

研究简报

乙丙-氯丁共混胶的光学及电子显微镜观察*

梁恕湘 李德芬**
(化工部晨光化工研究院)

三元乙丙橡胶 (EPDM) 具有突出的耐老化性, 耐臭氧性, 耐酸碱性等。并且原料易得, 价格便宜, 是一种颇有发展前途的橡胶。得到加工应用方面的密切注视。然而 EPDM 不足之处是粘性差, 强度低, 硫化慢, 因此其应用范围受到了极大限制。为了改善其加工性能和机械性能, 常常与氯丁胶 (CR) 共混。但是由结构差异, 共混性能低劣。

许多作者认为 EPDM 与二烯类共混胶的硫化速度、交联密度、硫化剂、补强剂的活性等是决定共混性能之关键^[1-4], 而在共混胶中微观结构的形态导致互溶性之差异一直未引起注意, 实验证实的工作较为少见^[5]。本文用相差显微镜、透射电子显微镜等物化分析方法对 EPDM-CR 共混胶的微观结构和性能关系进行了探讨。实验结果证明, 用不同的共混方法改变共混胶的微观结构形态来提高其性能是可能的。因而使产品性能得到改善。

实验部分

1. 样品及其制备

以国产 EPDM 橡胶为实验样品。EPDM 与 CR 共混的基本配方为: EPDM:50, ZnO 2.5, ZDC1.5, M1.0, S2.0, 补强炭黑 (HAF) 变量; CR:50, MgO2.0, 硬脂酸 1.0, ZnO2.5, 补强炭黑 (HAF) 变量。硫化温度: $156 \pm 3^\circ\text{C}$ 。硫化时间: 40 分钟。

2. 萃取试验用样品基本配方和溶胶量测定

EPDM + CR100 (EPDM + CR 比例改变); ZnO5.0; MgO4.0; TMTS1.5; S2.0; M0.5。硫化温度: $156 \pm 3^\circ\text{C}$; 硫化时间: 40 分钟。

测量溶胶: 准确称取小块样品, 用 50% 环己烷的苯溶液萃取 40 小时后, 于 $40-50^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥恒重, 此重与原样重之差为溶胶重。

3. 相差显微镜样品的制备

样品用红外压片机制成约 10μ 薄膜, 在相差显微镜下用油浸法进行观察。

4. 共混胶横断面超薄片的制备

样品用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯共聚法进行包埋。在包埋时加入少量二乙烯苯可防止样品收缩。样品块在液氮冷气喷射下用超薄切片机切制, 用 KEM-1 透射电子显微镜观察。

* 1980 年 10 月 9 日收到。

** 参加工作的尚有古英瑞、古志盛同志。

结 果 和 讨 论

1. EPDM/CR 共混胶的混炼分散问题

从组成和结构角度来看, EPDM 系无定型结构, 用硫黄硫化, CR 胶拉伸时出现结晶。用氧化镁作交联剂, 二者能否共硫化问题, 显然是人们关心的。从萃取结果得知, EPDM 和 CR 共混胶几乎 90% 以上已经交联(如表 1)。

表 1 EPDM/CR 共混胶溶胶量变化表

EPDM/CR	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
溶 胶	8.2	8.8	10.1	8.8	7.2

从表 1 看出, 在 EPDM 与 CR 共混胶中, 共硫化是可能存在的。图 1 示出, 在 EPDM:CR = 50:50 的情况下, 相区的大小, 取决于混炼时间的长短。开始混炼时, 暗相 (CR) 呈块状分布于明相 (EPDM) 之间[图 1(a)], 混炼时间加长, 其分散状态发生明显变化, 相区尺寸明显变小, 但过炼后, 相区尺寸基本不再变化[图 1(c)]。

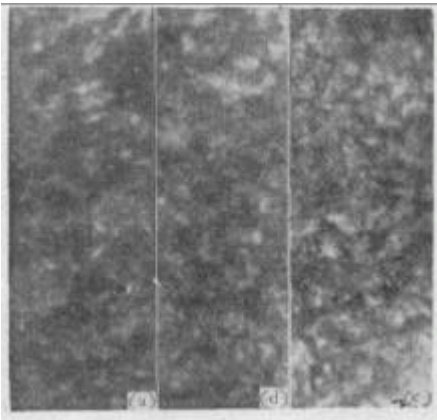


图 1 相差显微镜照片 $\times 600$

EPDM/CR = 50/50, (a) 混炼 9 分钟
(b) 混炼 12 分钟, (c) 混炼 15 分钟

电子显微镜观察说明[见图 2(a-d)], 长时间混炼, 明相 (EPDM) 和暗相 (CR) 相区之间产生某种相互错动和重新排列 [比较图 2(a) 和 (b)]。共混比中 EPDM 量增大, 混炼时, 暗区被拉开, 出现明显的结构纹路, 这种结构纹路随混炼时间加长, 不断增多[比较图 2(c) 和 (d)], 这与用光学显微镜观察的结果相符。因此结构差异甚大的两种高聚物可借助切应力的变化来制取较好的共混胶是可能的。

2. 补强炭黑对 EPDM + CR 共混胶的结构和性能影响

EPDM + CR 共混胶补强炭黑变量-强度曲线如图 3 所示。并用胶强度与二相中补强炭黑含量有关。随 EPDM 相中炭黑量增加, 强度上升, 在 CR 相中增加炭黑含量却出现明显的低强度(参看图 3)。

共混胶的力学行为尚与相区结构形态密切相关。图 4(a、b) 给出了纯胶加补强炭黑时相区的变化。炭黑在 EPDM 相中易分散均匀[图 4(a)], 在 CR 相中观察到聚结成块的炭黑[图 4(b)]。在 EPDM:CR = 50:50 时, 只加入除炭黑之外的其他配合剂的情况下, 相区界限不清[图 4(c)]。当 EPDM 和 CR 各加入 20 份炭黑, 出现较明显界面, 相区尺寸变小, 但在相界间发现炭黑聚结成团[图 4(d)], 可能是 CR 相对炭黑的排斥作用, 导致炭黑向异相迁移^[6]。随 CR 相中炭黑含量增加, 局部区域产生相分离, 并出现空洞[图 4(e)]。炭黑聚结和空洞可能是共混胶强度低劣的重要原因(参见图 3)。相反地随 EPDM 相中炭黑量增大, 可看到清晰的区域结构[图 4(f、g)]。当 EPDM/CR 中炭黑的分配为 4% 时, EPDM 相界很明显, 借助于补强炭黑和切应力的变化形成各种各样的结构纹路围成的区域结构[图 4(h、i)], 图中亦可看出, 结构一有少量分支, 使区域间保持一定的联系, 影响

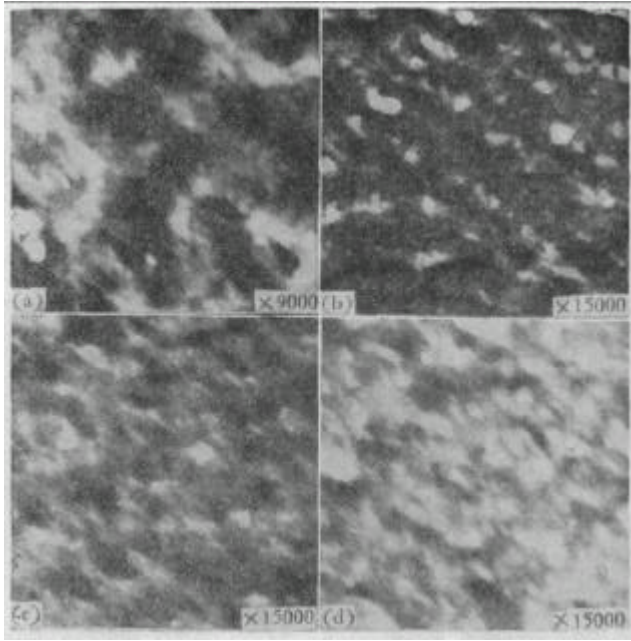


图 2 EPDM/CR 共混胶超薄切片电镜照片

- a EPDM/CR = 50/50, 混炼 5 分钟; b EPDM/CR = 50/50, 混炼 15 分钟;
- c EPDM/CR = 75/25, 混炼 15 分钟; d EPDM/CR = 75/25, 混炼 20 分钟

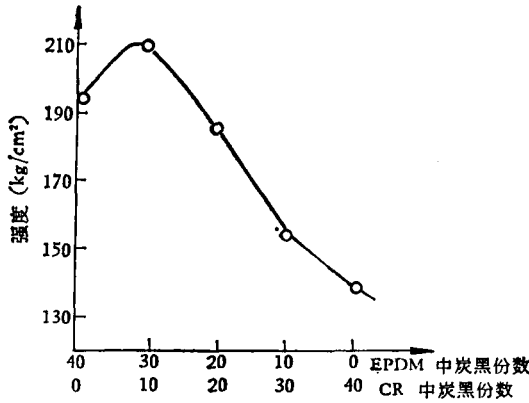


图 3 EPDM + CR 共混胶强度曲线

补强时区域结构的相互关系。区域的尺寸和形态与补强炭黑含量有关，与切应力大小有关。

考察上述结果，不难看出，参混过程中显微结构变化，均表现出共混胶与补强剂的亲和效应有关。EPDM 的大而柔软的分子链对补强炭黑有较大的亲和性，而 CR 分子链刚直，对补强剂的亲和力要小得多。炭黑对相区尺寸的变化贡献较大。

在观微结构分析的基础上，我们预先将 EPDM 与相应的补强剂制成具有预分散补强的 EPDM 母胶，然后再与 CR 母胶进行掺和，这样既可将柔软的 EPDM 大分子借助于补强剂的“架桥”作用向异相中导入微丝结构，当补强剂达到某一含量时，形成分相而不分离的

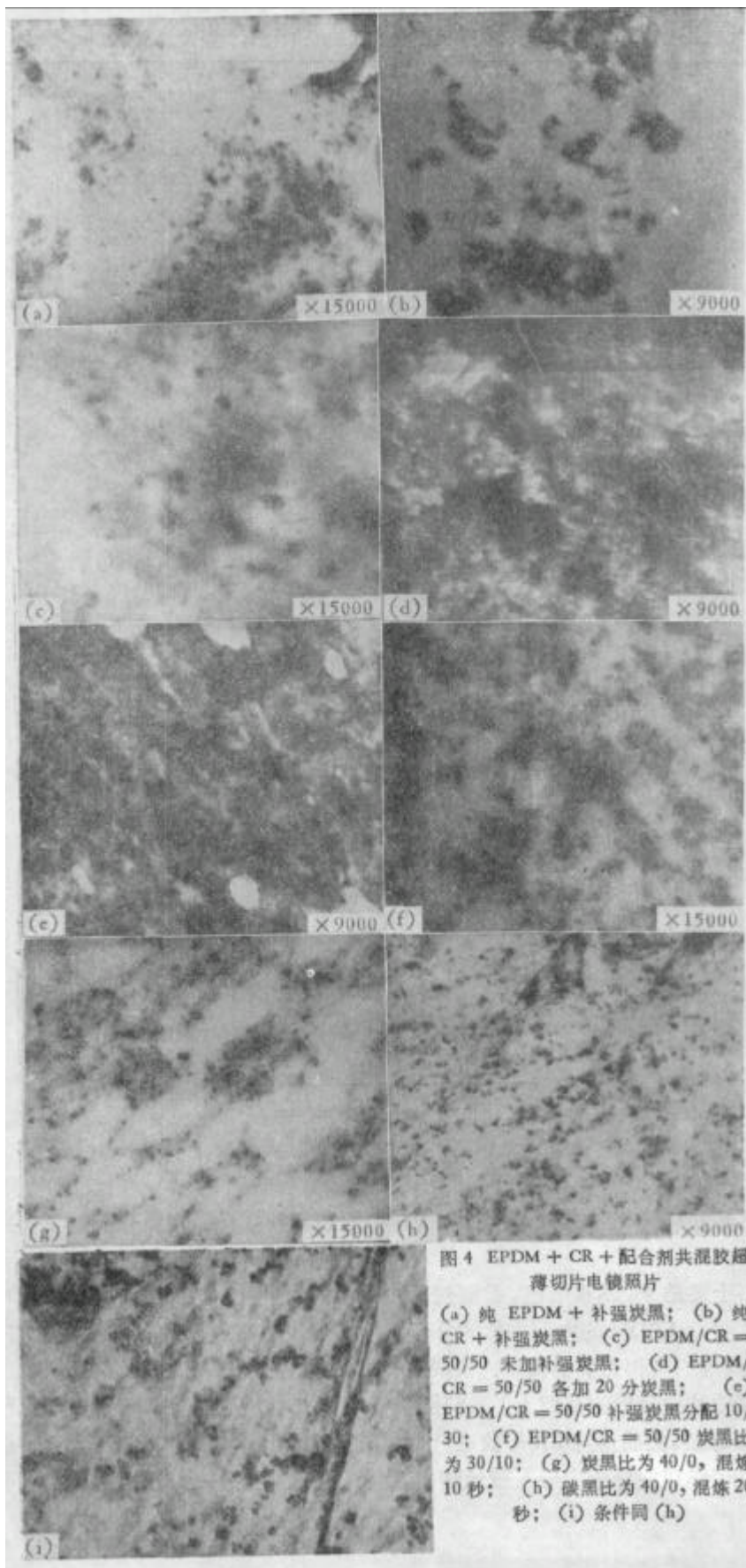


图4 EPDM + CR + 配合剂共混胶超
薄片电镜照片

(a) 纯 EPDM + 补强炭黑; (b) 纯
CR + 补强炭黑; (c) EPDM/CR =
50/50 未加补强炭黑; (d) EPDM/
CR = 50/50 各加 20 分炭黑; (e)
EPDM/CR = 50/50 补强炭黑分配 10/
30; (f) EPDM/CR = 50/50 炭黑比
为 30/10; (g) 炭黑比为 40/0, 混炼
10 秒; (h) 炭黑比为 40/0, 混炼 20
秒; (i) 条件同 (h)

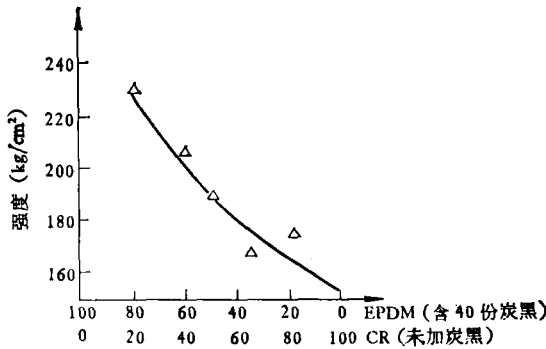


图 5 EPDM + CR 共混比对强度的影响

网状区域结构[图 4(g-i)]。正是这种结构赋予共混胶高强度(参见图 5)。该种并用胶由于充分发挥出 EPDM 的优点已在夹布胶管实际产品的使用试验中得到良好的结果。

致谢: 实验所用样品由原北京化工研究院提供, 在实验中得到北京橡胶二厂同志的支持, 均在此表示谢忱。

参 考 文 献

- [1] Whithy, G. S., "Synthetic Rubber", Chap. 24, p. 854(1954).
- [2] Small, J., *Appl. Chem.*, 3, 71(1953).
- [3] 桥本健次郎, 橡胶协会誌, 6, 38(1979).
- [4] Плеханова, А. Л., Чеканова, А. А., *Каучук и резина*, 2, 12 (1980).
- [5] Callan, J. E., *Rubber World*, 151, 60—69(1965).
- [6] Craing, D., Fowler, R. B., *Rubber World*, 146, 6(1962).

OPTICAL AND ELECTRON MICROSCOPIC MICROSCOPE OBSERVATION ON EPDM-CR POLYBLENDS

Lyan Shusyan and Li Defen

(Chen Guang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The microstructure of EPDM-CR polyblends was investigated with electron and phase-contrast microscope. It was shown that the relative affinity of EPDM and CR for carbon blacks is different.

By Comparing the structure of network domains, we found that carbon black displacement can occur in EPDM-CR polyblends systems. Structure of non-homogeneity domains is dependent upon the blending method and the carbon black content.