

三元乙丙橡胶/尼龙高性能弹性体结构与性能的研究*

马 军 冯予星 雷昌纯 朱玉俊

(北京化工大学材料与科学学院 北京 100029)

摘 要 通过 DSC、DMA、TEM 及 SEM 研究了三元乙丙橡胶/尼龙(EPDM/PA)共混物结构与性能,按照各级结构形态的特点,可大致分为三个层次的结构:初级结构即氯化聚乙烯(CPE)锚入或镶嵌在 PA 中形成分散相颗粒中的结构;中级结构指分散颗粒在基体中的采取的微纤形态;高级结构是外力作用下共混物形成的由一定数量微纤组成的可传递应力的聚集体结构.这种多层次结构决定了共混体系兼具 EPDM 与 PA 的优点,综合性能优异.物理机械性能及热氧老化性能比较表明,PA 改性的 EPDM 是理想的高性能弹性体.

关键词 三元乙丙橡胶, 聚合物共混物, 结构, 性能, 热撕裂

为了满足国防工业某些领域的要求,迫切需要研制一种成本相对低廉、(热)撕裂强度高、耐磨、生热小,并且在苛刻的使用条件下(如长时间的热氧老化作用)物机性能保持率高的弹性体,其中包括车辆用橡胶履带板^[1]. 三元乙丙橡胶(EPDM)是一种低的不饱和度的橡胶,其主链由化学稳定的饱和烃组成,分子内无极性取代基,分子间内聚能低,分子链在宽的温度范围内保持柔顺性,第三单体的含量不超过共聚物总量的 10wt%,这种结构特点使 EPDM 具有优异的耐热氧化性、耐化学稳定性及良好的冲击弹性,然而其强度低、自粘性及互粘性不好^[2]. 共混改性是利用现有材料开发新产品的有效途径. 尼龙(PA)具有优良的机械强度、耐磨性、耐油性、韧性和耐热性. 采用增容剂氯化聚乙烯(CPE),用 PA 补强 EPDM,优选工艺路线^[3]及配合体系^[4],可大幅度提高硫化胶的撕裂强度、拉伸强度、降低磨耗及动态生热^[5],初步研制出物理机械性能优良且耐热氧化的高性能弹性体配方.

近年来,聚合物共混得以详尽研究,但有关树脂补强橡胶的论文数量甚少,该材料的结构与性能的探讨更是鲜于报道. 本文研究了 EPDM/PA 共混物多层结构次与性能的关系,给出了该材料与国外同类产品性能的比较.

1 实验部分

1.1 原材料

EPDM,牌号为 501A,日本住友株式会社产

品;PA,牌号为 150 型共聚尼龙(共聚比尼龙 6/66/1010 = 20/10/70),上海赛璐璐厂产品;炭黑, N220,天津海豚炭黑厂产品;CPE,40 型,山东维坊化工厂产品;其它常用配合剂均为市售.

1.2 基本配方

EPDM501A 70phr, PA 30phr, CPE 15phr, 炭黑 35phr, SA 1phr, ZnO 5phr, DCP 4phr.

1.3 加工工艺

PA/CPE 共混物的制备 将 PA 放入烘箱,在 80℃ 干燥 24h,然后与 CPE 在 160℃ 下混炼 5~20min,下片,称量.

EPDM/PA/CPE 共混物的制备 EPDM 与 PA/CPE 在 160℃ 下混炼 3~15min,下片,称量. 设定辊温 40~50℃,加入配合剂,加工方法同普通橡胶.

1.4 测试

硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、伸长率等静态力学性能的测试均按照相应的国家标准执行.

1.4.1 共混胶料的热力学性能测试 采用 DSC-3 型差示扫描量热仪测试共混胶的热力学相容性. 测试条件:氮气保护,升温速率为 10℃/min,测量温度范围为 -80℃ 至 +100℃.

1.4.2 共混胶料的动态力学性能测试 硫化的共混胶料力学损耗正切 $\tan\delta$ 用 DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测试,测试条件:温度选择 -100℃ 至 120℃;频率为 11Hz;两倍应变振幅 0.25%;升温速率为 3℃/min.

1.4.3 共混胶料相态结构测试 将共混胶料在

* 1999-09-28 收稿,2000-01-05 修稿;国家九五攻关项目(基金号 95-HG-8)

液氮下冷冻切片,用 OsO_4 染色,在 TEM(H-800-1 型,分辨率 2.04 埃)下观察两相共混情况.将试样拉伸断口及常温刀口切断口表面喷金或用甲酸刻蚀 4h,用 SEM(S-2501 型)观察试样断裂口形貌.

2 结果与讨论

2.1 共混物的多层次结构与性能

共混体系 EPDM/PA/CPE 具有复杂的多层次结构,按照各级结构形态的特点,可大致分为三个层次的结构.

2.1.1 初级结构 初级结构指分散相颗粒自身的结构.加工过程中,在热辊上使 PA 熔融,加入 CPE 共混 5~20min.由于 CPE 与 PA 发生化学反应^[6],CPE 锚入或镶嵌在 PA 中,二者的共混体成为分散相,均匀分布于基体胶 EPDM 中.由两种物质锚入或镶嵌而形成分散相颗粒的结构称为该共混体系的初级结构.这种结构一方面降低了 PA 的极性,提高 PA 与 EPDM 的相容性;另一方面降低了 PA 的模量与结晶度,使之与 EPDM 靠拢.

TEM 分析见图 1.观察图 1 的分散相,图 1

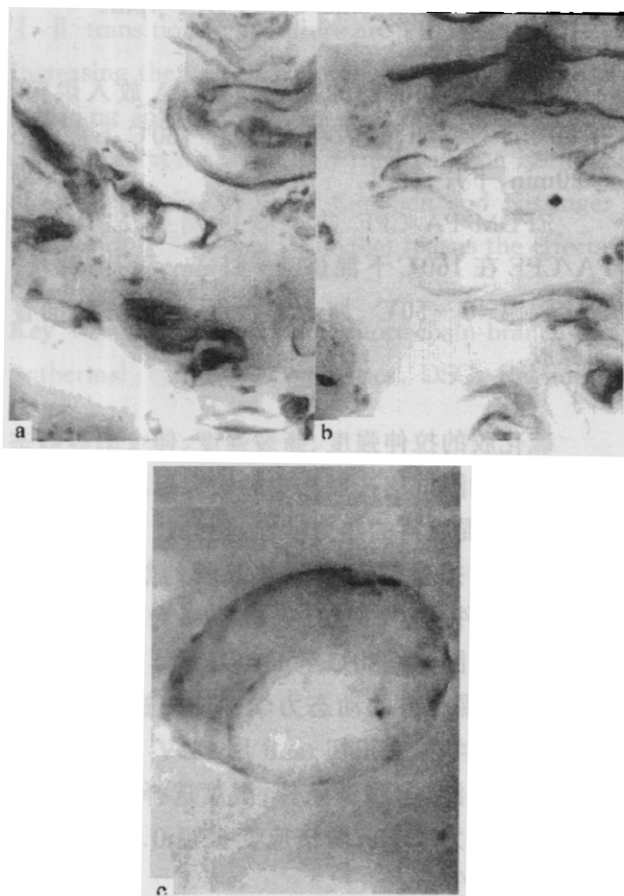


Fig. 1 TEM micrographs of EPDM/PA/CPE(70/30/15) blends showing the structure of disperse phase

(a) 放大倍数为 6.0k, 图 1(b) 8.0k, 图 1(c) 40.0k,可以看出分散相是两种物质的锚入或镶嵌结构,由于 CPE 与 PA 的着色度相差不大,因切片薄厚不匀造成的明暗差异要大于染色造成的二者之间的差异,仅由 TEM 无法确定哪一种物质是锚入的物质.

DSC 分析所测得 PA 的 $T_g = 366.8\text{K}$, EPDM 的 $T_g = 220.8\text{K}$, CPE 的 $T_g = 271.8\text{K}$. 对于 433K 熔融共混 15min 的 PA/CPE 体系, PA 的 $T_g = 347.8\text{K}$, CPE 的 $T_g = 292.6\text{K}$, PA 的 T_g 向低温方向移动了 19K, CPE 的 T_g 向高温方向移动了 20.8K, 二者的 T_g 之差共混前为 95.0K, 共混后减小为 55.2K, 说明 CPE 与 PA 相容性良好. 共混体系 EPDM/PA/CPE, EPDM 的 $T_g = 220.9\text{K}$, CPE 的 $T_g = 285.6\text{K}$, PA150 的 $T_g = 343.8\text{K}$.

对照共混前后各组分的 T_g 可知, 熔融共混后 EPDM 与 PA 的 T_g 之差为 122.9K, 而 EPDM 与 PA 的共混前 T_g 之差为 146.0K. 进一步对 T_g 之差考察, 分析到三种情况: 三元共混体系有三个 T_g , 说明这是一个典型的多相共混体系; 在 EPDM 基体胶中加入 PA 对 EPDM 的 T_g 不产生影响; EPDM/PA 体系在加入增容剂 CPE 后, 尽管 EPDM 的含量相对降低, 但 EPDM 的 T_g 几乎不变. 以上几点说明, CPE 对 EPDM/PA 的增容作用不同于一般的共混增容体系, CPE 的增容作用是定向的, 即在保持本身结构特点的同时, 通过极性基团向 PA 相中渗透. 我们在前面用 TEM 也观察到分散相颗粒是两种物质镶嵌的结构.

过去对界面多作两相相互渗透的模式来描述, 但也有人注意到这种倾向于一侧的渗透作用. 例如 Han^[7] 在讨论 PA 和改性 PA 共混时也用了锚入的概念. 我们认为这可能是更普遍的现象, 而且渗入对方一侧的一相的作用更易得到充分的发挥. 本体系中, 增容剂 CPE 借其功能团锚入或镶嵌在分散相颗粒中, 降低了 PA 的极性, 降低了 PA 的结晶程度, 增加了 PA 在基体中的分散程度, 同时 CPE 对 PA 也起到了降低模量及一定程度的增韧的作用. 故 PA 的补强作用得到充分的体现.

DMA 分析图 2 固定频率下发黑并用胶的动态力学损耗角正切 T_g - δ - T 关系图. 无论加与不加增容剂, 都有两个阻尼峰, 说明共混体系具有两相结构. 低温阻尼峰对应于 EPDM 的 T_g 峰, 高温阻尼峰对应于 PA 的 T_g 峰.

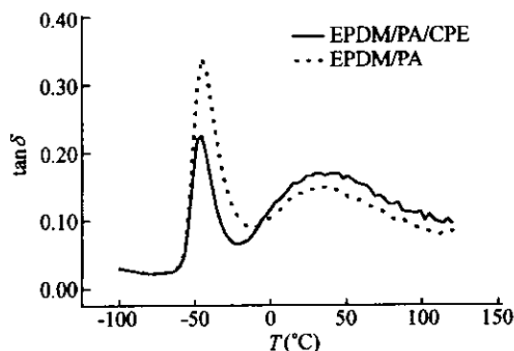


Fig. 2 $\tan \delta$ of EPDM/PA/CPE and EPDM/PA

由图 2 可见, PA 的 T_g 峰呈现为宽的转变区, 这是因为本实验所用 PA 为三元共聚尼龙(尼龙 6/尼龙 66/尼龙 1010 = 20/10/70)是不均匀的, 即不同的分子具有不同的化学组成. 之所以会发生这种化学组成的不均匀性, 是因为这三种单体的活泼性不同. 在聚合反应过程中, 较活泼单体的浓度逐渐下降, 致使在反应后期, 共聚物分子变得含有较多反应较慢的单体. 这样不均匀共聚物就具有分散的 T_g ^[8]. 因此, 在不均匀共聚物的动态性质曲线中, 表现出转变区由于不均匀性增加而造成的加宽效应. 另外, 在加工中造成的分散相一定程度的取向(如前面电镜观察), 也促进 T_g 的加宽.

将增容剂 CPE 加入 EPDM/PA 体系后, EPDM 的 T_g 几乎不变, 这说明 CPE 对 EPDM 的增容作用很有限. CPE 的玻璃化转变温度要低于 PA 的玻璃化转变温度, 所以分散相的玻璃化转变区变宽并向低温方向移动. 这些说明增容剂 CPE 的加入降低了 PA 的 T_g , 从而提高 PA 与 EPDM 的相容性.

分散相峰值的大小与分散相的体积分数及形态结构有密切关系, 若用损耗角正切 $T_g \delta$ 峰的高度表示玻璃化转变的强度, 则有以下一般规律: 构成连续相 EPDM 的组分其 $T_g \delta$ 峰值较高, 构成分散相的组分其 $T_g \delta$ 峰值较小; 在其它条件相同时, 分散相峰值随其含量的增加而提高, EPDM/PA 体系加入 CPE 后, PA 的峰值明显提高, 变宽, 并向低温方向移动. 这进一步证明增容剂锚入或镶嵌在 PA 分散相中. 相应地 PA 相的体积分数相对增大, EPDM 相的体积分数相对减少. 因此连续相 EPDM 的 $T_g \delta$ 峰值降低, 分散相 PA 的 $T_g \delta$ 峰值升高.

由 TEM、DSC 及 DMA 分析, CPE 锚入或镶

嵌在 PA 中形成分散相颗粒结构, 这种初级结构从本质上决定了 PAN 改性的 EPDM 兼具二者的优点, 综合性能优异.

2.1.2 中级结构 中级结构指分散相在基体胶中所采取的微纤状形态. 该结构使 PA 在低用量前提下对基体 EPDM 产生可观的补强效果. 三元共混物由热辊取下, 经特殊工艺处理分散相颗粒成微纤状, 以后的加工过程中微纤取向随机分布, 最后在硫化温度及上下模板的压力下, 微纤沿硫化片平面方向无规取向. 这种纤维状的分散相比小球状有更大的比表面积, 对于相同质量分数分散相, 微纤化具有更好的补强效果. 这种材料称为微纤复合材料(MFRC).

MFRC 的结构与性能不同于短纤维复合材料(SFRC). MFRC 的分散相尺寸极小, 图 3 是该材料刀切断口的 SEM 照片, 微纤呈棒状, 直径 1~3 μm , 长度 10~20 μm , 即长径比 6~10; SFRC 的分散相尺寸大, 理想情况下纤维呈棒状, 直径为数微米, 长度一般在 3mm 以上, 即长径比大约为数百乃至数千. SFRC 的分散相长度为 MFRC 的数百倍. 比较含有相同分散相分数的这两种复合材料, MFRC 具有优异的扯断伸长率大于(300%), 而 SFRC 的扯断伸长率不足 100%, 这是因为 MFRC 比表面积及界面接触区大、纤维长度短、纤维刚性相对高和分散性好. 拉伸 MFRC, 由于分散相小, 沿拉伸方向单位长度分散相受力均匀, 促使基体与分散相产生良好的“协同”形变, 所以扯断伸长率高. 拉伸 SFRC, 由于分散相大, 沿拉伸方向单位长度分散相受力不均匀, 基体与分散相的界面容易脱开, 所以扯断伸长率低.

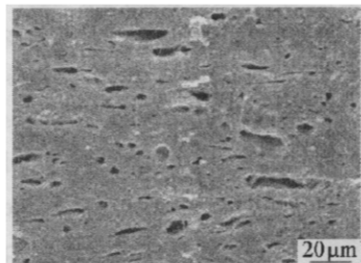


Fig. 3 SEM micrographs of EPDM/PA/CPE(70/30/15)

外力作用下 MFRC 的微纤首端与末端互相搭接, 最大程度发挥了 PA 的补强作用. 通常情况下, 橡胶是采用炭黑补强的. 本研究以三元共聚尼龙替代部分炭黑, 采用特殊工艺原位生成微纤, 这种中级结构可显著提高基体胶的撕裂强度, 尤其是热撕裂强度. 微纤复合材料的撕裂强度(配方

2)与纯粹用炭黑补强的 EPDM 硫化胶(配方 1)对比如表 1,EPDM 炭黑胶的(热)撕裂强度经过微纤状的 PA 补强后得到成倍提高。

Table 1 Comparison of mechanical properties of various recipes

Recipe	1	2
Hardness (Shore A)	81	80
Elongation at break (%)	380	360
Tear strength (kN/m 25°C)	38.5	57.2
Tear strength (kN/m 121°C)	8.6	17.2

Recipe 1 EPDM 100phr, CB 60phr, vulcanizing agent 4phr

Recipe 2 EPDM 70phr, PA 30phr, CPE 15phr, CB 35phr, vulcanizing agent 4phr

2.1.3 高级结构 高级结构指应力作用下弹性体内部传递应力的聚集体。外力作用下,基体胶传递应力,微纤的首端及末端成为应力集中体,向其四周诱发应力区,基体胶相应地产生剪切带屈服,一定数量的微纤应力区相互搭接形成一定尺寸的聚集体,称为共混体系的高级结构。弹性体受到外力作用时,是聚集体之间传递应力。当外力增大到某一临界值时,整个共混材料的破坏不是起始于微纤之间,而是始于聚集体之间的脱开。这种结构可从试样的断面形貌得到证实。

如图 4(a)所示 EPDM/PA/CPE 硫化胶扯断断面形貌,断口有许多伸出的直径约 20 μ m 的“小柱子”,前面观察到分散相微纤直径 1~3 μ m,显然断面的“小柱子”并非单个的微纤,这些“小柱

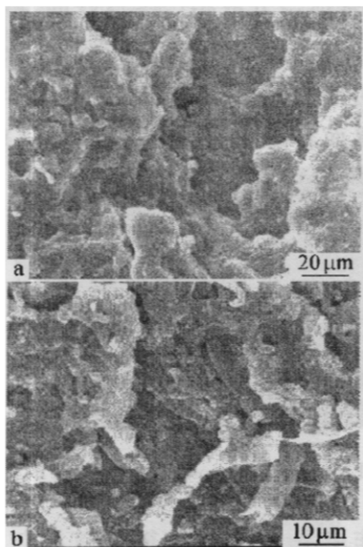


Fig. 4 SEM micrographs of EPDM/PA/CPE (70/30/15) blends broken in various environments

- a) Broken surfaces given by pulling specimen
b) Broken surfaces given by wearing and tearing specimen

子”恰恰是微纤形成的聚集体,共混物被扯断时,基体胶由于自身强度差,先行断裂,随后应力集中最大处的聚集体相互脱开。聚集体随外界受力环境的不同其尺寸发生变化。如图 4(b)所示磨损面上的挺出的直径 3~5 μ m 的小柱子,这些“小柱子”也是微纤的聚集体。磨损力作用下,基体胶首先被磨损,紧接着聚集体相互脱开。扯断力数值大,作用时间短,试样短时间内迅速被拉断,形成的聚集体尺寸大;磨损力数值小,作用时间长,试样长时间内逐步被破坏。所以磨损面显示的聚集体尺寸小。

2.2 弹性体性能比较

EPDM/PA 高性能弹性体与美军 1989 年装备的高性能弹性体^[9]二者的主要物理机械性能及老化性能比较如表 2。

Table 2 Comparison of mechanical properties of various recipes

Recipe	COV	M-60	EPDM/PA/CPE (75/25/12)
	Standard T-107	Standard T-142	
Tensile strength(MPa)	21.2	19.8	20.6
Hardness (Shore A)	64	69	81
Elongation at break (%)	520	510	380
Tear strength (kN/m 25°C)	47.5	55.4	65.8
Tear strength(kN/m 121°C)	27.2	20.6	23.7
After oven aging 70h at 121(°C)			
Elongation retention (%)	12	38	63
After oven aging 70h at 120(°C)			
Tensile retention (%)	45	57	100

表中第 2 列是美军代号为 COV 的装甲车辆装备的橡胶履带垫主要物理机械性能及老化性能,第三列是美军代号为 M-60 的主战坦克装备的橡胶履带垫的性能。相互比较得,EPDM/PA 具有优异的耐热氧化老化性能,各项物机性能,如拉伸强度、常温撕裂及热撕裂,已接近或超过美军的高性能弹性体的各项物理机械性能。虽然硬度偏大,但硬度大将导致应变小、生热小。有资料显示,美国以氢化丁腈橡胶制作的高性能弹性体的邵氏硬度为 78^[9]。车辆行驶过程中,由于高负荷、高冲击剪切强度的作用,弹性体内部会产生反复动态疲劳磨损及高温生热,芯部温度可达 150°C 以上。因此而产生的热氧老化作用使弹性体过早地崩花、掉块,其寿命远远达不到使用要求。所以耐热

氧老化性能的优劣是决定高性能弹性体使用寿命的最主要因素.本配方的热氧老化性能远远超过美国同类产品的热氧老化性能.

致谢 本文修改稿采纳了中国科学院化学研究所高分子物理实验室施良和先生及徐坚研究员的有益建议,在此致以衷心感谢.

REFERENCES

- 1 Zhang L Q(张立群), Geng H P(耿海萍), Chen S(陈松). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1996, 19(6): 325~330
- 2 Ma J(马军), Zhu Y J(朱玉俊). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 23(3): 186~191
- 3 Ma J(马军), Zhu Y J(朱玉俊). China Rubber Industry(橡胶工业), 2000, 47(6): 323~330
- 4 Ma J(马军), Zhu Y J(朱玉俊). China Rubber Industry(橡胶工业), 2000, 47(10): 588~596
- 5 Ma J(马军), Zhu Y J(朱玉俊). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 22(6): 358~361
- 6 Coran A Y, Patel R. Rub Chem Tech, 1983, 56: 210~225
- 7 Chuang H K, Han C D. J Appl Polym Sci, 1985, 30(6): 2457~2474
- 8 Kim W N, Burns C W. J Appl Polym Sci, 1986, 32(1): 2989~3004
- 9 Touchet P. US patent, 4 843114. 1989-06-27

INVESTIGATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPDM/NYLON HIGH-PERFORMANCE ELASTOMER

MA Jun, FENG Yuxing, LEI Changchun, ZHU Yujun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Based upon the DSC, DMA, TEM and SEM observation, a study was made on the structure and property of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/ternary-nylon-copolymer (nylon6/66/1010 = 20/10/70)(PA) blending systems with excellent properties. The results show that there are three kinds of structure such as follows: After EPDM, PA and chlorinated polyethylene (CPE) being melt blended in 160°C, disperse particles, composed of PA and CPE would be formed. Because of chemical reaction, CPE anchored or inserted into PA. The junior structure refers to dispersed particle itself. It reduces the polarity of PA and improves the compatibility of PA and EPDM. On the other hand, it makes modulus and crystallinity of PA closer to those of EPDM. Some special treatment changes the shape of dispersed particles into a micro-fiber (intermediate structure) that could reinforce the EPDM matrix with smaller amount of PA. Also, it could improve magnificently the tear strength, especially hot tear strength of EPDM. EPDM/PA blend, named as micro-fiber rubber compound, has much better elongation at break than short-fiber rubber compound and the reason has been given. Only under the effect of external force, the senior structure, which is composed of aggregation bodies, comes into being. Each aggregation body, which could be proved by analysis of SEM observation of surfaces of fractured specimen, includes certain amount of micro-fibers. It is these sophisticated structures that make the blending system embrace merits of both EPDM and PA and gain excellent comprehensive properties. Compared with main properties of rubber compound cited in literature, EPDM elastomer reinforced by nylon has satisfactory mechanical properties and excellent heat and oxygen-resistance properties.

Key words EPDM, Polymer blend, Structure, Property, Hot tear