

GMA 原位改性炭黑对 EPDM 胶料性能的影响

姜其斌¹, 贾德民¹, 杨 军²

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2.株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:探讨甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)原位改性炭黑对 EPDM 胶料硫化特性和硫化胶性能的影响。结果表明,GMA 起连接炭黑与橡胶的作用,对胶料的硫化特性影响显著,提高了硫化胶的物理性能、粘合性能和常温(30~60℃)下的减震阻尼性能;GMA 用量为 5 份时,EPDM 胶料的硫化速度较快,硫化胶的表观交联密度较大,物理性能和粘合性能较好。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯;炭黑;EPDM;原位改性

中图分类号:TQ330.38⁺7/1;TQ333.4 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)04-0205-04

EPDM 是由乙烯、丙烯和非共轭二烯组成的含少量不饱和双键侧基的合成橡胶,具有优异的化学稳定性,极好的耐天候、耐臭氧和耐热老化性,良好的耐低温和电绝缘性^[1],广泛应用于汽车、电线电缆、建筑防水材料、工业橡胶制品等领域。EPDM 是非结晶性橡胶,必须使用炭黑和其它补强剂补强。研究炭黑对 EPDM 性能的影响是 EPDM 应用领域的一个重要课题。Litvinov V M 等^[2]研究发现,在炭黑补强的 EPDM 硫化胶中,炭黑与 EPDM 分子间存在着氢键、化学交联键、物理交联网络等结构,因此炭黑对 EPDM 的补强效果明显。Demin Jia 等^[3]研究发现,采用含羧基、酸酐或酯基的乙烯基单体对炭黑进行固相表面改性,可明显提高 EPDM 硫化胶,特别是老化后硫化胶的物理性能,同时显著降低硫化胶在动态下的疲劳生热,提高硫化胶的粘合性能。但该方法需进行预反应,反应工艺和设备较复杂。许琪^[4]等采用对 EPDM 进行接枝改性并用炭黑补强的方法,制得了性能优异的 EPDM 硫化胶,但该方法的加工工艺也较繁琐。本工作采用具有双官能团的小分子改性剂甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)原位改性炭黑补强 EPDM,研究 GMA 对胶料硫化特性和硫化胶表观交联密度、物理性能、

粘合性能、动态力学性能的影响,旨在探索一种提高 EPDM 硫化胶性能和扩大 EPDM 应用范围的简便可行方法。

1 实验

1.1 原材料

EPDM,牌号 EP4640,美国杜邦公司产品;炭黑 N330,湖南邵阳黑宝石炭黑有限公司产品;GMA,化学纯,广州双键贸易公司提供;美伽姆粘合剂 MG3270 和 MG14550,德国罗姆·哈斯公司产品;其它均为橡胶工业常用助剂。

1.2 试验配方

EPDM 100,炭黑 N330 50,氧化锌 10,硬脂酸 2,防老剂 RD 1,防老剂 MB 1,石蜡油 5,硫化剂 DCP(有效成分质量分数为 0.40) 5,GMA 变量。

1.3 主要仪器和设备

X(S)K-160 型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;YH33-50 型 50 t 四柱油压平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;UR2010 型无转子硫化仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;QT/10 型电子拉力机,美国 TMS 公司产品;LX-A 型硬度计,上海化工机械四厂产品;CSS-55300 型电子万能拉力机,长春试验机研究所产品;WQF-410 型傅立叶转换红外光谱分析仪,北京第二光学仪器厂产品;DTMA-IV 型动态热力学分析仪,美国 Rheometric Scientific 公司产品。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(599933060)和国家“863”计划资助项目(2001AA334010)

作者简介:姜其斌(1969-),男,湖北洪湖人,华南理工大学讲师,在读博士研究生,从事高分子材料的改性和复合研究。

1.4 试样制备

将 EPDM 在开炼机上薄通数次,逐步加入硬脂酸、氧化锌、防老剂 RD、防老剂 MB、石蜡油、炭黑和 GMA、硫化剂 DCP,混炼均匀后薄通 6~8 次,下片。胶料放置 24 h 后返炼,下片。

硫化胶试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 °C/28 MPa×15 min。

粘合性能试样制备工艺为:将 2 个长方形金属片的粘合面进行打磨和喷砂处理,涂美伽姆粘合剂 MG3270(底胶)和 MG14550(面胶),晾干;两金属片间粘贴胶片后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 °C/25 MPa×20 min。

1.5 性能测试

(1)硫化特性采用无转子硫化仪测试,温度为 160 °C,摆角为 1°。

(2)拉伸性能采用电子拉力机(拉伸速率为 500 mm·min⁻¹)按 GB/T 528—1998 测试;撕裂强度(直角)按 GB/T 529—1999 测试;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测试。

(3)粘合强度采用电子万能拉力机按 ASTM D 429-02a 测试。

(4)表观交联密度采用平衡溶胀法测试。方法为:在室温条件下,测试试样(5.0 mm×0.5 mm×1.0 mm)在正庚烷溶剂(防老剂 RD 质量分数为 0.25)中的平衡溶胀体积,用溶胀后试样的橡胶体积分数表征硫化胶的表观交联密度^[5]。

(5)傅立叶转换红外光谱(FTIR)分析:为除去防老剂、硬脂酸、石蜡油和 GMA 及其自聚物,将试样(0.2 mm×0.2 mm×0.2 mm)在乙酸乙酯溶剂中抽提 24 h,然后在 70 °C 的真干干燥箱中干燥 24 h;为减小炭黑对红外光的吸收和散射作用,将干燥试样在 450~500 °C 下裂解,冷却到常温,在红外光谱分析仪上对裂解液涂膜进行 FTIR 分析。

(6)动态热力学分析(DTMA)在动态热力学分析仪上进行。试验条件为:频率 10 Hz,温度 -80~+80 °C,升温速率 3 °C·min⁻¹,试样尺寸 2.5 mm×0.2 mm×1.0 mm。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和表观交联密度

GMA 用量对 EPDM 胶料硫化特性和硫化胶

表观交联密度的影响见表 1。从表 1 可以看出,加入 GMA 对 EPDM 胶料硫化特性影响显著,随着 GMA 用量增大,胶料的 M_L 和 M_H 逐渐增大, t_{s2} 逐渐缩短;在 GMA 用量小于 5 份时,随着 GMA 用量增大,胶料的 t_{90} 缩短,硫化胶的表观交联密度增大,其后胶料的 t_{90} 和硫化胶的表观交联密度趋于稳定。可以得出,GMA 用量为 5 份时,胶料的硫化速度较快,硫化胶的表观交联密度较大。

表 1 GMA 用量对 EPDM 胶料硫化特性和硫化胶表观交联密度的影响

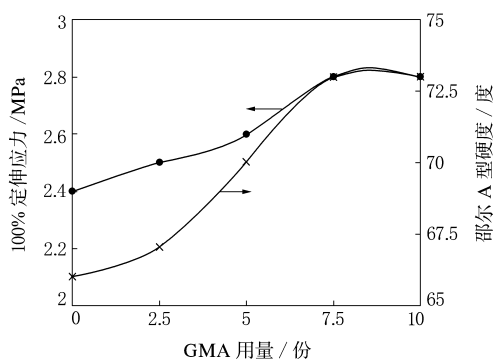
项 目	GMA 用量/份				
	0	2.5	5	7.5	10
硫化仪数据(160 °C)					
$M_L/(dN \cdot m)$	16.33	18.34	18.38	18.74	19.35
$M_H/(dN \cdot m)$	39.74	43.26	43.53	44.34	51.02
t_{s2}/min	1.35	1.06	1.01	0.85	0.73
t_{90}/min	11.97	11.30	10.83	11.01	11.02
V_c/min^{-1}	9.41	9.90	10.32	9.74	9.60
表观交联密度	0.311	0.344	0.355	0.351	0.350

2.2 物理性能

GMA 用量对 EPDM 硫化胶物理性能的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着 GMA 用量增大,硫化胶的 100% 定伸应力和邵尔 A 型硬度逐渐增大,在 GMA 用量为 7.5 份后趋于稳定;拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率在 GMA 用量为 4~5 份范围内出现最大值,原因是在硫化温度下,GMA 的环氧基团与炭黑表面的活性基团产生偶合反应,不饱和双键与橡胶分子主链的不饱和双键发生共交联,这两种作用导致硫化胶交联密度增大,从而提高了硫化胶的物理性能;但 GMA 用量超过 5 份后,炭黑表面的活性点已完全反应,过量的 GMA 主要发生自聚反应,由于未反应的 GMA 及其均聚物存在于炭黑和橡胶分子之间,因而阻碍了硫化胶交联密度增大和物理性能提高。可以得出,GMA 用量为 5 份时,硫化胶的综合物理性能较好。

2.3 粘合性能

GMA 用量对 EPDM 硫化胶粘合强度的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 GMA 用量增大,硫化胶的粘合强度先增大,在 GMA 用量接近 5 份时,粘合强度达到最大值,其后减小。原因



(a)

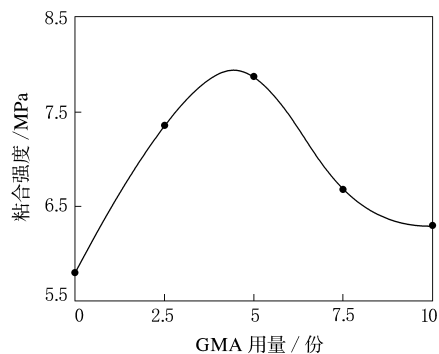
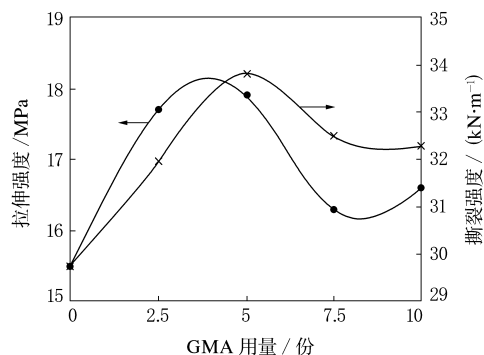


图 2 GMA 用量对 EPDM 硫化胶粘合性能的影响



(b)

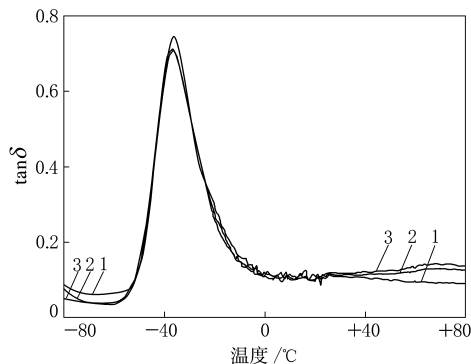
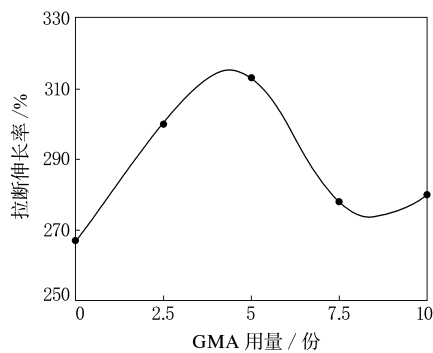


图 3 EPDM 硫化胶的 DTMA 曲线

GMA 用量: 1—0 份; 2—2.5 份; 3—5 份。



(c)

图 1 GMA 用量对 EPDM 硫化胶物理性能的影响

是 GMA 与炭黑和橡胶分子发生了化学反应, 引入了极性基团, 增强了炭黑与橡胶、橡胶与金属之间的结合; 但 GMA 用量超过 5 份后, GMA 及其自聚物的阻碍作用超过了化学键合作用, 使得硫化胶与金属的粘合性能逐渐下降, 这与前面的试验分析结果一致。

2.4 DTMA 分析

EPDM 硫化胶的 DTMA 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着 GMA 用量增大, 硫化胶的

玻璃化转变峰几乎不移动, 玻璃化温度变化很小, 在低于 30 °C 时, $\tan\delta$ 值减小, 减震阻尼性能稍有下降; 在 30~60 °C 时, $\tan\delta$ 值增大, 减震阻尼性能提高, 表明在常温区域内, 硫化胶的损耗模量/储能模量比值增大, 主要原因是 GMA 与炭黑和橡胶分子形成的化学键使炭黑与橡胶分子紧密连接, 消耗了更多的振动能量。这说明, GMA 原位改性炭黑补强的 EPDM 材料在常温时具有良好的减震效果, 可用作常温减震材料。

2.5 FTIR 分析

EPDM 硫化胶的 FTIR 分析结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 与不加 GMA 的硫化胶曲线相比, 加 GMA 的硫化胶曲线在波数为 1 725 cm^{-1} 附近出现了中等强度的羰基特征吸收峰, 该羰基显然是由 GMA 引入硫化胶的。这说明 GMA 与炭黑和橡胶分子发生了化学反应。

3 结论

(1) 在 GMA 原位改性炭黑补强的 EPDM 胶料中, GMA 起连接炭黑和橡胶的作用, 增强了炭

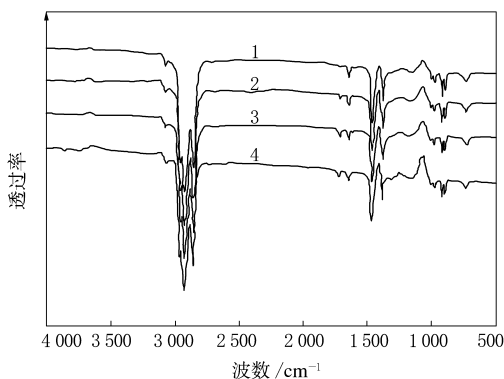


图4 EPDM硫化胶的FTIR曲线

GMA用量:1—0份;2—2.5份;3—5份;4—7.5份。

黑与橡胶之间的结合,对胶料的硫化特性影响显著,提高了硫化胶的物理性能、粘合性能和常温(30~60℃)下的减震阻尼性能。

(2)GMA用量为5份时,EPDM胶料的硫化速度较快,硫化胶的表观交联密度较大,物理性能

和粘合性能较好。

参考文献:

- [1] 姜诚玉. 乙丙橡胶的合成与加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1982. 349-360.
- [2] Litvinov V M, Steeman P A M. EPDM-carbon black interactions and the reinforcement mechanisms as studied by low-resolution ^1H NMR[J]. Macromolecules, 1999, 32(25): 8 476-8 490.
- [3] Demin Jia, Xiliang Zhang. Effect of MAH modified carbon black prepared by solid state grafting in situ on the adhesion between nylon 66 cords and natural rubber and dynamic mechanical properties of the vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(4): 669-681.
- [4] 许琪, 张祥福, 杨玉智, 等. EPDM 熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯及其与 NR 动态硫化共混物的性能[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(2): 75-79.
- [5] 刘亚东. 硫化胶交联密度的测定[J]. 橡胶工业, 1983, 30(3): 16.

收稿日期:2004-02-03

山东安泰研制成功强力防滑金属/橡胶履带

中图分类号:TQ336.2 文献标识码:D

山东安泰橡胶有限公司研制成功一种具有强力防滑功能的金属/橡胶履带。该带是与大型自动机械手臂配套的牵引履带,使用时一般上下两条履带同时运转牵引夹持物。每条履带分为以下几部分。

(1)金属传动齿轮。位于履带环形内部,可以传递动力。

(2)金属(含内齿及铰链)基带。其内齿与传动齿轮啮合,金属基带的每个片基单元通过铰链连成一体。

(3)T型金属/橡胶夹持器。其结构为在橡胶内部预埋T型金属骨架,T型下端通过螺丝与基带的每个片基单元固定在一起。

该履带在生产过程中要求如下:

(1)金属基带的加工精度高、啮合性能好,且金属材料优良。

(2)金属/橡胶夹持器生产时要保证较好的同心度,金属与橡胶的粘合要好,同时胶料具有拉伸强度大、拉断伸长率高及优良的耐磨性能。

本次研制的履带具有纵向柔顺、横向刚韧、转

动灵活、牵引性好、质量小、接触面积大及防滑等特点,提高了夹持各种不同截面物体的能力,在使用中振动小、噪声低且夹持力大。

(山东安泰橡胶有限公司 周毅供稿)

新型密炼机

中图分类号:TQ330.4+3 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》2004年186卷1期14页报道:

法雷尔公司宣布,它已将啮合式和切向式密炼机的优点融入到被称作NST的新型凸棱转子设计中。

这种混合设计提高了混炼质量,同时缩短了混炼时间。NST啮合式转子可以改善采用一段混炼法混炼填充白炭黑的轮胎胶料时的温度控制。可以提高混炼温度使硅烷与填料反应,然后降低混炼温度,添加促进剂,完成混炼。

啮合式转子密炼机一般做功较低,可通过包含在NST中的几项设计技术加以补偿。新的凸棱设计具有法雷尔标准9000系列碳化物-镍合金镀层的特点,可解决各种新型助剂带来的腐蚀问题。

(涂学忠摘译)