

软化体系对 EPDM/POE 共混胶耐老化及耐高温性能的影响

公维颖¹, 张勇², 邓涛^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;

2. 漯河利通液压科技股份有限公司, 河南 漯河 462000)

摘要:通过改变三元乙丙橡胶 (EPDM) / 聚烯烃弹性体 (POE) 共混胶配方的软化体系石蜡油 2280 和低分子量聚异丁烯 (PIB) 的并用量, 研究其对 EPDM/POE 共混胶热氧老化前后常温、高温拉伸力学行为的影响。研究表明, 随着聚异丁烯并用量的增加, 可以提高共混胶的交联程度; 热氧老化前, 在常温、高温拉伸下, 共混胶的模量、拉伸强度升高, 显著提高共混胶的耐高温性能; 热氧老化后, 共混胶的常温、高温下力学性能略有改善。

关键词: 乙丙橡胶; 聚烯烃弹性体; 石蜡油 2280; 聚异丁烯

中图分类号: TQ330.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)02-0062-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.02.015

三元乙丙橡胶 (EPDM) 分子主链是完全饱和的 C—C 键稳定结构, 只在侧挂基中含有少量的不饱和键, 所以良好的主链饱和性是其具有良好耐热老化的原因。EPDM 的耐热及耐热氧老化性能优于其他通用橡胶, 只要配合适当, EPDM 的长期工作温度可达 120 °C, 最高连续工作温度为 150 °C, 短时间内甚至可耐 230~260 °C 的高温。不过, 当使用温度高于 150 °C 时, EPDM 便开始分解^[1]。聚烯烃弹性体 (POE) 是乙烯—辛稀的共聚物^[2], 其分子结构与 EPDM 相似, 因而 POE 同样具备优异的耐热性能和耐热氧老化性能, 同时与 EPDM 具有良好的相容性。

为了改善胶料的加工性能通常加入增塑剂, 乙丙橡胶使用的增塑剂对胶料的耐热性能也有很大的影响, 在乙丙橡胶常用的增塑剂中, 石蜡油的耐热性能要比环烷烃油和芳香烃油好得多, 因此, 在耐热乙丙橡胶中, 一般使用的是高闪点 (300 °C) 石蜡油。常见的是石蜡油 2250 和石蜡油 2280^[3]。但常见的石蜡油增塑剂多为低分子量增塑剂, 在温度为 180 °C 的高温工作条件下, 共混胶中的增塑剂可能存在迁移析出的问题, 从而影响共混胶的物理机械性能以及耐热性能。

本文考察改变石蜡油 2280 与 PIB 的并用比例, 研究其对 EPDM/POE 共混胶在热氧老化前后, 常温及高温拉伸力学行为及物理机械性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

EPDM 539, 美国联合皇家; POE 8150, 美国 Dupont-Dow 化学公司; 其他配合剂均为常用工业品。

1.2 实验仪器设备

开炼机, X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 密炼机, XSM-1/20-80, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 平板硫化机, LCM-3C2-G03-LM, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司; GT-7017-M 型老化箱, 台湾高铁有限公司; 无转子硫化仪, M-3000A, 台湾高铁有限公司; 电子拉力机, JDL-2500N, 天发试验机械有限公司; 硬度计, 上海险峰电影机械厂。

1.3 实验配方

编号	表 1 实验配方				份
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
石蜡油 2280	20	15	10	5	0
PIB	0	5	10	15	20

配方其他成分 (份): EPDM539 70; POE 30; CR2321 5; 炭黑 N200 45; 炭黑 N660 20; 氧化锌 5; 轻质氧化镁 3; 萜烯树脂 10; 硫化体系 4.8; 防老剂 4020 2; 防老剂 MB 1; 总计 215.8。

作者简介: 公维颖 (1999—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性方面的研究。

收稿日期: 2022-04-19

1.4 试样制备

按照试验配方表1,用电子天平准确称量各物料。向密炼机中先投入EPDM、CR以及POE,其次投入小料和增黏剂,最后分3次加入炭黑,密炼10 min。

将密炼机中取出的母炼胶投入开炼机中补充加工。期间加入硫化体系,左右割刀数次,打5次三角包使其混合均匀,打卷3次,随后调大开炼机辊距,下片。

用无转子硫化仪在155℃下测试胶料的硫化特性,使用平板硫化机按 t_{80} 进行硫化。

1.5 分析测试

硫化特性:按GB/T 16584—1996,采用无转子硫化仪进行测试,测试温度为155℃,转动角度均为 $\pm 1^\circ$ 。

力学性能:拉伸性能采用电子拉力试验机按照GB/T 528—2008进行测试,拉伸速度为500 mm/min,测试温度为室温、180℃。

热氧老化性能:按GB/T 3512—2001,老化条件为180℃ \times 48 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性及门尼黏度

共混胶的硫化性能如图1和表2所示。

从表2的硫化数据和图1的硫化特性曲线可知,随着石蜡油2280用量的降低,PIB用量的增加,最低转矩 M_L 、最高转矩 M_H ,以及最高转矩与最低转矩的差值 M_H-M_L 的整体变化趋势都是逐渐变大; t_{10} 变化不大;而 t_{90} 呈现出减小的趋势,但整体相差不大。同时对混炼胶在100℃下,采用大转子测得其门尼黏度,表现出从58.9逐渐增大到86.2的变化规律。

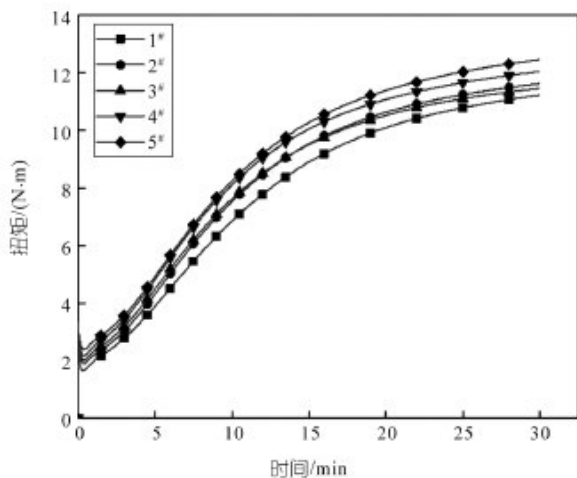


图1 硫化特性曲线

表2 硫化特性数据

试验编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$M_H/(dN\cdot m)$	11.01	11.40	11.24	11.81	12.22
$M_L/(dN\cdot m)$	1.63	1.87	1.99	2.14	2.34
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	9.38	9.53	9.25	9.67	9.88
t_{10}/min	2.6	2.6	2.5	2.5	2.6
t_{80}/min	15.7	14.8	14.5	14.4	14.9
t_{90}/min	20.9	20.1	19.9	19.8	20.3
$M_L^{100^\circ C}_{1+4}$	58.9	65.3	75.3	81.2	86.2

在硫化反应开始之前,混炼胶的最低转矩表现出逐渐增大的变化规律,表明PIB的加入,增加了胶料的黏度,降低了胶料的流动性,用量越多,胶料的黏度增加越明显,这与测得的门尼黏度数值的变化规律相吻合。原因在于石蜡油2280分子量小,加入到共混胶中增大了橡胶分子链之间的距离,降低了大分子间的相互作用力,使分子链易于滑移,从而提高胶料的流动性能;与石蜡油2280相比,聚异丁烯分子量大,加入到共混胶中,其分子链可能与橡胶分子链发生一定的缠结作用,降低了增塑效果,但同时减缓了聚异丁烯的挥发性和迁移性;由于交联剂分解产生的参与交联反应的活性自由基与石蜡油2280会发生了竞争夺氢反应而损失,造成硫化程度的降低^[3],故最高转矩和最高转矩与最低转矩的差值也表现出整体变大的趋势,表明PIB用量的增加在一定程度上提高共混胶体系的交联程度。另外,焦烧时间 t_{10} 相差不大,表明石蜡油2280和PIB对共混胶的加工安全性影响不大。

2.2 热氧老化前共混硫化胶常温及高温力学性能

考察了石蜡油2280/PIB并用量对硫化胶老化前的常温力学性能,见表3。

表3 老化前共混硫化胶常温力学性能

试验编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵A硬度/°	78	78	78	78	78
拉伸强度/MPa	13.34	13.65	13.68	13.41	14.97
拉伸伸长率/%	810	750	745	727	729
100%定伸应力/MPa	1.51	1.70	1.73	1.66	1.77
300%定伸应力/MPa	2.91	3.40	3.38	3.17	3.63
拉断永久变形/%	76	65	73	69	69

对表5的数据分析可知,随着PIB并用量的增加,硫化胶的硬度保持不变,拉伸强度和定伸应力整体呈现增大的趋势,拉断伸长率和拉断永久变形整体呈现减小的趋势。结合胶料硫化数据分析,PIB用量的增加,共混胶的交联程度有所增大,同时,分子量较小的石蜡油增塑造成的橡胶分子链间相互作用力降低的因素减少,两种因素共同作用产生了以上的结果。

如图2,随着PIB用量的增加,直观看到共混胶

模量及拉伸强度逐渐增大, 并且硫化胶也保持较大的拉断伸长率, 优异的常温力学性能。

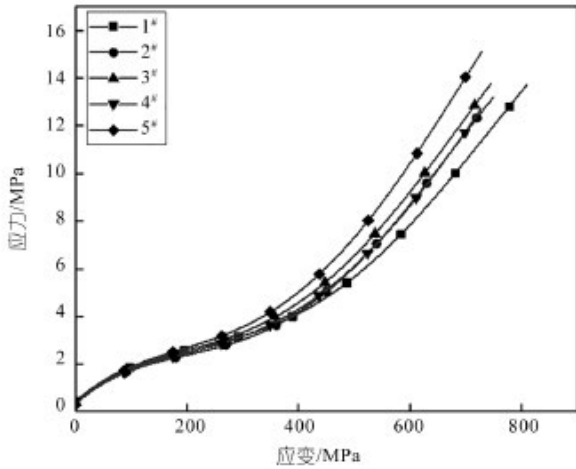


图2 共混胶常温拉伸应力-应变曲线

图3为硫化胶在180℃的高温条件下进行拉伸的力学行为, 由于相对于石蜡油, 分子量较大的PIB对EPDM/POE大分子的较强缠结作用和参与了体系的交联作用, 造成随着PIB并用量的增加, 硫化胶在高温条件下的力学性能逐渐优异。

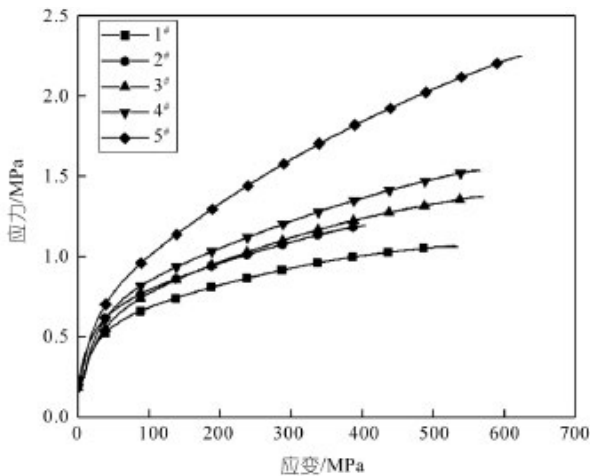


图3 共混胶高温拉伸应力-应变曲线

2.3 热氧老化后共混硫化胶的常温及高温力学性能

对硫化胶进行180℃×48h热空气老化, 老化后硫化胶的常温力学性能见表4。

表4 老化后共混胶的常温力学性能

试验编号	1#	2#	3#	4#	5#
邵A硬度/°	92	92	93	93	93
拉伸强度/MPa	14.20	14.77	14.79	15.68	16.22
拉断伸长率/%	308	332	300	316	345
100%定伸应力/MPa	6.86	6.34	7.49	7.28	7.71
拉断永久变形/%	12	12	12	13	13

从表6的数据分析可知, 随着PIB用量的增加, 老化后硫化胶的硬度和拉断永久变形略有增大, 拉伸强度和定伸应力表现出逐渐增大的趋势。

老化后, 常温拉伸条件下, 如图4随着PIB用量的增加, 共混胶的模量和拉伸强度逐渐增大, 在高温热氧老化过程中, 由于相对小分子量石蜡油2280, 分子迁移速度快, 容易迁移与迁出, 造成对硫化胶软化效果降低, 体系中易出现应力集中从而力学性能下降; 而PIB分子链可与橡胶分子链发生一定的缠结效果, 减缓了在热氧老化过程中增塑剂的迁移, 保障了共混胶的力学性能, 提高了耐老化性能。

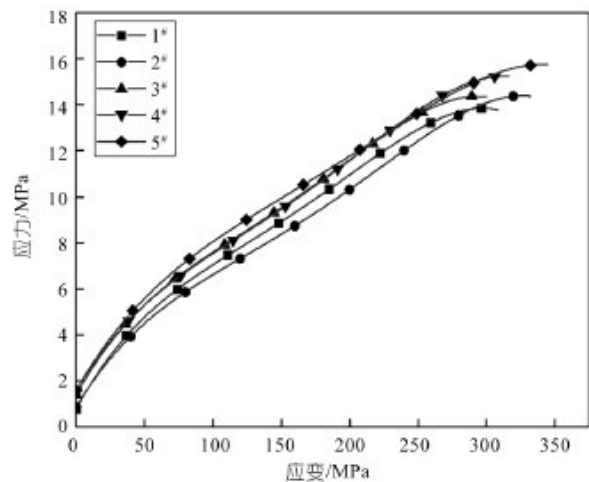


图4 老化后硫化胶常温拉伸应力-应变曲线

如图5, 高温拉伸条件下, 随着PIB用量的增加, 硫化胶的定伸应力、拉断强度及扯断伸长率均有所提高。老化过程中, 橡胶分子链继续发生交联, 并密集, 应力集中点增加, 而随PIB用量增加, 硫化胶交联网络的变化均匀性及完善程度较好, 高温变形下, 承受外力的能力提高。

2.4 石蜡油/PIB并用量对热氧老化前后硫化胶的常温高温力学性能变化的影响

热氧老化前后, 共混胶常温力学性能变化, 见图6, 图7。

结合表3、表4可知, 热氧老化后, 常温拉伸条件下, 拉伸强度增大, 拉断伸长率减小, 硬度增大。这是由于在热氧老化过程中, 共混胶的交联网络以分子链的交联反应为主, 交联网络更为密集, 造成了共混胶的模量明显提高, 拉伸强度增大, 但网络中的应力集中点增加, 造成了共混胶的拉断伸长率普遍较低。

随着PIB用量的增加, 如图6, 共混胶的硬度变化率增加, 但变化不大; 如图7, 共混胶的拉断伸长

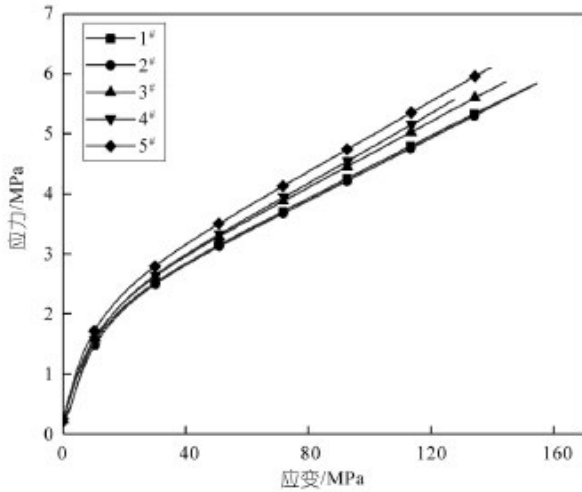


图 5 老化后共混胶高温拉伸应力 - 应变曲线

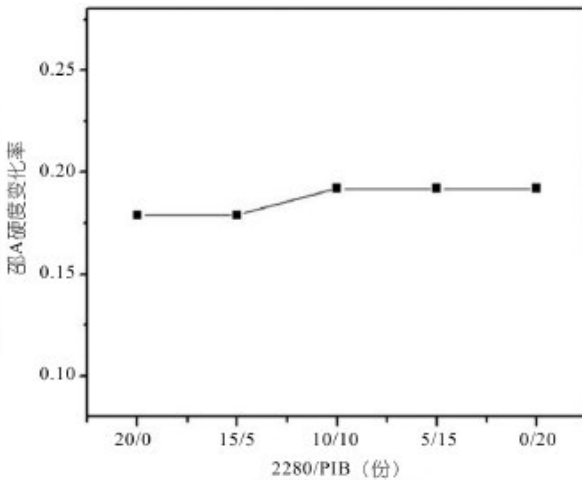


图 6 老化前后共混胶常温硬度变化率

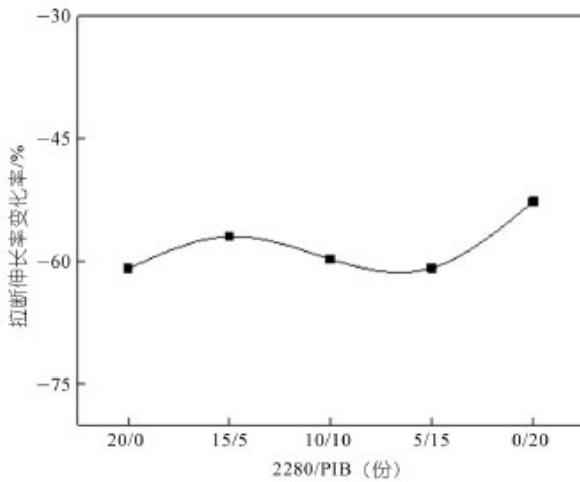


图 7 老化前后共混胶常温拉断伸长率变化率

率变化率整体呈现降低的趋势。这主要是由于低分子量的增塑剂石蜡油 2280 在热氧老化过程中快速迁移,

而 PIB 分子链可与橡胶分子链发生一定的缠结效果, 减缓了在热氧老化过程中的迁移, 保障了共混胶中交联网络的均匀性, 改善了 EPDM/POE 共混胶的耐老化性能。

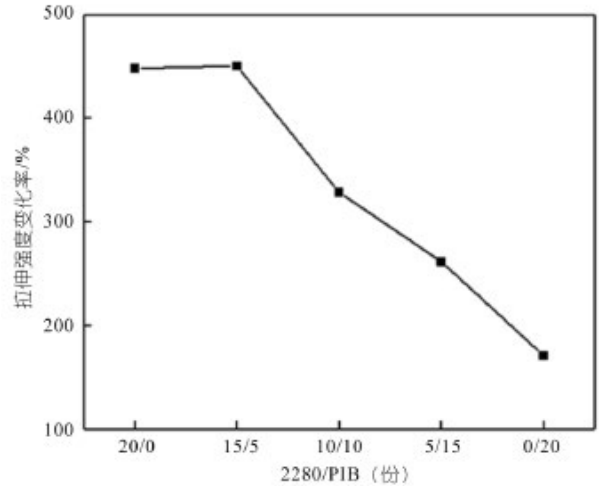


图 8 老化前后共混胶高温拉伸强度变化率

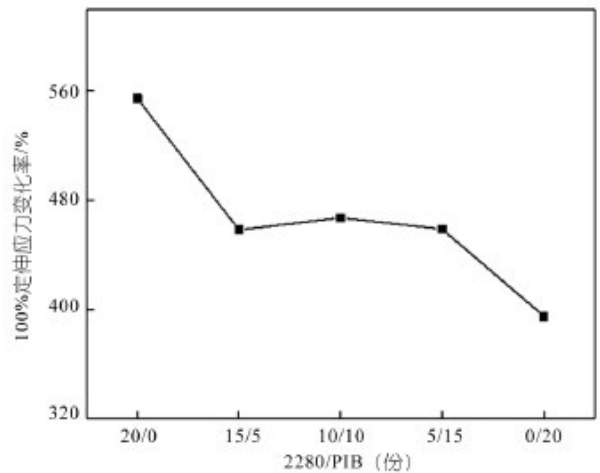


图 9 老化前后共混胶高温 100% 定伸应力变化率

在高温拉伸条件下, 随着 PIB 用量的增加, 如图 8, 共混胶拉伸强度变化率呈现逐渐降低的趋势; 如图 9, 共混胶 100% 定伸应力变化率整体呈现降低的变化趋势, 这是由于分子量较大的 PIB 对 EPDM/POE 大分子的较强缠结作用, 降低了增塑剂的迁移效应和参与了体系的交联作用所引起的, 改善了共混胶的耐老化性能, 同时提高了共混胶的耐高温性能。

3 结论

通过调控石蜡油 2280 和低分子量聚异丁烯的比例, 随着低分子量聚异丁烯用量的增加。

(1) 提高了共混胶的交联程度,但也使胶料的门尼黏度增大,降低了胶料的流动性。

(2) 热氧老化前,可提高共混胶的常温拉伸强度及模量,显著改善共混胶的高温拉伸力学性能。

(3) 热氧老化后,由于增塑剂的迁移,共混胶的常温拉伸行为及高温拉伸行为略有改善。

参考文献:

[1] 刘登祥. 橡胶及橡胶制品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
 [2] 朱玉俊. 介绍一种新型弹性体材料——聚烯烃弹性体 (POE)[J]. 化工新型材料, 1998(10):20-22+30.
 [3] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Effect of softening system on the aging and high temperature resistance of EPDM/POE blended rubber

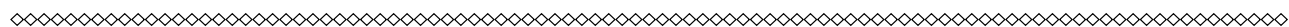
Gong Weiyang¹, Zhang Yong², Deng Tao^{1*}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;
 2. Luohe Litong Hydraulic Technology Co. LTD., Luohe 462000, Henan, China)

Abstract: The influence of the combined dosage of paraffin oil 2280 and low molecular weight polyisobutylene (PIB) on the tensile mechanical behavior of EPDM/POE blended rubber before and after thermal oxidative aging at room temperature and high temperature was studied by changing the formulation of the softening system of EPDM/POE blended rubber. Research has shown that as the amount of polyisobutylene increases, the degree of crosslinking of the blended rubber can be improved; Before thermal oxidative aging, the modulus and tensile strength of the blended rubber increase at room temperature and high temperature, and the high-temperature resistance of the blended rubber is significantly improved; After thermal oxidative aging, the mechanical properties of the blended rubber slightly improved at room temperature and high temperature.

Key words: ethylene propylene rubber; polyolefin elastomers; paraffin oil 2280; polyisobutylene

(R-03)



废旧轮胎回收突破, 卡博特推广循环型炭黑

Breakthrough in waste tire recycling, Cabot promotes circular carbon black

卡博特公司在 2023 年的国际橡胶会议 (IRC 2023) 上, 大力推广其创新产品 STERLING®SO-RC110, 这是一种融合了 10% 回收炭黑 (rCB) 的循环型半补强炭黑。该产品的推出标志着卡博特公司在废轮胎回收利用领域的重大突破, 同时也展现了全球轮胎行业对环保和可持续发展的日益重视。

STERLING® SO-RC110 的开发基于卡博特公司的 EVOLVE® 可持续技术平台。这款新型炭黑不仅继承了 ASTM N550 型炭黑的所有优良特性, 而且通过共混造粒技术, 加入了国际可持续发展和碳认证机构 (ISCC PLUS) 认证的回收炭黑。这意味着, 该产品在保持高质量的同时, 也提高了环保性能。

据了解, 这款新型炭黑在乘用车胎侧胶和汽车密封条等方面的应用, 将极大地提升产品性能。它不仅是对传统炭黑 STERLING® SO 的升级, 更是卡博特公司在环境保护和资源循环利用方面的一次重要尝试。

作为一个致力于可持续发展的企业, 卡博特公司的这一举措得到了行业内外的广泛关注和肯定。STERLING® SO-RC110 的推出不仅展示了卡博特公司在材料科学领域的创新能力, 也为全球轮胎行业提供了一个循环利用废旧轮胎的有效途径。

编自“炭黑产业网”

(R-03)