

用丙烯酸锌改善 EPDM 与金属的粘合性能

刘莉¹, 辛振祥¹, 张波², 鲁明诚¹, 黄挺¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛基珀密封工业有限公司, 山东 青岛 266031)

摘要:采用均匀设计法对丙烯酸锌 $[Zn(AA)_2]$ 作为 EPDM 与金属的粘合助剂进行研究。试验结果表明:在硫化过程中, $Zn(AA)_2$ 与金属之间产生了具有提高粘合作用的化学键,明显提高了橡胶-金属的粘合力,用量为 10 份左右时,在不涂粘合剂的情况下剥离强度达 $10\text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$;在硫化胶内部产生的离子交联键使其在提高粘合力的同时大大提高了 EPDM 硫化胶的物理性能。

关键词:均匀设计法;丙烯酸锌;EPDM;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)04-0209-04

不饱和羧酸金属盐对橡胶具有优异的补强作用,主要是因其与橡胶结合生成橡胶-金属离子键,而且在过氧化物硫化体系下自身均聚,形成对硫化胶具有很强补强作用的纳米-微米粒子^[1]。目前,国内对不饱和羧酸金属盐的研究主要集中在对橡胶的补强方面,如胡珊等^[2]用丙烯酸锌 $[Zn(AA)_2]$ 对 NBR 进行了改性,发现 $Zn(AA)_2$ 用量达到 50 份时,硫化胶的断面呈网状结构,物理性能最佳。但对 $Zn(AA)_2$ 在改善胶料与金属粘合方面的作用研究还未见报道。

均匀设计法^[3]是将数论用于试验设计的一种新的试验方法。它抛开了正交试验的整齐可比性,只考虑试验点在试验范围内的均匀分布,因此大大减少了试验次数,且试验次数与各因素所取水平数相等,可以较少的试验点获得更多的信息。本文采用均匀试验设计法研究 $Zn(AA)_2$ 在改善 EPDM 与金属粘合性能方面的作用,同时考察了 $Zn(AA)_2$ 对 EPDM 硫化胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料及基本配方

EPDM(DCPD型),牌号 Skept40,俄罗斯橡胶联合体产品; $Zn(AA)_2$,中国化工装备总公司

青岛分公司提供;过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP),上海高桥石化精细化工有限公司产品。

基本配方:EPDM 100,古马隆树脂 4,防老剂 RD 2, $Zn(AA)_2$ 、硫化剂 DCP 和炭黑 N550 变量。

1.2 试样制备

胶料在开炼机上混炼。先将 EPDM 包辊,再加入 $Zn(AA)_2$,待其均匀分散后依次加入小料、炭黑和硫化剂 DCP,翻炼数次,薄通后下片。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$,硫化时间为硫化仪所确定的正硫化时间。

1.3 主要仪器和设备

电子拉力机和硫化特性测试仪,高铁科技股份有限公司产品;邵尔 A 型硬度计,上海险峰电影机械厂产品;CJ-6 型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;S(X)160A 型开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;XLB 型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品。

1.4 性能测试

180° 剥离试验执行 HG 4-484 行业标准,试样由磷化处理不涂粘合剂的 $120\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 45# 碳钢与 EPDM 粘合后制成。其它性能的测定按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

均匀试验设计与其它试验设计方法类似,是通过均匀设计表安排试验;与正交试验设计法不

作者简介:刘莉(1970-),女,山东潍坊人,青岛科技大学高分子科学与工程学院在读硕士研究生,从事高分子材料加工方面的研究。

同,均匀设计法不但要使用均匀设计表,还要同时使用均匀设计表的使用表。

本试验主要考察 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 、硫化剂 DCP 和炭黑三因素对胶料与金属的粘合性能及其它物理性能的影响。主要配合剂用量(份)范围: $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 0~21,硫化剂 DCP 0.4~2.15,炭黑 40~70。选用 $\text{U}_8(8^2 \times 4)$ 均匀设计表安排试验,试验安排及试验结果见表 1。

2.1 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 胶料加工工艺性能的影响

$\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 胶料工艺性能的影响示于图 1 和 2。从图 1 和 2 可以看出,加入 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 后 M_L 基本不变化, $M_H - M_L$ 随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大而增大。也就是说

$\text{Zn}(\text{AA})_2$ 对胶料的加工流动性影响很小,表明填充大量 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 的 EPDM 胶料仍具有较低的粘度,这一特点有利于胶料加工^[4]。但胶料的交联程度随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大而提高。交联速度随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大而略有减小,焦烧时间先增后减。

2.2 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 硫化胶物理性能的影响

$\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 硫化胶粘合性能的影响见图 3。由图 3 可以看出,随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大,剥离强度开始显著提高,用量达到 10 份左右时,剥离强度达到最大值 $10 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。较高的剥离强度在 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量为 3~6 份时即可得到。由于在硫化过程中 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 使 EPDM

表 1 试验安排及试验结果

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量/份	0	3	6	9	12	15	18	21
硫化剂 DCP 用量/份	1.15	2.15	0.9	1.9	0.65	1.65	0.4	1.4
炭黑用量/份	70	60	50	40	70	60	50	40
硫化仪数据(170℃)								
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.879	1.674	1.477	1.220	2.145	1.815	1.576	1.538
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.228	13.243	6.970	13.630	7.433	18.551	5.712	18.486
t_{10}/min	2.47	0.80	1.65	0.93	1.82	0.90	2.43	0.93
t_{90}/min	12.47	10.77	12.73	11.13	13.62	13.02	14.18	13.80
180°剥离强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	0.29	4.89	10.01	5.75	4.9	7.76	4.97	8.54
邵尔 A 型硬度/度	67.33	68.00	63.33	68.67	70.67	76.67	66.67	73.33
100%定伸应力/MPa	1.38	2.93	1.59	2.82	2.25	5.02	1.62	4.42
拉伸强度/MPa	2.97	12.97	8.67	14.20	6.58	14.64	5.17	14.73
拉断伸长率/%	591.20	321.48	503.99	390.20	373.94	277.12	495.36	325.24
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	17.82	34.93	28.57	37.67	25.64	33.54	22.36	36.73
回弹值/%	32.33	38.67	37.00	41.00	34.00	38.33	35.33	38.00

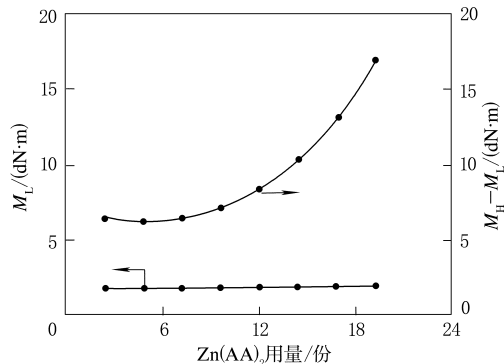


图 1 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对胶料 M_L 和 $M_H - M_L$ 的影响
硫化剂 DCP 用量为 1.2 份,炭黑用量为 60 份。

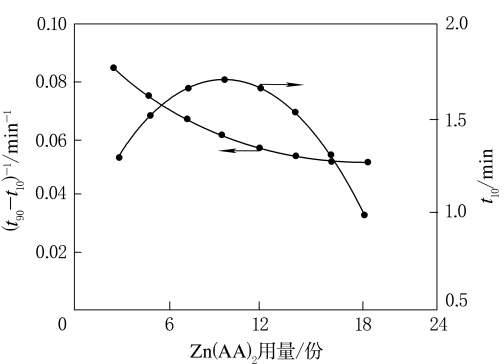


图 2 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对胶料硫化特性的影响
注同图 1。

与金属之间形成了橡胶-金属离子键,大大提高了界面接合力^[5];但 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量继续增大时,剥离强度降低。这可能是由于体系的交联密度过大,限制了分子链运动,从而使得剥离强度降低。

从图 4 和 5 可以看出,随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大,拉伸强度、弹性和撕裂强度提高,拉断伸长率下降。这是因为在硫化过程中, $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 在

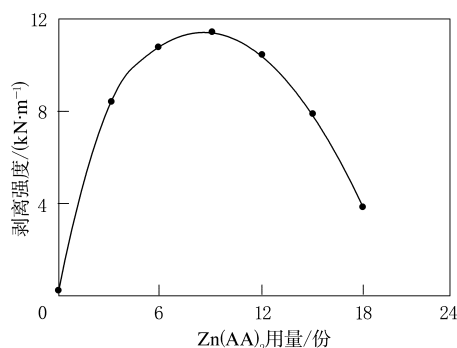


图 3 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 硫化胶粘合性能的影响

硫化剂 DCP 用量为 1.4 份,炭黑用量为 60 份。

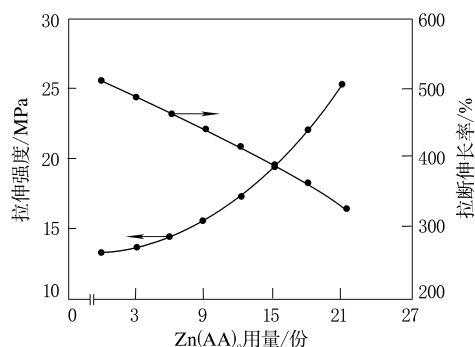


图 4 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 硫化胶拉伸强度及拉断伸长率的影响

注同图 1。

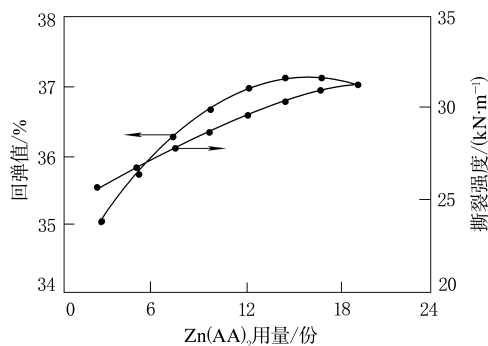


图 5 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量对 EPDM 硫化胶弹性及撕裂强度的影响

注同图 1。

自由基的引发下自身发生均聚反应,同时双键打开与 EPDM 发生接枝和共交联,形成了离子键桥键。在外力作用下,离子交联键可发生交换,即一个离子键解离后,在附近又生成了一个新的离子键,这样既保持了交联点,又吸收了部分能量,从而使局部应力消失,导致体系拉伸强度和撕裂强度升高^[2];同时因 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 在硫化过程中与 EPDM 发生接枝和共交联,随着 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大,体系的交联密度增大,弹性提高。

$\text{Zn}(\text{AA})_2$ 和 DCP 皆可作为硫化剂,两者之间存在交互作用。炭黑用量为 40 份时两者对拉伸强度影响的等高曲面见图 6,对邵尔 A 型硬度影响的等高线见图 7。从图 6 和 7 可以很直观地看出两者对拉伸强度和硬度的影响趋势,从而可确定两者用量的合理配比。

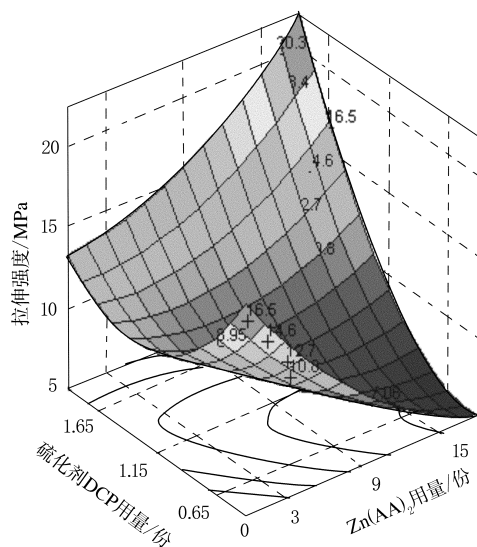


图 6 拉伸强度等高曲面

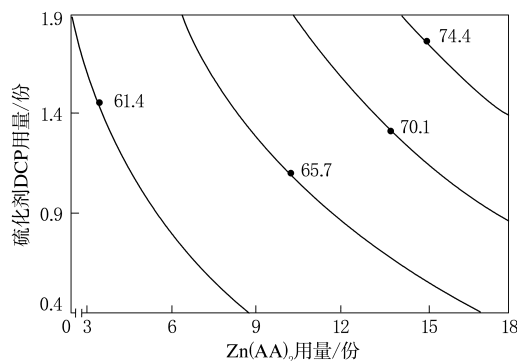


图 7 邵尔 A 型硬度(度)等高线

3 结论

(1) $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 的加入显著提高了 EPDM 与金属的粘合强度,在低用量 3~6 份时即可获得较好的粘合效果。

(2) $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 对 EPDM 胶料的加工流动性影响较小; $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 有助于交联作用,随着用量的增大,体系的交联程度增高。

(3) 在过氧化物硫化体系存在的条件下, $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 对 EPDM 胶料具有显著的补强作用。随 $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 用量的增大,EPDM 硫化胶拉伸强度、撕裂强度和硬度提高,拉断伸长率降低。

参考文献:

- [1] 赵阳,张立群,卢咏来,等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2000,47(8):497.
- [2] 胡珊,章客,范力仁. $\text{Zn}(\text{AA})_2$ 对 NBR 的改性研究[J]. 材料开发与应用,2002(3):25.
- [3] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994. 13-16.
- [4] 虞宇力,彭宗林,张隐西,等. 甲基丙烯酸锌对 EPDM 的补强作用[J]. 橡胶工业,2001,48(9):522.
- [5] 刘印文,刘振华,刘涌. 橡胶密封制品实用加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 281-282.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Improvement of EPDM/metal adhesion by zinc diacrylate

LIU Li¹, XIN Zhen-xiang¹, ZHANG Bo², LU Ming-cheng¹, HUANG Ting¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Keeper Sealing Industry Co., Ltd., Qingdao 266031, China)

Abstract: The application of zinc diacrylate [$\text{Zn}(\text{AA})_2$] was investigated with uniform design technique to improve EPDM/metal adhesion. The results showed that the chemical bond between $\text{Zn}(\text{AA})_2$ and metal formed during vulcanization to improve EPDM/metal adhesion significantly, the peeling strength reached $10 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ by using 10 phr of $\text{Zn}(\text{AA})_2$ without any adhesive; and the EPDM/metal adhesion increased by the ionic linkage in vulcanizate, while the physical properties of vulcanizate improved significantly.

Keywords: uniform design technique; zinc diacrylate; EPDM; adhesion

关于举办 2004 年橡胶通用物理试验方法 标准宣贯学习班的预通知

全国橡标委通用物理试验方法分会是国家质检总局国家标准委员会授权组织,每年举办橡胶通用物理试验方法标准宣贯学习班,讲授示范 28 个相关标准,并上机实习,为企业培训试验人员。拟定于 2004 年 5 月在山东省再次举办橡胶通用物理试验方法标准宣贯学习班。这次学习宣贯的 28 项标准都是最近几年新发布、批准、实施的标准,同老标准相比,在技术内容方面有了一些重要改变,不宣贯就难以理解和掌握。同时它们也是最常用的标准,学习内容包括橡胶的拉伸应力应变性能(强力)、撕裂强度、硬度(邵尔 A 和 IRHD)、门尼粘度、焦烧特性、耐磨性能(阿克隆

和滚筒)、老化试验、硫化仪法测硫化特性、屈挠龟裂和裂口增长的测定、低温脆性、弹性、环境调节的标准温度湿度和时间、橡胶与织物及金属的粘合强度、实验室橡胶工艺程序、试样制备等。此次办班的授课老师多为该标准起草人,是本行业中资高望重的专家,望各企业抓住机会,派有关人员参加。现将有关事项通知如下:

学习时间暂定 10 天。在此期间,完成规定学习内容,经考试合格者,发给结业证书。联系人:纪波。联系单位:北京橡胶工业研究设计院标准计量室;联系地址:北京西郊半壁店;邮编:100039;联系电话:(010)51338145;传真:(010)68220894;E-mail: xjbzwyhw@163bj.com。

全国橡标委物理和化学试验方法分会秘书处