶浆粕纤维表面进行润滑渗透隔离改性,使极性芳纶浆粕超细纤维均匀分散在非极性的EPDM基质中,芳纶浆粕纤维增强EPDM复合材料具有良好的动态力学性能和良好的模量-滞后平衡效应,即加入芳纶浆粕纤维在有效提高硫化胶模量和减小形变拉伸应力的同时,对硫化胶的动态滞后生热性能没有不利影响。

另外,研究^[34]发现,三聚氰胺纤维直接与传统的间-甲-白粘合体系配合也能与EPDM很好粘合。王伟等^[35]研究了相容剂HMA(马来酸酐接枝聚合物)对EPDM/芳纶浆粕复合材料物理性能的影响。结果表明:芳纶浆粕可提高EPDM的强伸性能,但两者相容性差;对芳纶浆粕进行水解处理,并加入活性相容剂HMA,可使复合材料的拉伸强度和拉断伸长率大大提高。动态力学分析和SEM观察得出,相容剂HMA改善了芳纶浆粕与EPDM的界面粘合性,使应力得到更好转移。

(未完待续)

New Grades and Application Development of Ethylene Propylene Rubber (I)

Wu Yizhen

(Wuxi Belt Co., Ltd., Wuxi 214176, China)

Abstract: The development of new grades and application technology of ethylene propylene rubber in recent years is summarized. The 5-vinyl-2-norbornene EPDM (VNB-EPDM), controlled long-chain branched EPDM, bimodal EPDM, liquid EPDM and quadripolymer EPDM are introduced. The modification technologies of ethylene propylene rubber include chemical modification, blending and reinforcement. Ethylene propylene rubber is more and more widely used in applications such as rubber insulation in medium to high voltage cable, high heat-resistant conveyor belt, automotive belt, automotive sealing and automotive radiator hose.

Keywords: ethylene propylene rubber; modification; rubber insulated cable; rubber hose; rubber belt

欢迎订阅2013年《橡胶科技》, 欢迎向《橡胶科技》投稿!