

环氧化天然橡胶/三元乙丙橡胶混合交联网络并用胶的制备及性能研究

周庆功, 潘三坤

(清河县耀华胶业有限公司, 河北 清河县 054800)

摘要:研究环氧化天然橡胶(ENR)/三元乙丙橡胶(EPDM)混合交联网络并用胶的制备及性能。结果表明:固定硫化剂DCP用量,随着丙烯酸锌用量的增大,ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉伸率增大后减小;固定丙烯酸锌用量,随着硫化剂DCP用量的增大,ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力呈增大趋势,拉伸强度、拉伸率和撕裂强度呈减小趋势;具有混合交联网络结构的ENR/EPDM并用胶兼具ENR和EPDM的特征结构,反复拉伸性能优于ENR和EPDM胶料。

关键词:环氧化天然橡胶;三元乙丙橡胶;混合交联网络;拉伸性能;特征结构

中图分类号:TQ332.5;TQ333.4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)04-0263-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0263



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶的混合交联网络是将两种不同的硫化体系设计在同一交联网络中,在传统交联网络中构建牺牲网络^[1]。

本工作以硫化剂DCP硫化的三元乙丙橡胶(EPDM)^[2-5]网络作为第一交联网络,利用共轭不饱和羧酸盐(丙烯酸锌)对环氧化天然橡胶(ENR)^[6-12]的高度选择性硫化作用构建第二交联网络,研究混合交联网络对ENR/EPDM并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR,环氧化程度为75%,西双版纳景阳有限公司产品;EPDM,牌号8550C,阿朗新科公司

产品;炭黑N550,青州博奥炭黑有限责任公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型和X(S)K-250型两辊开炼机,无锡市第一橡塑机械设备有限公司产品;XLB350×350型平板硫化机,青岛双星橡塑机械有限公司产品;M-2000FA型无转子硫化仪和AI-7000S型电子拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏橡胶硬度计,上海六菱仪器有限公司产品;Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪(配有一体化衰减全反射检测模块),美国赛默飞世尔科技公司产品。

表1 试验配方

份

组 分	配方编号											
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
ENR	100	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
EPDM	0	100	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
丙烯酸锌	2	0	0	1	2	3	4	2	2	2	2	2
硫化剂DCP	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2	2.5	3	3.5

注:配方其余组分和用量为炭黑N550 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 0.3。

作者简介:周庆功(1989—),男,江苏徐州人,清河县耀华胶业有限公司助理工程师,主要从事密封条制品的研究工作。

E-mail:zhouqinggong@chunghecompounding.com

1.4 试样制备

在X(S)K-250型两辊开炼机上制备ENR和EPDM混炼胶(按ENR/EPDM并用比分别加入各

助剂,按常规加料顺序加料),将ENR和EPDM混炼胶置于X(S)K-160型两辊开炼机上共混。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃/10 MPa×30 min。

1.5 测试分析

硫化特性(170℃)和物理性能均按照相应国家标准进行测试。

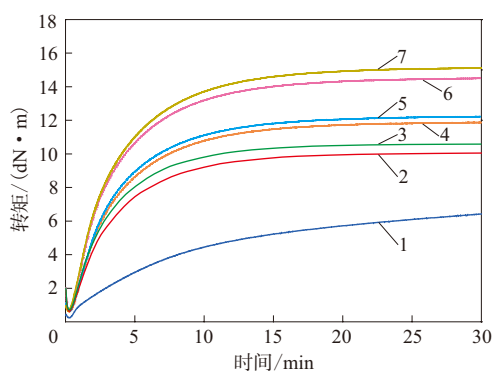
应力-应变曲线测试条件为拉伸速率 100 mm·min⁻¹,伸长率 100%,循环次数 2。

FTIR谱采用FTIR仪进行测试,测试时先扫描背景,然后取不同试样(硫化胶)的新鲜断面,扫描试样32次。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

固定硫化剂DCP用量为2.5份,丙烯酸锌用量对ENR/EPDM并用胶硫化曲线的影响如图1所示。



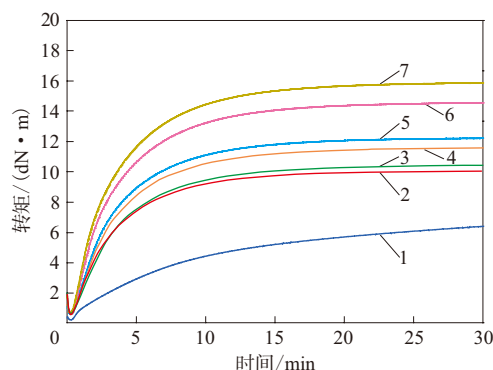
配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#];6—6[#];7—7[#]。

图1 丙烯酸锌用量对ENR/EPDM并用胶硫化曲线的影响

从图1可以看出,随着丙烯酸锌用量的增大,ENR/EPDM并用胶的最大转矩有所增大。胶料的最大转矩与交联密度成正比,即随着丙烯酸锌用

量的增大,ENR/EPDM并用胶的反应程度加深,交联密度增大。

固定丙烯酸锌用量为2份,硫化剂DCP用量对ENR/EPDM并用胶硫化曲线的影响如图2所示。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—8[#];4—9[#];5—10[#];6—11[#];7—12[#]。

图2 硫化剂DCP用量对ENR/EPDM并用胶硫化曲线的影响

从图2可以看出,随着硫化剂DCP用量的增大,ENR/EPDM并用胶的最大转矩增大,且增幅较随着丙烯酸锌用量增大而导致的增幅大。这是因为硫化剂DCP作为ENR和EPDM的共交联剂,其交联效率更高,而丙烯酸锌作为ENR的选择性交联剂,只针对ENR产生交联作用,因此致使ENR/EPDM并用胶的交联密度增幅不大。

2.2 物理性能

丙烯酸锌和硫化剂DCP用量对ENR/EPDM并用胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:在硫化剂DCP用量不变的情况下,随着丙烯酸锌用量的增大,ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸率先增大后减小;在丙烯酸锌用量不变的情况下,随着硫化剂DCP用量的增大,ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力呈增大趋势,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势。

表2 丙烯酸锌和硫化剂DCP用量对ENR/EPDM并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号											
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
邵尔A型硬度/度	39	49	50	50	48	50	49	49	51	50	50	50
100%定伸应力/MPa	0.89	0.93	0.90	1.06	1.07	1.13	1.32	0.95	1.06	1.09	1.12	1.22
拉伸强度/MPa	1.47	1.40	1.67	1.73	2.32	2.13	3.11	2.23	2.25	2.14	2.07	2.13
拉断伸长率/%	242	243	239	241	269	247	223	335	267	252	216	181
撕裂强度(直角形试样)/(kN·m ⁻¹)	11	12	6	7	7	6	9	9	7	7	6	6

从表2还可以看出, ENR胶料的邵尔A型硬度最小, EPDM胶料的邵尔A型硬度与ENR/EPDM并用胶相当。

2.3 应力-应变特性

ENR/EPDM并用胶的应力-应变曲线如图3所示。

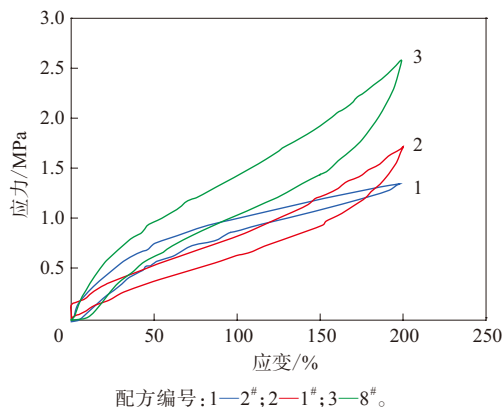


图3 ENR/EPDM并用胶的应力-应变曲线

根据图3曲线计算出EPDM胶料、ENR胶料和ENR/EPDM并用胶的滞回曲线面积分别为40.2, 65.1和74.7。ENR由于具有极性, 分子间存在较强的作用, 因此其胶料的滞回曲线面积较大; EPDM由于自身结构, 分子间作用力小, 其胶料的滞回曲线面积较小; 具有混合交联网络的ENR/EPDM并用胶的滞回曲线面积为74.7, 较EPDM胶料明显增大, 拉伸能耗最大, 即强度最大。

2.4 FTIR分析

ENR/EPDM并用胶的FTIR谱如图4所示。

从图4可以看出: ENR胶料在838, 1 642和2 872 cm^{-1} 处出现了ENR的特征吸收峰; EPDM

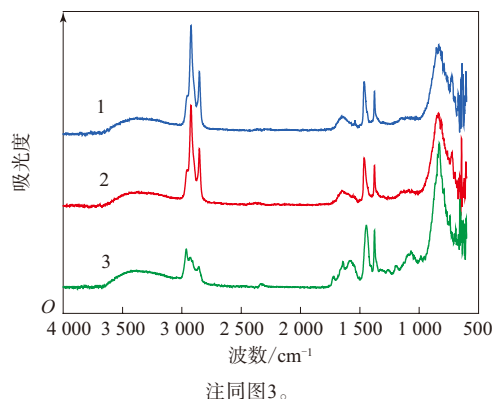


图4 ENR/EPDM并用胶的FTIR谱

胶料在852, 1 489和2 932 cm^{-1} 处出现了EPDM的特性吸收峰; ENR/EPDM并用胶在856, 1 486和2 945 cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 兼具ENR和EPDM的特征结构。

3 结论

(1) 固定硫化剂DCP用量, 随着丙烯酸锌用量的增大, ENR/EPDM并用胶的最大转矩增大; 固定丙烯酸锌用量, 随着硫化剂DCP用量的增大, ENR/EPDM并用胶的最大转矩增大, 且增幅较随着丙烯酸锌用量增大而导致的增幅大。适当增大硫化剂用量能够提高ENR/EPDM并用胶的交联密度。

(2) 固定硫化剂DCP用量, 随着丙烯酸锌用量的增大, ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势, 拉断伸长率先增大后减小; 固定丙烯酸锌用量, 随着硫化剂DCP用量的增大, ENR/EPDM并用胶的100%定伸应力呈增大趋势, 拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势。

(3) EPDM分子间作用力小, 相应胶料的滞后能耗较小, 反复拉伸性能较差; ENR具有极性, 分子间作用力较大, 相应胶料的滞后能耗较大, 反复拉伸性能较好; 具有混合交联网络结构的ENR/EPDM并用胶的滞后能耗最大, 反复拉伸性能最好。

(4) FTIR分析表明, ENR/EPDM并用胶兼具ENR和EPDM的特征结构。

参考文献:

- [1] 郭宝春, 唐征海, 黄晶, 等. 弹性体材料中牺牲键的设计和性能效应[A]. 中国化学会第30届学术年会摘要集——第十分会: 高分子[C]. 北京: 中国化学会, 2016.
- [2] 陈琼枫, 王海彦, 郭文莉, 等. 国内外乙丙橡胶现状分析[J]. 当代化工, 2014, 43(6): 954-957.
- [3] 崔小明. 乙丙橡胶生产技术的发展趋势及市场分析[J]. 化工新型材料, 2010, 38(9): 77-80, 99.
- [4] 关颖. 国内外乙丙橡胶市场分析及预测[J]. 橡胶科技市场, 2009, 7(18): 1-6.
- [5] 梁滔, 魏绪玲, 龚光碧. 国内外乙丙橡胶技术进展 I. 产能现状及我国发展建议[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(5): 402-406.
- [6] 杨磊, 陈静. 环氧化天然橡胶的特性与应用[J]. 中国橡胶, 2000(16): 14-17.
- [7] 王建功, 任慧, 魏继军, 等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/丁腈橡胶

- 阻尼材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1021-1025.
- [8] 何兰珍, 杨丹. 环氧化天然橡胶的研究与应用[J]. 弹性体, 2005, 14(5): 60-65.
- [9] 燕鹏华, 李树毅, 梁滔, 等. 环氧化天然橡胶的研究及应用进展[J]. 弹性体, 2013, 22(5): 81-86.
- [10] 杨科珂, 孙红, 李瑞霞, 等. 天然橡胶的环氧化反应[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1999, 36(1): 82-86.
- [11] 何灿忠, 彭政, 钟杰平, 等. 环氧化天然橡胶的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(2): 84-93.
- [12] 尚树林. 环氧化天然橡胶的特性与应用[J]. 天津橡胶, 1997(2): 2-12.
- 收稿日期: 2019-10-05

Preparation and Properties of ENR/EPDM Blend with Hybrid Cross-linking Network

ZHOU Qinggong, PAN Sankun

(Qinghe County Yaohua Plastic Industry Co., Ltd., Qinghe 054800, China)

Abstract: The preparation and properties of epoxidized natural rubber (ENR) /ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blend with hybrid cross-linking network was studied. The results showed that, when the addition level of curing agent DCP was fixed, with the increase of the addition level of zinc acrylate, the modulus at 100% elongation and tensile strength of ENR/EPDM blend increased, and the elongation at break increased first and then decreased. When the addition level of zinc acrylate was fixed, with the increase of the addition level of curing agent DCP, the modulus at 100% elongation of ENR/EPDM blend increased, and the tensile strength, elongation at break and tear strength decreased. ENR/EPDM blends with hybrid cross-linking network structure had the characteristic structure of both ENR and EPDM, and tensile properties of the blends in the repeated tensile tests were better than those of ENR and EPDM compound.

Key words: ENR; EPDM; hybrid cross-linking network; tensile property; characteristic structure

2020年2月我国汽车产销量大幅降低 据中国汽车工业协会统计分析,受新冠肺炎疫情的严重影响,2020年2月我国汽车产销量大幅降低。

生产端,企业因复工进度慢、零部件供应等问题导致产出水平低;消费端,产品消费停滞,市场需求受到严重抑制,对我国2020年上半年汽车市场将产生重大影响。

总体而言,2020年2月我国汽车工业大致运行特点如下。

(1) 汽车产销量大幅降低。

2月汽车产销量大幅降低,汽车产销量分别为28.5万和31万辆,环比均降低83.9%,同比分别降低79.8%和79.1%。

1—2月汽车产销量分别为204.8万和223.8万辆,同比分别降低45.8%和42%。

(2) 乘用车产销量降幅尤为明显。

2月乘用车产销量分别为19.5万和22.4万辆,环比分别降低86.4%和86.1%,同比分别降低82.9%和81.7%,高于汽车产销量总体降幅。

1—2月乘用车产销量分别为163.1万和183.1万辆,产销量同比分别降低48.1%和43.6%。

(3) 商用车产销同比大幅降低。

2月商用车产销量分别为8.9万和8.6万辆,环比均降低73.0%,同比分别降低66.9%和67.1%。

1—2月商用车产销量分别为41.7万和40.7万辆,同比分别降低34.8%和33.2%。

此外,1—2月我国汽车工业运行还呈现新能源汽车产销量同比降低、中国品牌乘用车市场份额提高、重点企业集团市场集中度高于同期和汽车出口量同比降低等趋势。

(本刊编辑部 胡 浩)