

GMA 熔融接枝 EPDM/NR 共混物的动态硫化^{*}

张祥福 许 琪 张隐西 杨玉智

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)熔融接枝 EPDM (EPDM-g-GMA) 与 NR 共混物的动态硫化。考察了 GMA 用量、交联剂品种和用量以及动态硫化工艺条件对 EPDM-g-GMA/NR 动态硫化共混物力学性能的影响。结果表明:与直接静态硫化物相比,动态硫化物的拉伸强度提高了 48.2%,热氧化性能也得到了明显的改善;GMA 用量为 3~5 份、二乙烯三胺(DETA)用量为 0.3 份时,动态硫化共混物的力学性能较好;动态硫化的工艺条件对共混物性能无明显影响。另外,红外光谱测试表明,EPDM 确实成功接枝了 GMA。

关键词 EPDM, NR, 接枝反应, GMA, 动态硫化, 共混

EPDM 与 NR 共混是改善 NR 热氧老化和臭氧老化性能的一种简单易行的方法,但由于两种橡胶在分子结构和饱和度方面的差异,导致它们的硫化相容性差,得到的共混物性能也差,从而使其应用范围受到限制。为了解决这一问题,人们曾经提出过多种解决方法,如采用第三单体含量较高的 EPDM;使用在 NR 和 EPDM 中溶解度相近或都不溶解的硫化剂^[1];对聚合物本身进行化学改性,在分子中引入化学结合的硫化剂或硫化活性点^[2~6];以及改变硫化工艺^[7]等。在 EPDM/NR 共混体系中,由于 EPDM 的硫化体系均能硫化 NR,因此若不对 EPDM 进行改性将无法实现共混物的动态硫化。而对 EPDM 进行熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性后,便可利用 GMA 的特殊反应活性优先动态硫化 EPDM,同时避免 NR 硫化,从而实现 EPDM 和 NR 的分步硫化。

EPDM 可以用多种单体进行接枝改性,常用的有马来酸酐(MA)或马来酸,其接枝

物已成功地用作超韧尼龙的相容剂和与 NR 共混进行动态硫化^[3],而有关用 GMA 接枝 EPDM 是近年来出现的新课题。与 MA 相比,GMA 单体沸点高、毒性低、挥发小、对设备的腐蚀也小,是一种碱性接枝单体,含有的强反应活性环氧基团很容易与小分子羧酸或胺进行开环加成反应。以 GMA 作为接枝单体,在 EPDM 的分子链中引入活性环氧基团,为 EPDM 的应用开辟了一条新的途径。因为如此改性后,可在动态条件下直接通过环氧基团与胺(如二乙烯三胺)进行开环加成反应,先行硫化 EPDM 而同时避免硫化 NR,达到 EPDM 与 NR 分步硫化的目的,以改善共混物硫化速度的不协调性。

本研究对 GMA 熔融接枝 EPDM (EPDM-g-GMA)与 NR 动态硫化共混物的力学性能和动态硫化条件进行了考察。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, EPT4045, 第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB), 碘值为 24, 丙烯质量分数为 0.3, 日本三井石油化学公司产品; NR, SCR5, 中国海南省产品; GMA 和二乙烯三胺

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 张祥福,男,31岁。副教授。高分子材料专业硕士。主要从事塑料改性、橡塑共混物及橡胶/橡胶共混物动态硫化的研究工作。已发表论文 20 余篇。

(DETA)为化学纯;其它均为橡胶工业常用助剂。

1.2 试样制备

(1)GMA 熔融接枝 EPDM

首先在 XK-160 型开炼机上将 EPDM、GMA 和引发剂 DCP 共混制成母胶(配方为: EPDM 100;引发剂 DCP 0.3;GMA 0~8),然后在 Haake 转矩硫化仪上完成接枝反应。接枝反应条件为: $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ min}$ 。

(2)EPDM-g-GMA/NR 共混物的动态硫化

先将 NR、EPDM-g-GMA 及其交联剂 DETA 在低温开炼机上混匀(配方为: EPDM-g-GMA + NR 100; DETA 0~0.8),然后在 Haake 转矩硫化仪中完成动态硫化。动态硫化条件: $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ min}$ 。

(3)EPDM-g-GMA/NR 共混物动态硫化后的静态硫化

取出(2)中制得的动态硫化共混物,将其与其它配合剂混炼均匀后[配方为:动态硫化物中的(EPDM+NR) 100; HAF 30;氧化锌 5;硫黄 2;硬脂酸 1;促进剂 CZ 1],出片,在平板硫化机上进行静态硫化。硫化温度为 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫化时间按硫化曲线确定。

1.3 性能测试

(1)硫化特性测定。在 GK-2 型硫化仪上进行,转子摆角 1° ,温度 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)力学性能和热空气老化性能均按相应国家标准进行测试,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 。

(3)接枝率的测定。参照文献[8]中的方法,先将 EPDM-g-GMA 纯化,再利用反滴定法测定。纯化方法为:先将 EPDM-g-GMA 采用甲苯回流,然后用乙酸乙酯沉淀,再经抽滤洗涤,真空干燥至质量恒定。

(4)凝胶质量分数的测定。以甲苯作为抽提剂,在索氏抽提器中于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抽提 48

h,残留物取出烘干($90\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$),然后准确称量残留物并计算出凝胶质量分数。

2 结果与讨论

2.1 EPDM-g-GMA 的定性鉴定

EPDM 是否成功接枝了 GMA 关系到其与 NR 能否进行动态硫化,因此首先测试了 EPDM-g-GMA 与 EPDM 的红外光谱,如图 1 所示。

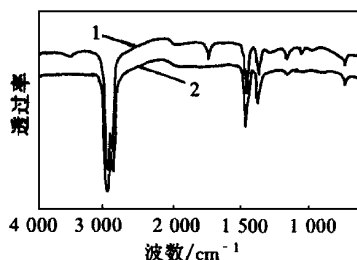


图1 EPDM和 EPDM-g-GMA 的红外光谱

1—EPDM-g-GMA; 2—EPDM

由图 1 中两曲线对比可见, EPDM-g-GMA 谱图在 1730 cm^{-1} 处出现一较强的振动吸收峰,在 1160 cm^{-1} 处的吸收峰增强,这些是 GMA 中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰,因此可以定性地确定 GMA 已成功地接枝到了 EPDM 上。

2.2 EPDM/NR 静态硫化与动态硫化共混物性能对比

图 2 是 EPDM/NR 静态硫化与动态硫化共混物的硫化曲线。

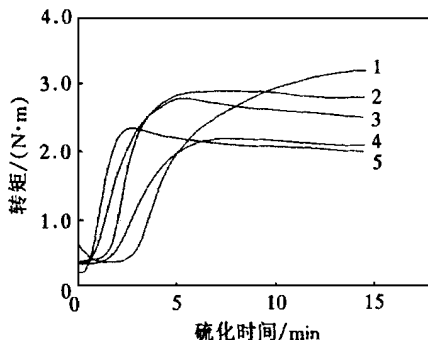


图2 EPDM、NR 及其 50/50 共混物的硫化曲线

1—EPDM; 2—接枝 EPDM/NR, 动态; 3—EPDM/NR,

静态; 4—接枝 EPDM/NR, 静态; 5—NR

由图 2 可见, 简单共混物的静态硫化曲线与 NR 的相似, 出现明显的硫化返原现象, 而 EPDM-g-GMA/NR 共混物硫化返原现象却受到了明显的抑制。这可能与 EPDM 熔融接枝 GMA 后改变了共混物的硫化历程有关。与简单共混物相比, 更多的硫黄参与了 EPDM 的硫化, 使得 NR 交联键中多硫键的硫原子数目减少, 因而 NR 的硫化返原受到了抑制。由图 2 还可以看到, 经过动态硫化以后, 共混物最小转矩至最大转矩的斜率明显增大, 说明其硫化速度比简单共混物明显提高(已接近于 NR)。另外, 其焦烧时间也有所延长, 平衡转矩明显提高, 这主要是与 EPDM 相的硫化程度有关。以上现象说明 EPDM 接枝后与 NR 的硫化相容性得到了改善。

EPDM/NR 共混物的力学性能见表 1。

表 1 EPDM/NR 以 30/70 共混时静态和动态硫化物的力学性能

项 目	EPDM/NR	EPDM-g-GMA/NR	
	静态硫化	静态硫化	动态硫化
拉伸强度/MPa			
老化前	13.10	12.43	19.42
老化后	7.23	6.76	12.53
扯断伸长率/%			
老化前	528	420	527
老化后	316	226	430

由表 1 可见, 与简单共混物相比, EPDM 采用接枝改性并不能提高 EPDM/NR 共混物的性能, 而接枝物经过动态硫化以后, 与简单共混物相比, 老化前拉伸强度提高了 48.2%, 老化后拉伸强度提高了 73.6%; 老化前扯断伸长率基本无变化, 老化后扯断伸长率提高了 30%。这说明共混物采用动态硫化工艺, 实现了分步硫化, 改善了 EPDM/NR 共混物的硫化相容性, 也改善了共混物的力学性能和老化性能。

2.3 GMA 用量的影响

GMA 用量对 EPDM-g-GMA/NR 共混物的影响如图 3~5 所示。

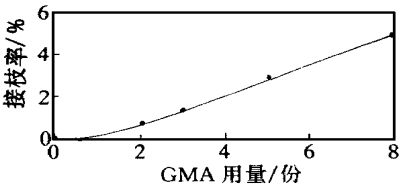


图 3 GMA 用量对 EPDM 接枝率的影响

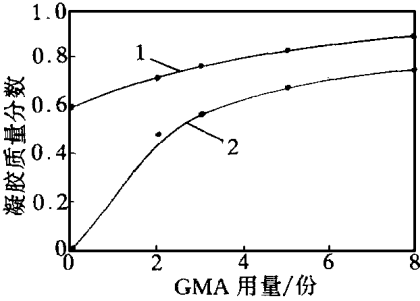


图 4 GMA 对动态硫化物凝胶质量分数的影响

1—动态硫化物中凝胶(动态硫化+接枝反应);
2—动态硫化反应生成的凝胶

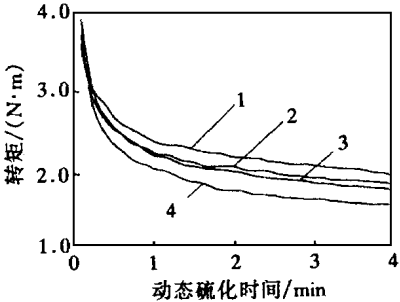


图 5 EPDM-g-GMA/NR 共混物动态硫化时
转矩-时间关系曲线

GMA 用量: 1—8 份; 2—5 份; 3—2 份; 4—0 份

由图 3 可见, 随 GMA 用量的增大, 接枝率几乎呈线性增大(接枝率为每 100 份 EPDM 中接枝了 GMA 的 EPDM 的份数)。

由图 4 可见, 随 GMA 用量的增大, 动态硫化物中的凝胶质量分数(曲线 1)逐渐增大, 这些凝胶由 EPDM 接枝及动态硫化两步反应生成; 曲线 2 是不计接枝反应而完全由动态硫化反应生成的凝胶质量分数, 可以看到, GMA 用量为 2 份时 EPDM 动态硫化过程中生成的凝胶质量分数已高达 0.48, 进一步增大 GMA 用量, 动态硫化过程中生成的凝胶质量分数仍随之增大, 并与接枝率的增

大(图 3)趋势基本一致。

由图 5 可见, 随 EPDM-g-GMA 中 GMA 用量的增大, 动态硫化反应并未出现明显的交联峰, 只是平衡转矩越来越大, 说明此时 EPDM 的交联反应还比较弱(当 GMA 用量为 8 份时, 动态硫化物中的总凝胶质量分数为 0.89, 只相当于 EPDM 部分交联^[10])。

图 6 所示为 EPDM-g-GMA/NR 动态硫化共混物中凝胶质量分数对拉伸强度的影响。

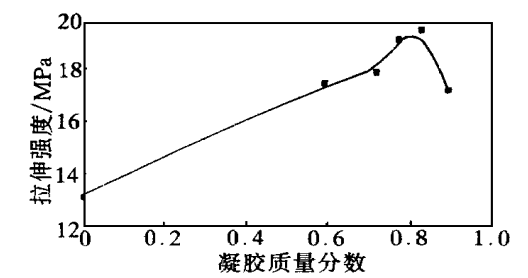


图 6 EPDM/ NR 动态硫化物中凝胶质量分数与拉伸强度的关系

由图 6 可见, 在凝胶质量分数低于 0.8 时, 随动态硫化物中 EPDM 凝胶质量分数的增大拉伸强度明显提高, 而凝胶质量分数过高时(大于 0.85), 拉伸强度会有所下降, 这主要由于 GMA 用量过多时, 多余的 GMA (如图中最后一个点 GMA 用量为 8 份, 此时残余的 GMA 为 3 份)影响了共混物的硫化所致。总的来说, 动态硫化共混物拉伸强度的提高主要是由于动态硫化过程中 EPDM

的交联程度提高所致。

2. 4 动态硫化交联剂的影响

EPDM/ NR 共混物动态硫化交联剂的选择原则是只能使 EPDM 产生交联, 而不能对 NR 交联产生影响。由于 EPDM 接枝 GMA 后侧挂了环氧基团, 因此有许多交联剂能够完成这一任务, 常见的有胺类、醇类及羧酸类等。选择具有代表性的 DETA、三乙烯四胺(TETA)和季戊四醇(PET)/柠檬酸(CA)3 种交联剂作为研究对象, 研究其对 EPDM/ NR 共混物力学性能的影响, 结果见表 2。

性 能	交联剂品种(用量/份)		
	DETA	TETA	PET/ CA
	(0.3)	(0.3)	(0.5/0.5)
邵尔 A 型硬度/度	59	63	54
拉伸强度/M Pa	19.2	11.4	12.2
扯断伸长率/%	580	440	620

由表 2 明显可见, 用交联剂 DETA 硫化的共混物性能较好。

DETA 作为 EPDM 动态硫化的交联剂, 其用量的多少必须与并用胶中 GMA 的接枝量相匹配, DETA 的用量过多或过少都会对共混物的性能造成不良影响。DETA 用量对共混物性能的影响见表 3。

由表 3 可见, 随 DETA 用量的增大, 共混物硫化胶的硬度有所增大, 扯断伸长率变

性 能	交联剂 DETA 用量/份				
	0	0.2	0.3	0.5	0.8
邵尔 A 型硬度/度	57	59	60	60	62
100%定伸应力/MPa	1.93	2.17	2.14	2.06	2.23
拉伸强度/MPa	16.99	17.75	19.11	17.87	12.03
扯断伸长率/%	460	510	470	490	365
凝胶质量分数	0.058	0.249	0.759	0.206	0.248
100℃×24h 老化后性能					
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	+1	0	0	+1
拉伸强度保持率/%	61.6	69.7	65.6	69.9	74.3
扯断伸长率保持率/%	64.1	58.8	63.8	63.3	63.1

化不大, 拉伸强度和凝胶质量分数均在 DETA 用量为 0.3 份时达到最大值。这是因为随着 DETA 用量的增大, 动态硫化过程中 EPDM 形成的凝胶增多, 从而使共混物的性能提高。但当 DETA 用量过大(超过 0.3 份)时, 可能会使 EPDM 侧挂环氧基团出现“封端”(即每个 EPDM 分子链侧挂的环氧基团都与一个 DETA 分子发生了开环反应), 反而使 EPDM 在动态硫化过程中的交联程度降低。因此, DETA 用量过大或过小时所得共混物的性能都不好。

热氧老化性能测试结果表明, 共混物的扯断伸长率保持率变化不大, 拉伸强度保持率有所增大, 说明共混物的热氧老化性能得到一定程度的改善。这是因为二胺具有抗热

氧老化的功能, 因此其用量越大, 共混物的耐热老化性能越好。

2.5 动态硫化工艺条件的影响

动态硫化工艺条件(包括动态硫化温度、时间和转矩硫化仪转子转速)会影响 EPDM 交联的程度、EPDM 在 NR 中的分散情况以及 EPDM 颗粒的大小。因此, 选择适当的动态硫化工艺条件是制备具有良好性能的 EPDM/NR 共混物所必需的。本研究以动态硫化温度、时间和转子转速为变量进行正交试验, 以确定最佳的动态硫化工艺条件。采用 $L_9(3)^4$ 正交试验表, 试验中硫化温度的水平为 100, 150 和 180 $^{\circ}\text{C}$; 转子转速的水平为 50, 100 和 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$; 动态硫化时间水平为 3, 5 和 8 min。试验结果见表 4 和 5。

表 4 正交试验结果

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
试验因子									
动态硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$	100	100	100	150	150	150	180	180	180
转速/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	50	100	150	50	100	150	50	100	150
动态硫化时间/min	3	5	8	5	8	3	8	3	5
力学性能									
邵尔 A 型硬度/度	60	60	61	61	60	59	59	59	58
拉伸强度/MPa	16.2	15.5	15.0	14.3	14.8	14.3	15.1	13.7	14.5
扯断伸长率/%	620	600	620	600	600	620	640	605	660
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后性能									
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	+1	+2	+1	+1	0	+1	+2	+1
拉伸强度保持率/%	76.3	61.8	71.2	61.0	69.6	74.1	59.4	77.3	76.6
扯断伸长率保持率/%	53.2	46.5	48.4	46.3	54.3	53.2	46.9	50.9	54.2

表 5 正交试验表拉伸强度分析结果

因子及水平	拉伸强度/MPa
动态硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$	
100	46.7
150	43.4
180	43.3
转子转速/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	
50	45.6
100	44.0
150	43.8
动态硫化时间/min	
3	44.2
5	44.3
8	44.9

注: 拉伸强度值为表 4 中相应水平上 3 组试样的拉伸强度值之和。

由表 5 可见, 除了动态硫化温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时共混物的拉伸强度明显高于 150 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 的外, 动态硫化时间和转子转速对拉伸强度的影响都不太大, 这主要是因为动态硫化温度过高, NR 降解十分严重, 因此造成拉伸强度较低。

对扯断伸长率、硬度和老化性能也采用同样的方法进行分析发现, 选择不同的动态硫化工艺条件对这些性能影响都不大。因此试验中主要应考虑避免 NR 的过分降解, 选择的动态硫化工艺条件为 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 $^{\circ}\text{C}\times 4\text{ min}$ 。

3 结论

(1) 以 GMA 为接枝单体, DCP 为引发剂, 成功熔融接枝了 EPDM, 在 EPDM 中引入了环氧基团, 拓宽了 EPDM 的应用范围。

(2) 动态硫化 EPDM-g-GMA/NR (30/70) 共混物与简单 EPDM/NR 共混物相比, NR 的硫化返原受到抑制, NR 和 EPDM 的硫化相容性得到了改善, 共混物的拉伸强度提高了 48.2%, 老化性能也得到明显的改善。

(3) 动态硫化共混物的力学性能主要受 GMA 和交联剂 DETA 用量的影响, 其用量分别为 3~5 份和 0.3 份时共混物具有较好的性能。

(4) 动态硫化工艺条件对共混物性能影响不大。

参考文献

- 1 张隐西. 共混聚合物交联的一些问题. 特种橡胶制品, 1985(6): 51~66

- 2 Coran A Y. Making rubber blends of diene rubber and EPR or EPDM. USA, US4 687 810. 1987
- 3 Coran A Y. Anisotropy of ultimate properties in vulcanizates of EPDM/high-diene rubber blends. Rubber Chem. Technol., 1991, 64(5): 801~812
- 4 Coran A Y. Blends of dissimilar rubber-cure-rate incompatibility. Rubber Chem. Technol., 1988, 61(2): 281~292
- 5 韩淑玉, 张隐西, 张祥福, 等. 改性 EPDM 与二烯类橡胶的共硫化. 特种橡胶制品, 1991, 12(2): 5~8
- 6 朱玉俊, 顾军. EPDM/NR 并用胶共硫化的研究. 合成橡胶工业, 1994, 17(3): 157~159
- 7 森洋二, 河村祥昭, 松本裕则, 等. ゴム组成物. 日本公开特许公报, 昭 61-53343. 1986
- 8 刘念才, 黄华, 周持兴, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯熔融接枝粉末聚丙烯的研究. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 27~32
- 9 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. GMA 熔融接枝 EPDM 的研究. 功能高分子学报, 1997, 10(2): 149~156
- 10 Fisher W K. Thermoplastic blend of partially cured monolefin copolymer rubber and polyolefin plastic USA, US3 862 106. 1975

收稿日期 1998-01-05

Study on Dynamic Vulcanization of EPDM-g-GMA/NR Blends

Zhang Xiangfu, Xu Qi, Zhang Yinxi and Yang Yuzhi

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The dynamic vulcanization of EPDM-g-GMA (glycidyl methacrylate)/NR blends were studied. The influence of the amount of GMA, the type and amount of crosslinking agent and the dynamic vulcanizing conditions on the physical properties of EPDM-g-GMA/NR blends was investigated. The results showed that the tensile strength of the dynamically vulcanized blend was 48.2% higher than that of statically vulcanized blend, and the thermal oxygen aging property also improved significantly; the better physical properties of the dynamically vulcanized blends were obtained when 3~5 phr of GMA and 0.3 phr DETA were used; and the dynamic vulcanizing conditions had little influence on the properties of the blends. It was confirmed by the infrared spectrum that GMA did graft onto EPDM.

Keywords EPDM, NR, graft, GMA, dynamic vulcanization, blend