

EPDM 受热氧化与动态流变行为*

曹艳霞 郑强** 杜森

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用动态流变学方法研究了三元乙丙橡胶(EPDM)高温氧化与动态粘弹响应之间的关系.在熔体状态下,EPDM 的动态粘弹行为随温度升高而改变,呈现出非均相结构的流变响应特征;加入复合抗氧剂后,EPDM 在一定的时间范围内,呈现均相体系的流变响应特征.这些结果表明,流变响应特征的改变与受热导致 EPDM 熔体氧化进而引起结构的改变密切相关.低频区域粘弹函数对 EPDM 结构变化具有敏感响应,200 ~ 220℃可明显观察到受热氧化导致 EPDM 结构的生成.

关键词 EPDM, 热处理, 氧化, 动态流变行为

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种被广泛应用的户外电器绝缘弹性体^[1,2]和汽车用材料^[3,4].在加工和使用过程中,由于光、热以及各种辐射的影响,EPDM 的受热氧化不可避免.对此人们予以极大关注并采用如 DSC 表征、力学性能测试^[5-7]等进行分析,迄今,很少见到有关采用动态流变学方法进行研究的报道.

以小幅度振荡剪切方式进行动态流变测定,其过程不会对材料本身结构造成影响或破坏,并且高分子材料所呈现的粘弹响应对形态结构的变化十分敏感^[8].近年来,动态流变学有效地被应用于表征聚合物形态结构^[9-11].在我们报道用动态流变学测定考察高密度聚乙烯(HDPE)氧化交联研究结果的基础上^[12,13],本文借助动态流变方法中各种粘弹函数的频率或时间扫描方式,考察受热氧化对 EPDM 结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

EPDM 为美国 Dupont Dow Elastomers Co. Ltd 产品,其分子特征参数由表 1 给出.四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(主抗氧剂 1010 为上海化学试剂股份有限公司产品,[三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸三酯]助抗氧剂 168 为江苏省宜兴市创业化工有限公司产品.

1.2 试样制备

将加入重量分数均为 0.3% 的主抗氧剂和助抗氧剂的 EPDM 在 Haake 转矩流变仪中进行熔融

共混(温度 150℃,转速 60 r/min,时间 10 min).然后在 150℃下,分别将纯 EPDM(记为 EPDM1)以及含抗氧剂的 EPDM(记为 EPDM2)热压成直径为 25 mm、厚度约 1.5 mm 的圆形试样,用于受热氧化和流变测试.

Table 1 Molecular characteristics of EPDM

Trade name	Content of ethylene (wt %)	Content of propylene (wt %)	Content of ENB (wt %)	Mooney viscosity (125℃)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
EPDM4520	50%	45%	5%	20	82200	232600

1.3 动态流变测试

采用先进流变扩展系统(Advanced rheometric expansion system, ARES),以平行板方式,分别对样品进行动态频率扫描和动态时间扫描测试.其中动态频率扫描时温度为 180℃、200℃和 220℃,频率范围为 0.025 ~ 100 s⁻¹,采用由低频到高频的方式;动态时间扫描频率为 0.05 s⁻¹.所有测试的应变幅度均为 3%.每次测试均使用新试样,应变均保持在线性粘弹范围.

为研究氧化对 EPDM 流变行为的影响,分别对 EPDM1 进行不同时间的热处理,然后再进行动态流变测试.将样品置于 ARES 加热炉内平板上,调节升温至 220℃,待温度平衡后,调节两平板间距.随后(1)立即进行动态频率扫描,热处理时间记为 0 min,(2)恒温放置 15 min 后进行频率扫描,热处理时间记为 15 min,(3)恒温放置 40 min 后进行频率扫描,热处理时间记为 40 min.

* 2004-03-05 收稿,2004-04-08 修稿;国家杰出青年科学基金(基金号 50125312)和国家重大基础研究计划“973”(项目号 G1999064800)资助项目; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 氧化对 EPDM 动态流变行为的影响

图 1 给出了上述热处理后 EPDM1 储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 与频率 (ω) 的关系曲线. 可见, EPDM1 在 220℃ 下的流变特征强烈依赖于测试前的恒温热处理时间. 热处理时间越长, 模量越高. 热处理时间为 15 min 时, 低 ω 区域的 G' 明显增加, 并且出现所谓的“第二平台”特征. 当热处理时间为 40 min 时, 低 ω 区域的平台特征更加明显, 且向高 ω 移动, 呈现出更高的模量. 通常认为, 低 ω 区域平台特征的出现是由于体系内部形成了诸如团聚、骨架、网络等有序结构所致^[14-16]. G'' 也呈现类似行为. 上述结果表明, 长时间热处理后, EPDM1 可能由于氧化而形成某种网络结构. 动态流变测试结束后, 发现恒温 40 min 的样品与空气接触边缘由白色变为深黄色, 用环己烷对该样品进行抽提, 除少许深黄产物不溶解外, 并无其它不溶物产生. 这表明在实验条件下, 氧化虽

然造成了 EPDM1 结构的变化, 导致某种程度分子链的交联反应, 但尚未到达高度的凝胶化. 这是因为本文所采用的动态流变平行板测试模式, 仅圆形样品的边缘暴露于空气环境中, 因此, 测试时间范围内受热氧化导致 EPDM 某种程度结构生成是有限的. 然而, 这也恰恰表明, 动态流变行为对微结构变化具有敏感响应.

为验证上述结果, 在 EPDM1 中添加主抗氧剂 1010 和助抗氧剂 168. 图 2 给出了经不同时间热处理的 EPDM2 动态流变测试结果. 与图 1 相比较, 明显特征是曲线未出现平台, 且低 ω 区域 $\lg G'$ 、 $\lg G''$ 与 $\lg \omega$ 关系接近均相体系所呈现的线性粘弹关系^[9], $\lg G' \propto 2\lg \omega$, $\lg G'' \propto \lg \omega$, 斜率分别为 2 和 1, 且动态流变行为对不同的热处理时间无明显依赖性, 曲线基本重合. 此外, 恒温 40 min 的试样边缘微微泛黄. 对其进行抽提, 发现无任何不溶物. 上述结果充分表明, 复合抗氧剂有效地抑制了 EPDM 氧化反应的发生.

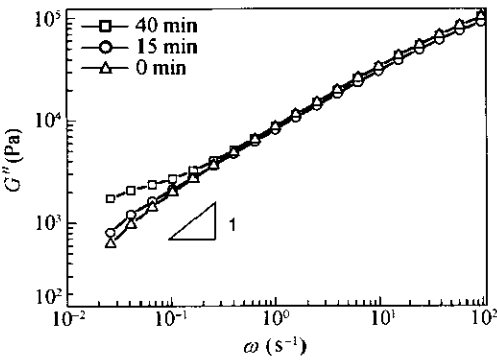
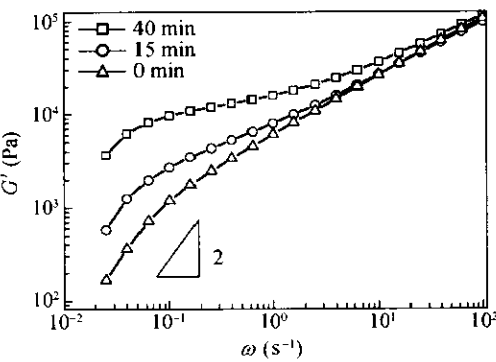


Fig. 1 The relationship of storage modulus (G'), loss modulus (G'') and frequency (ω) at 220℃ for EPDM1 subject to different annealing time

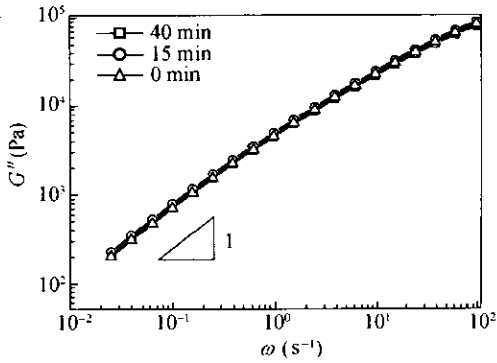
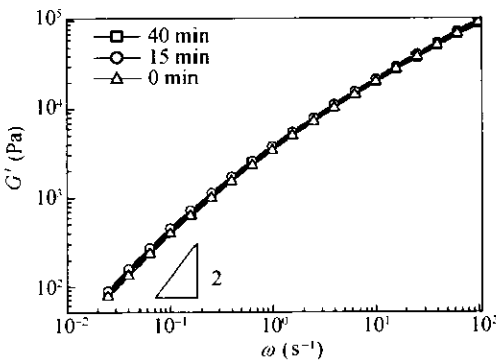


Fig. 2 The relationship of storage modulus (G'), loss modulus (G'') and frequency (ω) at 220℃ for EPDM2 subject to different annealing time

图 3 给出了 EPDM1 和 EPDM2 在不同恒温热处理后的复数粘度 (η^*) 与 ω 之间的关系曲线.

可见, 低 ω 区域 EPDM1 的 η^* 随热处理时间的延长明显增大, 且粘度曲线斜率随热处理时间延长

而增加,表明其内部结构化程度逐渐增大. 而 EPDM2 的 η^* 随热处理时间的变化则不显著. 这与基于 G' 、 G'' 与 ω 关系的分析结果是一致的.

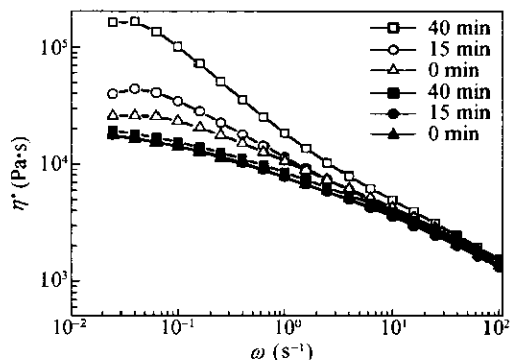


Fig. 3 The relationship of complex viscosity(η^*) and frequency(ω) for at 220°C EPDM1 (open), EPDM2 (solid) subject to different annealing time

从图 4 给出的 EPDM1 的 $\tan\delta$ 与 ω 关系可以看出,不同恒温热处理下 EPDM1 的 $\tan\delta \sim \omega$ 曲线表现出相同的流变特征,即随 ω 的增加, $\tan\delta$ 值先降低再增加, $\tan\delta \sim \omega$ 存在一明显的谷值.需要指出,这不同于文献[12]、[16]所报道的形成网络结构时 $\tan\delta$ 出现峰值的响应特征.我们认为,这缘于动态流变测定时不同的扫描方式.设定 ω 由低至高为方式(I);反之,为方式(II).图 5 给出了不同扫描方式对 EPDM1 粘弹函数的影响结果.可见,在不同 ω 的 a_1 、 a_2 区域,两种扫描方式所得 $\tan\delta$ 值不同.在 a_1 区,方式(I)的 $\tan\delta$ 值高于方式(II)的 $\tan\delta$ 值;而在 a_2 区,则相反.有趣的是,在 ω 约为 0.04 s^{-1} 时,两种扫描曲线相交.这是由于在 a_1 区,与方式(II)相比较,方式(I)的扫描时间即样品经历的受热时间较短;而在 a_2 区则相反.扫描所经历的时间越长,对应于较低的 $\tan\delta$ 值,表明 EPDM1 的分子链段运动越困难.在 $\omega = 0.04 \text{ s}^{-1}$ 附近,样品按(I)、(II)方式扫描经历的热历史几乎相同,所用的时间均约为 800 s.我们认为,这种与扫描方式相关的 $\tan\delta$ 值的变化,正体现了样品结构与其所经历的热历史的密切相关性.由此容易理解,图 4 中在相同的测试 ω 下,随恒温受热时间的延长 $\tan\delta$ 减小是缘于分子链被“固定”的程度增加.需要指出,在高 ω 区域,(I)、(II)所测的 $\tan\delta$ 值相同,是由于高 ω 对应于短时驰豫,EPDM1 和 EPDM2 结构的差异不能体现.这与许多非均相体系呈现的动态流变行为是一致的[12, 16].

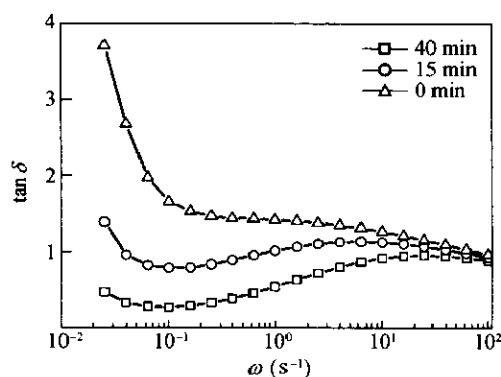


Fig. 4 The relationship of $\tan\delta$ and ω at 220°C for EPDM1 subject to different annealing time

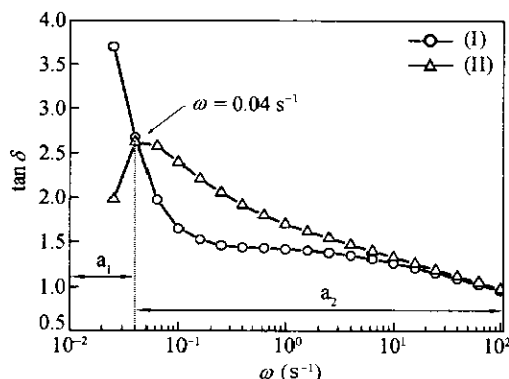


Fig. 5 Comparison of ω dependence of $\tan\delta$ at 220°C for EPDM1 measured under different ω Sweep: from low to high(I), from high to low(II)

为探求上述动态流变行为变化的原因特别是热氧化的诱导因素,考察了由图 6 给出的含有复合抗氧化剂 EPDM2 经不同热历史后的 $\tan\delta \sim \omega$ 关系.发现 EPDM2 的 $\tan\delta$ 几乎不随受热时间延长而变化.图 7 给出了不同频率扫描方式对 EPDM2 的 $\tan\delta \sim \omega$ 关系的影响.显然,与 EPDM1(图 5)相比较, ω 扫描方式对动态流变行为没有影响.这充分证明,由 EPDM 微结构变化导致的动态流变响应与其受热氧化有关.

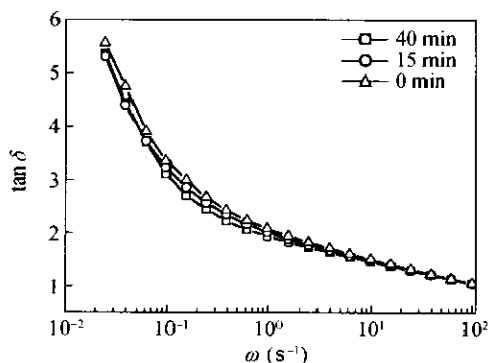


Fig. 6 The relationship of $\tan\delta$ and ω at 220°C for EPDM2 subject to different annealing time

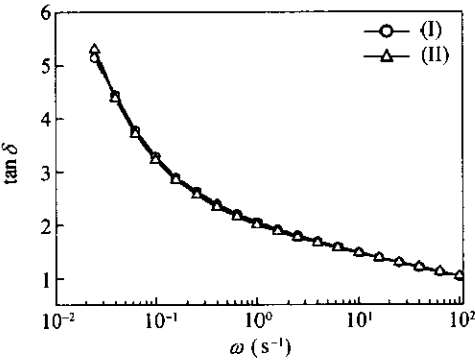


Fig. 7 Comparison of ω dependence of $\tan\delta$ at 220℃ for EPDM2 measured under different ω
Sweep: from low to high (I), from high to low (II)

2.2 受热氧化与温度关系

图 8 给出了 180℃、200℃和 220℃ 3 个温度下 EPDM1 和 EPDM2 的 $\tan\delta \sim \omega$ 关系.由 (b)可见, EPDM2 在不同温度下的动态流变响应的变化趋势是相似的.通常,温度越高,大分子链的弛豫越容易.与较低温度比较,温度升高使 $\tan\delta$ 值增大.与 (b)不同的是, (a)所显示的 EPDM1 的 $\tan\delta$

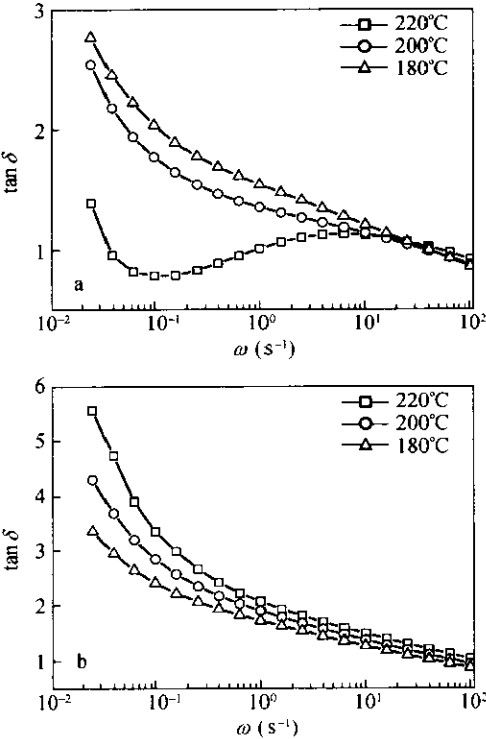


Fig. 8 The relationship of $\tan\delta$ and ω at different temperatures for EPDM1 (a) and EPDM2 (b)

在较高温度(220℃)出现谷值,意味着存在结构弛豫;同时(a)中温度越高, $\tan\delta$ 越低.需要指出,通常无结构存在或变化的高分子体系的 $\tan\delta$ 与温度关系符合 (b)所示的规律,即 $\tan\delta$ 随温度升高而增大. (a)的现象清楚表明,正是由于受热导致 EPDM 结构生成,使其弛豫反而变得困难.同时, 200 ~ 220℃可明显观察到受热氧化导致 EPDM 结构的生成.

2.3 受热氧化与时间关系

图 9 给出了 220℃下 EPDM1 和 EPDM2 的 G' 的时间扫描曲线.可见,在扫描时间范围内, EPDM2 的 G' 值几乎不随时间延长而变化;而当时时间达到约 15 min 时, EPDM1 的 G' 即开始变化,且随时间的延长而逐渐增大.这意味着存在某种“网络结构”的趋势增大.

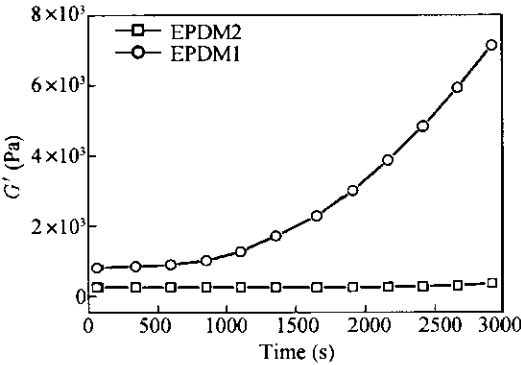


Fig. 9 The dependence of G' on time at 220℃ for EPDM1 and EPDM2

上述研究结果表明,熔体状态下的动态流变行为对受热氧化导致的 EPDM 微结构变化有敏感响应.低频区域 $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$ 关系中第二平台的出现,缘于 EPDM 内部形成的物理网络结构.不同的扫描方式导致 $\tan\delta \sim \omega$ 关系曲线形状的不同,证明 EPDM 受热时导致的结构变化具有时间依赖性. 200 ~ 220℃可明显观察到受热氧化导致 EPDM 结构的生成.需要指出,由于本文实验采用的动态流变测定仅样品边缘暴露在空气环境中,直接受热氧化的程度是有限的,且受热氧化具有测定平行板径向梯度分布的不均一特征,氧化导致的结构变化的定量研究具有相当难度,进一步深入研究有待与其它方法结合进行.

REFERENCES

- 1 Rry I, Khastgir D. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53: 297 ~ 304
- 2 Canaud C, Yuan Viscone L L, Send M A, Ries N. *Polym Degrad Stab*, 2000, 70: 259 ~ 262
- 3 Jablonowski T L, Faiman D T. *J Elastomers and Plastics*, 1991, 23: 119 ~ 125
- 4 Giic-Markovic M, Choudhury N R, Dimopoulos M, Matisons J G. *Polym Degrad Stab*, 2000, 69: 157 ~ 168
- 5 Abdel-Aziz M M, Basfar A A. *Polym Testing*, 2000, 19: 591 ~ 602
- 6 Gamlin C D, Dutta N K, Choudhury N R. *Polym Degrad Stab*, 2003, 80: 525 ~ 531
- 7 Zaharescu T, Meltzer V, Vilcu R. *Polym Degrad Stab*, 1998, 61: 383 ~ 387
- 8 Utracki L A. *Polymer Alloys and Blends*. New York: Carl Hanser, 1989. 131 ~ 135
- 9 Zheng Q (郑强), Yang B B (杨碧波), Wu G (吴刚), Li L W (李立伟). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1999, 20(9): 1483 ~ 1490
- 10 Zhang X W, Pan Y, Zheng Q, Du M. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 3166 ~ 3127
- 11 Zheng Q, Song Y H, Wu G, Song X B. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 983 ~ 992
- 12 Wu G, Song Y H, Zheng Q, Du M, Zhang P J. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88: 2160 ~ 2168
- 13 Wu G (吴刚), Zheng Q (郑强), Jiang L (江磊), Song Y H (宋义虎). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2004, 25(2): 357 ~ 360
- 14 Munstedt H. *Polym Eng Sci*, 1981, 21(5): 259 ~ 270
- 15 Aranguren M I, Mora E, DeGroot J V, Macosko C W. *J Rheol*, 1992, 36(6): 1165 ~ 1183
- 16 Romani F, Corrieri R, Braga V, Ciardelli F. *Polymer*, 2002, 43: 1115 ~ 1131

RELATIONSHIPS BETWEEN THERMO-OXIDATION AND DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF EPDM

CAO Yanxia, ZHENG Qiang, DU Miao

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The study on the dynamic rheological behavior at molten state for ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) was conducted with an advanced rheometric expansion system (ARES). It was found that dynamic rheological functions such as dynamic storage modulus (G'), dynamic loss modulus (G'') and dynamic loss tangent ($\tan\delta$) at low frequency region can sensitively reflect the change of structure of EPDM. On the basis of the difference of dynamic rheological properties between virgin and antioxidant-added EPDM, the characteristic rheological behavior of EPDM subjected to annealing was attributed to the thermo-oxidation of EPDM at molten state. The results measured by rheological tests revealed that within the temperature region from 200°C to 220°C the thermo-oxidation of EPDM could be detected distinctly.

Key words Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Annealing, Oxidation, Dynamic rheological behavior