

高表面性能EPDM胶料：一种无需表面处理即可解决EPDM粘接问题的新方法

三元乙丙橡胶（EPDM）材料由于其饱和的骨架结构而具有各种有趣的性能：例如，在恶劣环境中的高稳定性、有较宽的温度范围、合适的弹性和强度、良好的耐热性和耐候性以及热性能。上述性能加上低成本，使三元乙丙橡胶在不同领域得到广泛应用，如型材、软管、电缆密封件、屋顶膜、汽车和建筑门窗密封件、灌溉系统覆盖物、供水系统垫圈等。然而，高惰性、低表面性能和低润湿性是三元乙丙橡胶在许多需要与其他材料粘合的应用中的巨大缺点。大多数反应性粘合剂，如环氧树脂或聚氨酯，在没有对其表面进行处理的情况下，不能为EPDM提供足够的粘合强度。

在粘合理论中，“润湿”一词是指粘合剂可以紧密接触并扩散到待粘材料（基材）上的容易程度。任何给定基材的润湿程度可归因于基材和粘合剂的表面张力或临界表面性能。为了产生良好的润湿性，粘合剂的表面性能必须低于基材的表面性能。与能量较低的基材相比，表面性能较高的基材更容易润湿。评估表面是否能有效润湿的一个好方法是在表面喷洒蒸馏水，并测量水珠与表面之间的接触角。接触角和表面润湿性之间的关系如图1所示。

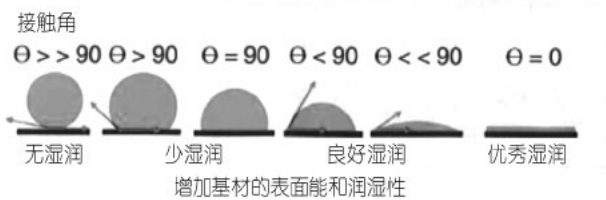


图1 表面性能对接触角和润湿性能的影响

为了获得良好的附着力，粘合剂应完全润湿基材，且不形成任何滴落。它必须能够在固体表面扩散，排出表面的空气。根据表面性能，基底可大致分为三组：高表面性能（HSE）、中表面性能（MSE）和低表面性能（LSE）。铜、铝和不锈钢等金属具有250-1103 dyn/cm的高表面性能，是很受欢迎的HSE基材。

38~50 dyn/cm范围内的表面性能适用于MSE基材，例如聚碳酸酯、聚酯、尼龙、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）和丙烯酸。最后，表面性能低于37 dyn/cm的材料属于LSE的范畴。广泛使用的LSE基材包括EPDM橡胶、NBR橡胶、SBR橡胶、聚乙烯、聚乙烯醇（PVA）、乙烯醋酸乙烯酯（EVA）和聚丙烯。例如，像铝或铜这样的金属具有更高的临界表面性能，并且比EPDM橡胶这样的基材更容易润湿。表1提供了一些最广泛使用的聚合物基材的表面性能值。

表1 各种聚合物的表面性能

基底	表面性能 (dyn/cm)
聚四氟乙烯	18
天然橡胶	25
乙烯丙烯二烯橡胶	25
聚丙烯	29
苯乙烯-丁二烯橡胶	29
聚乙烯	31
丙烯腈-丁二烯橡胶	36
聚苯乙烯	35-37
聚甲基丙烯酸甲酯	39
聚氯乙烯	39
聚对苯二甲酸乙二醇酯	41-47
聚碳酸酯	46

如果基材表面不比油墨、粘合剂或粘接剂的表面性能高大约10 dyn/cm，那么粘合剂将不能充分地铺展。表面性能为38~45 dyn/cm的聚氨酯粘合剂和40-50 dyn/cm的环氧树脂粘合剂是三元乙丙橡胶粘合剂中的两种常用类型。然而，未经表面处理的三元乙丙橡胶（EPDM）基材的表面性能较低，仅为25~30 dyn/cm，这对这些粘合剂的润湿性提出了严峻的挑战。图2显示了聚氨酯/环氧树脂粘合剂在不同基材中的润湿示意图。

表面处理是提高普通弹性体表面性能的主要方法，如天然橡胶、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯、腈、硅树脂等。科学文献和专利中的出版物列出了不同的表面处理方式，包括化学（卤化、添加剂、蚀刻和氧化）、光化学（氧化和非氧化降解、卤化和光接枝）和物理（电晕放电、火焰、等离子体、电子和离

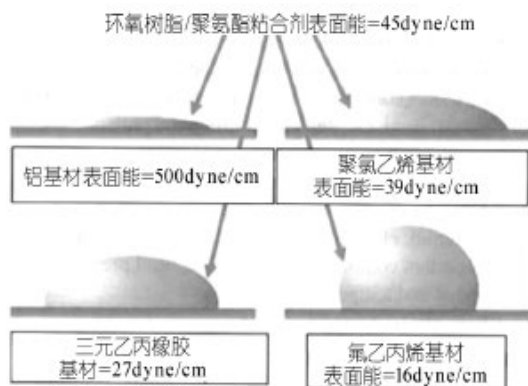


图2 聚氨酯/环氧树脂粘合剂在不同基材中的湿润性

子束处理)，在聚合物行业也都取得了成功。等离子体是对三元乙丙橡胶表面进行改性以提高表面性能和改善润湿性的最佳、最广为人知和最好的方法。通过氧化反应（新的羰基和羧基）、硝化反应和表面粗糙度进行的等离子体处理逐渐提高了三元乙丙橡胶的可润湿性和附着力。

虽然表面处理方法可以通过提高表面性能和润湿性来改善三元乙丙橡胶/粘合剂的粘合，但它可能会给三元乙丙橡胶带来一些潜在的问题和限制。首先，改性会显著改变三元乙丙橡胶表层中的化学成分。因此，三元乙丙橡胶优异的耐热、耐老化和机械性能可能会受到影响。其次，它的表面性能增加有限，而且由于处理的性质，处理效果也不稳定。例如，表面改性很难将三元乙丙橡胶的表面性能从 25 dyn/cm 提高到 65 dyn/cm 以上。第三，表面处理，尤其是等离子体处理，增加了工艺的复杂性，提高了生产成本。

在本文中，AirBoss 等研究人员开发了一种新的产品/技术，称为高表面性能（HSE）三元乙丙橡胶。这种新技术/产品将表面性能从 30 dyn 显著提高到 72 dyn，比市场上常见的三元乙丙橡胶高出 200% 到 300%。这种独特的三元乙丙橡胶与大多数粘合剂（如氨基甲酸酯、环氧树脂等）都表现出非凡的润湿性和高粘合强度。高润湿性、良好的加工性和低压缩设定使 AirBoss HSE 三元乙丙胶成为汽车和建筑密封件和垫圈中橡胶金属和橡胶涂层粘合的理想选择。

1 配制

实验室配制是在 1.6L 橡胶密炼机中使用标准的混炼程序并以 80% 的填充系数进行的。在实验室研发取得成功，使用 600 磅的大型生产密炼机在半工业水平上进行了放大生产。

HSE 三元乙丙橡胶配方包含两种三元乙丙胶牌号，具有高和中等门尼粘度、中到高乙烯含量和中等 ENB 水平。为了调节压缩永久变形、老化、表面性能、机械性能、可挤出性和粘合质量，在这些胶料中使用了工业级添加剂。硫化系统是硫磺硫化系统。这些胶料的一些细节被列于表 2 中。

表2 对照配方和 HSE 三元乙丙橡胶胶料配方 份

成分	传统的EPDM胶料			
	对照组	HSE-1	HSE-2	HSE-3
EPDM	100	-	80	80
EPDM 2	-	100	20	20
油	85	75	75	75
炭黑N550	85	75	75	75
填料1	0	50	70	80
填料2	10	10	10	10
填料3	100	100	100	100
填料4	0	0	20	50
硬脂酸	1	1	1	1
氧化锌	5	5	5	5
添加剂1	0	5	5	5
添加剂2	0	10	10	20
添加剂3	0	2	2	2
添加剂4	5	5	5	5
抗氧化剂1	1	1	1	1
抗氧化剂2	2	2	2	2
蜡	3	3	3	3
过程辅助	3	4	4	5
硫化包	3.7	3.7	3.7	3.7
硫磺	1.8	1.8	1.8	1.8
总计	405.5	453.5	493.5	544.5

2 特征

根据 ASTM D5289，使用移动模流变仪（MDR）在 350°F 下评估胶料的硫化行为。根据 ASTM 1646，在 250°F 下测量胶料的门尼焦烧，并将高于最小粘度 5 和 35 个单位的时间记录为 t5 和 t35 门尼焦烧时间。

根据 ASTM D412，使用张力计在 50 cm/min 的十字头速度下评估拉伸试验。使用硬度计在 ASTM D2240 下测量硬度。根据 ASTM D395，在 158°F 的温度下，在原始厚度的 25% 压缩下进行 22h 的压缩永久变形测试，结果为 5 个测试试样的平均值。根据 ASTM D573，在 100°C 下对试品进行 70h 的热老化评估，并使用 ASTM D1171 评估试品的耐臭氧性。根据 ASTM D2137 测试试品在 -55°C 下的低温脆性。根据 ASTM D1876，使用 T 型剥离试验方法来评估粘合橡胶试品的剥离强度。根据 ASTM D2578，通过达因（dyn）表面性能笔测试挤出试品的表面性能。

3 结果和讨论

表 3 显示了对照组（处理和未处理）和 HSE 三元

表3 HSE三元乙丙橡胶的性能

		对照组	HSE-1 Dev-254	HSE-2 Dev-276	Hse-3 Dev-264	
穆尼焦烧温度为 250°F	ML 焦烧 (磅/英寸)	56	70	55	58	
	T5 (min)	8.4	12	8.9	6.9	
	T35 (min)	13.7	9.1	14.3	9.1	
	ML (磅/英寸)	1.8	2.5	1.9	1.8	
	Ts2(min)	0.71	0.95	0.83	0.66	
350°F时的MDR	Te50 (min)	1.1	1.42	1.36	1.18	
	Te90 (min)	2.35	4.37	3.16	3.06	
	MH (磅/英寸)	12.1	12.4	12.6	12.8	
机械性能	压缩永久变形, 22 小时, 158F(%)	21	20	23	18	
	拉伸 (磅/平方英寸)	1,679	1,646	1,500	1,680	
	伸长率(%)	323	472	416	498	
	100% 模量 (磅/平方英寸)	569	559	520	439	
	邵尔A硬度	72	71	74	72	
	德尔塔拉伸率(%)	-	-10	-8	-12	
	德尔塔伸长率	-	-15	-9	-18	
	德尔塔硬度 (点)	-	7	6	8	
	在100摄氏度下热老 化70h	抗臭氧性能 (%) 抗低温性能	-	100	100	100
		耐低温性	-	通过	通过	通过
Garvey		光滑	光滑	光滑	光滑	
		尖锐	尖锐	尖锐	尖锐	
挤出		无气孔	无气孔	无气孔	无气孔	
	Ribbon, 2 mm	光滑	光滑	光滑	光滑	
	表面性能 (dyn/cm)	32	58	62	72	

乙丙橡胶试品的流变学、机械性能和老化性能数据。数据表明, HSE EPDM具有广泛的表面性能, 从58到72dyn/cm, 这使其适合根据客户规范与不同类型的粘合剂一起使用。此外, HSE具有宽范围的门尼和焦烧时间, 可以进行调整以满足各种工艺条件, 对最终生产条件的影响最小。例如, 胶料的门尼焦烧可以从55调节到大约70, 并且t5焦烧时间可以在7-12min之间优化。所有试品的机械性能均符合ASTM D2000 M3BA, 最小抗拉强度为10MPa, 最小伸长率为400%, 硬度为70-74邵尔A。

此外, 优异的耐臭氧性、良好的低温性能和低压缩永久变形使这些胶料适合满足C12、F17和F19后缀要求。这些试品的热老化性能表明, 它们满足A14的要求, 拉伸、伸长率和硬度分别最大变化10%、18%和8%。总的来说, 这些结果表明, 先进的HSE EPDM胶料非常适合密封应用, 并符合ASTM D2000 M3BA 710 A14 B13 C12 F17的要求。

为了研究HSE三元乙丙橡胶的可挤出性, 根据ASTM D2230, 在实验室挤出机上使用了2 mm带和Garvey模具。模具流动和挤出物表面如图3和表3所示。光滑的表面和锋利的边缘表明橡胶挤出中有良好的模具流动, 这一点很重要, 特点如下。

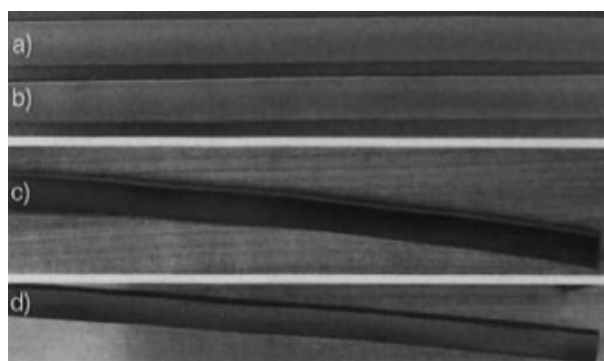


图3 HSE三元乙丙橡胶胶料的可挤出性评估:

a (HSE-1) 和b (HSE-2) 在2 mm带中; c (HSE-1) 和d (HSE-2) 使用Garvey模具

3.1 美感

光滑的表面很有吸引力, 通常是高度可见的产品要求, 如车窗密封条和汽车密封条。

3.2 功能

光滑的表面对正确的密封性能至关重要。粗糙的表面可能会产生间隙和泄漏, 损害密封的完整性并降低其有效性。光滑的表面可以确保密封紧密并防止泄漏。

3.3 耐久性

光滑的表面也有助于产品的耐用性。粗糙的表面会产生应力集中, 导致过早失效和产品寿命缩短。光

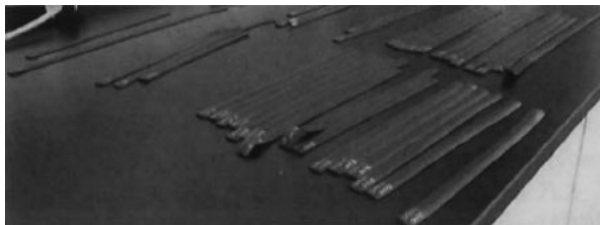


图4 挤压试品的保质期研究

滑的表面有助于更均匀地分布应力，并提高产品的耐用性。

总的来说，HSE实现了光滑的表面和锋利的边缘，这对最终产品的性能、耐用性、生产力和美学吸引力非常重要。

3.4 保质期研究的效果

为了评估表面性能随时间的稳定性，挤压试品在室温条件下（23°C和50%湿度）保存不同的时间长度，包括一天、三天、一周、两周、三周、一个月和两个月。图4和表4显示了结果。表4中的结果表明，所有试品的表面化学性质在整个老化过程中都能保持稳定，表面性能不会随时间变化。例如，HSE-1、HSE-2和HSE-3三元乙丙橡胶的表面性能最初分别为58、60和72dyn，即使在两个月后也保持不变。HSE胶料的重要特性在挤压过程和最终使用之间提供了显著的安全保质期，确保了在此期间表面性能和剥离强度保持不变。

表4 保存时间对HSE胶料表面性能的影响

试品	保存时间(天)						
	1	3	7	14	21	30	60
对照组	30	30	30	30	30	30	30
表面处理试品	72	60	60	60	58	58	58
HSE 胶料	72	72	72	72	72	72	72

4 剥离试验

为了制备剥离试品，参考胶料和HSE EPDM在挤出后首先在烘箱中硫化。接下来，按照供应商的说明使用活化剂和粘合剂。然后将试品在室温下调节10天以使粘合剂凝固。然后对试品进行剥离试验，并研究了三种不同试品在50 mm以上的失效形态和平均剥离力。T型剥离试验结果如图5和表5所示。

失效一般分为两种类型：粘合和共粘。根据图5和表5，未经处理的参考三元乙丙橡胶出现粘合失效，而所有HSE三元乙丙橡胶试品和经处理的参照物均出现共粘失效。这表明未处理试品的附着力不足，而HSE EPDM和处理过的试品的附着力很强。根据研究结果显示，未处理的参考三元乙丙橡胶、处理的参考三元

乙丙橡胶，HSE-1、HSE-2和HSE-3试品的剥离强度分别为14,28,40,68和75 psi/inch，这与试品的表面性能有关。研究结果表明，三元乙丙橡胶的表面处理对表面性能和结合强度都有积极影响。尽管如此，AirBoss HSE 技术产生的表面性能和粘结强度甚至比处理过的更高。

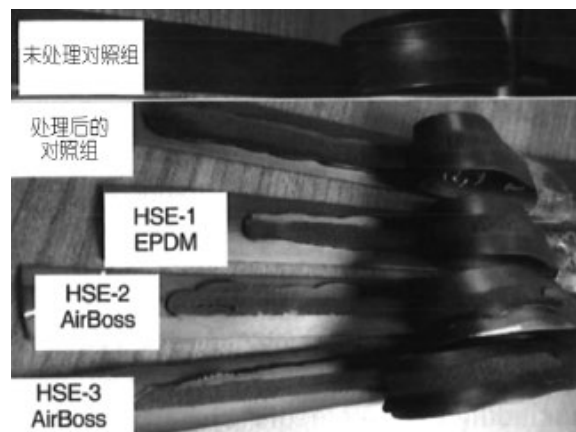


图5 T型剥离试验失败

表5 三元乙丙橡胶试品的剥离试验

试品	表面性能 (dyn/cm)	剥离强度	失效类型
未处理的对照组	30	14	粘合
处理后的对照组	60	28	共粘
HSE-1	58	40	共粘
HSE-2	62	68	共粘
HSE-3	72	75	共粘

5 结论

AirBoss已成功开发出高达因（dyn）三元乙丙橡胶。这些独特的胶料具有极高的表面性能水平，最低为58 dyn/cm，比所有已知的橡胶都高，至少是常见三元乙丙橡胶的两倍。HSE EPDM在没有任何处理的情况下，已经表现出比处理过的普通EPDM高25%的表面性能。

本研究表明，HSE EPDM与各种涂层和粘合剂具有良好的润湿性和较强的粘结强度。例如，HSE EPDM的剥离测试大约是处理过的EPDM的两倍，是未处理过的三元乙丙橡胶的4倍多。HSE EPDM具有良好的挤出性、耐臭氧性和耐热性以及较长的保质期，是包括聚氨酯或环氧树脂粘合剂在内的密封应用的理想选择。它们还符合ASTM D2000 M3BA 710A14 B13 C12 F17标注的要求。HSE EPDM消除了在与涂层和粘合剂粘合之前对橡胶表面处理的需求，从而降低了生产成本。

摘编自《Rubber World》No.5/2023

章羽