

甲基丙烯酸锌对 EPDM 的补强作用

虞宇力¹, 彭宗林¹, 张隐西¹, 董师孟²

(1. 上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240; 2. 上海申雅密封件有限公司, 上海 201712)

摘要: 研究了在过氧化物硫化体系中, 甲基丙烯酸锌 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 和硫化剂 DCP 的用量对 EPDM 胶料性能的影响。试验结果表明, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量的增大对 EPDM 胶料粘度的影响不大, 但可显著提高硫化速度和硫化程度; 随着 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量的增大, EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度逐渐增大, 拉伸强度和扯断伸长率都是先升高再下降。当硫化剂 DCP 用量为 1.0 份时, EPDM 硫化胶具有最佳的综合性能。 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 的补强效果与 EPDM 的物理化学性质有关, 乙烯质量分数和第三单体 ENB 质量分数高时补强效果好。

关键词: 甲基丙烯酸锌; EPDM; 补强作用; 过氧化物硫化

中图分类号: TQ330.38 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)09-0522-04

不饱和羧酸金属盐最初被用作橡胶过氧化物硫化的共交联剂来提高交联效率和交联度, 用量一般为 1~10 份^[1]。20 世纪 80 年代末和 90 年代初, Klingender, Slusarski 和 Nagata^[2~4] 对不饱和羧酸金属盐用于硫化 NBR 和氢化丁腈橡胶(HNBR)等进行了一系列的研究, 发现当不饱和羧酸金属盐的用量大于 10 份时对橡胶具有一定的补强作用。日本瑞翁公司利用不饱和羧酸金属盐的补强作用, 开发成功商品名为“ZSC”的高性能橡胶材料 HNBR/甲基丙烯酸锌 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$, 并将其用于汽车零部件、油田开采等众多领域。本实验室也详细研究了不饱和羧酸金属盐对 NBR 的补强作用和机理^[5,6], 发现盐键交联键和聚合生成的纳米粒子是不饱和羧酸金属盐具有补强作用的重要原因。

然而, 目前有关不饱和羧酸金属盐补强橡胶的研究多集中于补强极性聚合物, 如 HNBR 和 NBR 等, 对非极性聚合物如 EPDM 等的补强效果鲜见报道。本试验选用 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 作为补强剂, 研究了 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 和硫化剂 DCP (过氧化二异丙苯)的用量对 EPDM 胶料性能的影响, 同时考察了 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 对不同品种

EPDM 的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号为 Keltan 4703 和 Keltan 4802, 日本 DSM Idemitsu 公司产品; 牌号为 DUTRAL TER 4033 和 DUTRAL TER 4044, 意大利 ENICHEM 公司产品; 牌号为 Vistalon 7800 和 Vistalon 7500, 美国埃克森化学公司法国工厂和韩国工厂产品。 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ (40 目过筛), 西安有机化工厂产品。硫化剂 DCP, 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM 100; $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 0~100; 硫化剂 DCP 0.5~2.0。

1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼。先将 EPDM 包辊, 再加入 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$, 待其均匀分散后加入硫化剂 DCP, 翻炼数次, 薄通后出片。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $165\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ 。

1.4 性能测试

在富莱克斯 MDR2000 型硫化仪上测定混炼胶的硫化特性, 温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间为 6 min。用 $(t_{90}-t_{10})^{-1}$ 表征硫化速度, 用 M_H-M_L 表征硫化程度。

硫化胶的拉伸性能按 DIN 53504 标准在富莱克斯 T2000 型拉力机上进行测试,采用 S2 型试样,拉伸速度为 $200\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;硬度按 DIN 53505 标准用 XY-1 型橡胶硬度计测试,3 s 读数。

2 结果与讨论

2.1 Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 胶料硫化特性的影响

当硫化剂 DCP 的用量为 1.0 份时, Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 胶料硫化速度和硫化程度的影响如图 1 所示。由图 1 可见,随着 Zn(MAA)_2 用量的增大,胶料的硫化速度与 Zn(MAA)_2 用量基本呈正比关系,硫化程度呈增高趋势。但 Zn(MAA)_2 用量的多少对胶料的 M_L 值影响不大,表明大量填充 Zn(MAA)_2 的 EPDM 胶料仍具有较低的粘度,这一特点有利于胶料的加工。

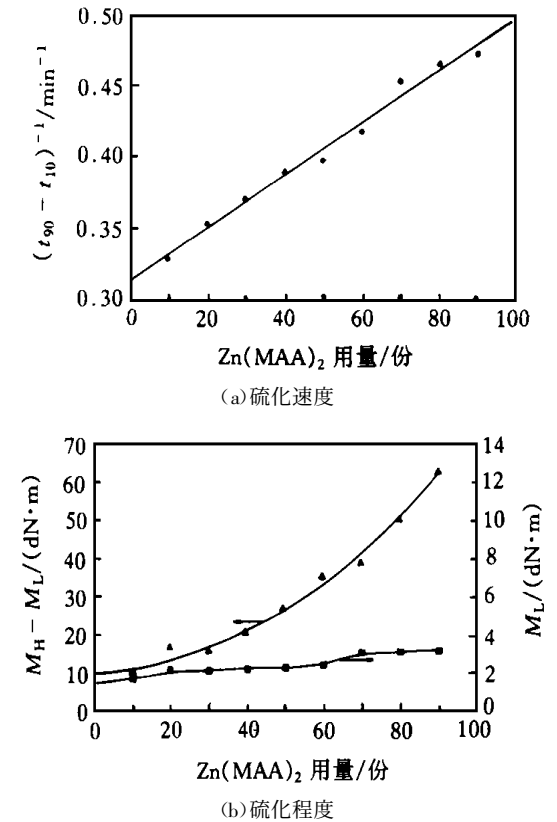


图1 Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 胶料硫化速度和硫化程度的影响

EPDM 牌号为 Keltan 4703, 硫化剂 DCP 用量为 1.0 份

在胶料硫化过程中,过氧化物分解形成的自由基使橡胶发生交联反应的同时,又引发了 Zn(MAA)_2 单体在胶料中发生聚合反应,并部分接枝于橡胶分子链上,生成大量的盐键交联键,从而提高了硫化胶的交联程度^[7]。

2.2 Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响

Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响如图 2 所示。

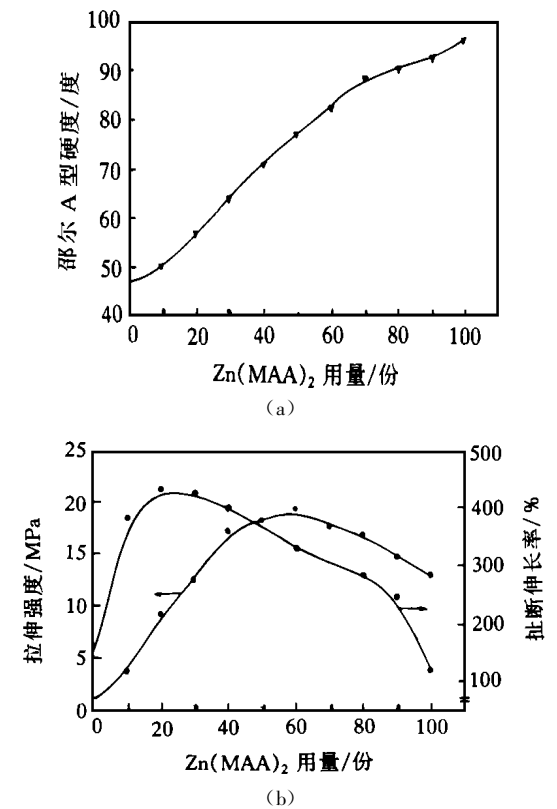


图2 Zn(MAA)_2 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响
注同图 1

由图 2(a)可见,EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度随着 Zn(MAA)_2 用量的增大而增大。当 Zn(MAA)_2 用量为 10 份时,EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度为 50 度;当用量增大到 80 份时,硬度达到 90 度,说明 Zn(MAA)_2 对 EPDM 有显著的增硬作用。

由图 2(b)可见,未补强的 EPDM 硫化胶几乎没有拉伸强度。在不加传统补强剂(如炭黑)的情况下,EPDM 硫化胶的拉伸强度随着 Zn(MAA)_2 用量的增大而增大,并于

$\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量为 60 份时达到最大值 (19 MPa), 比纯胶硫化胶的拉伸强度提高了 18 倍之多。过量的 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 又使拉伸强度有所下降, 这与橡胶的体积分数减小及 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 的分散均匀性有关。EPDM 硫化胶的扯断伸长率在 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量为 20 ~ 30 份时达到 400%, 此后扯断伸长率随 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量的增大而下降, 但不同于传统补强剂补强的 EPDM, 当 EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度达 90 度以上时, 扯断伸长率仍保持在 250% 以上。

由此可见, 在过氧化物硫化体系中, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 可以有效地补强 EPDM, 从而得到高硬度、高拉伸强度及高扯断伸长率的硫化胶。

2.3 硫化剂 DCP 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响

选定 EPDM (牌号 Keltan 4703) 用量为 100 份, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量为 30 份, 改变硫化剂 DCP 的用量, EPDM 硫化胶的力学性能见表 1。

表 1 硫化剂 DCP 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/ 份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
拉伸强度/MPa	1.0	12.7	12.5	11.0	9.4
100%定伸应力/MPa	0.90	1.55	2.00	2.37	2.56
300%定伸应力/MPa	—	3.79	6.08	8.65	—
扯断伸长率/%	—	523	403	337	294
邵尔 A 型硬度/度	47	60	64	66	67

由表 1 可以看出, 随着硫化剂 DCP 用量的

增大, EPDM 硫化胶的扯断伸长率下降, 邵尔 A 型硬度增大。当硫化剂 DCP 用量为 0.5 ~ 1.5 份时, EPDM 硫化胶具有较高的拉伸强度; 当硫化剂 DCP 用量为 1.0 份时, EPDM 硫化胶具有最佳的综合性能。

在过氧化物硫化体系中, 硫化剂 DCP 分解形成的自由基一方面起交联 EPDM 的作用, 另一方面引发 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 的聚合反应和接枝反应。因此, 在 EPDM 硫化胶中不仅含有 EPDM 正常交联产生的共价交联键, 而且还含有 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 聚合和接枝反应产生的大量盐键交联键。随着硫化剂 DCP 用量的增大, EPDM 基体硫化程度提高, 即共价键密度增大, 从而导致扯断伸长率下降。盐键密度的增大可大大提高拉伸强度和扯断伸长率, 其原因一是在应力作用下盐键交联键产生滑移; 二是所生成的纳米粒子具有补强作用^[6]。

2.4 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 在不同品种 EPDM 中的补强作用

$\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 在不同品种 EPDM 中的补强效果比较见表 2。

由表 2 可见, 在 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 补强体系中, EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度主要与生胶的乙烯质量分数有关, 乙烯质量分数越高, 硫化胶的邵尔 A 型硬度越大。EPDM 硫化胶的拉伸性能的影响因素比较复杂, 主要有乙烯质量分

表 2 $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 在不同品种 EPDM 中的补强效果比较

项 目	Vistalon 7800	Vistalon 7500	DUTRAL TER4033	DUTRAL TER4044	Keltan 4802	Keltan 4703
生胶物理化学性质 ¹⁾						
门尼粘度 ML(1+4)100 °C]	—	—	30	44	—	—
门尼粘度 ML(1+4)125 °C]	20	82 ²⁾	—	—	77	65
乙烯质量分数	79.0	55.5	75.0	65.0	52.0	57.5
第三单体 ENB 质量分数	6.0	5.7	5.0	4.0	4.0	9.1
硫化胶性能						
拉伸强度/MPa	12.0	6.7	8.6	9.3	6.5	12.5
100%定伸应力/MPa	2.83	1.67	1.98	1.56	1.85	1.94
扯断伸长率/%	502	378	399	485	349	423
邵尔 A 型硬度/度	82	62	72	62	62	64

注: 1) 门尼粘度、乙烯质量分数及第三单体 ENB 质量分数的数据分别由美国埃克森化学、日本 DSM 和意大利 ENICHEM 公司提供。2) ML(1+8)125 °C 的数据。基本配方为: EPDM 100; $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 30; 硫化剂 DCP 1.0。

数、第三单体 ENB 质量分数和门尼粘度等。总之, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 对不同品种的 EPDM 都表现出较好的补强作用,特别是对乙烯质量分数和 ENB 质量分数高的 EPDM, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 的补强效果更好。

3 结论

(1) $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 用量的增大对 EPDM 胶料粘度的影响不大,但显著提高了硫化速度和硫化程度。

(2) 在过氧化物硫化体系中, $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 对非极性的 EPDM 具有较为显著的补强作用,可制得高硬度、高拉伸强度及高扯断伸长率的 EPDM 硫化胶。

(3) 过氧化物的用量显著影响 EPDM 硫化胶的力学性能,当硫化剂 DCP 的用量为 1.0 份时,EPDM 硫化胶具有最佳的综合性能。

(4) $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ 的补强效果与 EPDM 的物理化学性质有关,对乙烯质量分数和第三单体 ENB 质量分数高的 EPDM 具有更好的补强作用。

参考文献:

- [1] The B F Goodrich Company. Curing olefin polymers[P]. GB: BP 1 091 818. 1967-11-22.
- [2] Klingender R C, Oyama M, Saito Y. High strength compound of highly saturated nitrile and its applications[J]. Rubber World, 1990, 202(3): 26-31.
- [3] Slusarski L, Zaborski M, Kuczynski J. Structure and properties of unconventional polymer networks[A]. Kier Finlayson. Advances in Polymer Blends and Alloys Technology (Vol. 4) [C]. Pennsylvania: Technomic Publishing Co. Inc. 1993. 62-79.
- [4] Nagata N, Sato T, Fujii T, *et al.* Structure and mechanical properties of hydrogenated NBR/zinc methacrylate vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1994, 53(1): 103-120.
- [5] 袁新恒,张隐西,张勇,等. 甲基丙烯酸镁对 NBR 的补强作用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 281-283.
- [6] Yuan Y, Peng Z, Zhang Y, *et al.* The properties and structure of peroxide-cured NBR containing magnesium methacrylate [J]. Polymer and Polymer Composites, 1999, 7(6): 431-436.
- [7] 野村显正,高野仁,丰田明宣,等. ポリジメタクリル酸亜鉛补强 HNBR の构造解析[J]. 日本ゴム协会誌, 1993, 66(11): 830-838.

收稿日期: 2001-04-17

Reinforcement of EPDM with zinc dimethacrylate

YU Yu-li¹, PENG Zong-lin¹, ZHANG Yin-xi¹, DONG Shi-meng²

(1. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai SAIC-SAIAG Sealing Co., Ltd., Shanghai 201712, China)

Abstract: The effect of the addition levels of zinc dimethacrylate [$\text{Zn}(\text{MAA})_2$] and DCP on the properties of peroxide-cured EPDM was investigated. The test results showed that the curing rate and curing degree of EPDM increased significantly without affecting its viscosity as the addition level of $\text{Zn}(\text{MAA})_2$ in EPDM compound increased; and at the same time the Shore A hardness of EPDM vulcanizate increased gradually and its tensile strength and elongation at break increased at first, and then decreased. The optimum comprehensive properties of EPDM vulcanizate were obtained when 1 phr of DCP was used. The reinforcing effect of zinc salt was relative to the intrinsic properties of EPDM, and high proportions of ethylene and diene were favorable for good mechanical properties of EPDM vulcanizate.

Keywords: zinc dimethacrylate; EPDM; reinforcement; peroxide

启事 “第一届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会”定于 2001 年 10 月 12~15 日在江苏省扬州市召开。会议通知已于 2001 年 8 月向各有关单位陆续发出。凡有意参会而未收到会议通知的单位可向本刊编辑部来电索取。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部