http://pmse.scu.edu.cn

甲基丙烯酸锌和炭黑并用对三元乙丙橡胶的协同补强及多重网络的构建

观姗姗[1,2]，付友健[1]，李安琦[2]，刘永强[1]，董建云[1]，连伟平[1]，李崇兵[1]
（1. 浦林成山（山东）轮胎有限公司，山东 威海 264300；2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛 266042）

摘要：文中以三元乙丙橡胶（EPDM）为基体，甲基丙烯酸锌（ZDMA）和炭黑（CB）为补强填料，系统研究了ZDMA和CB并用比对EPDM/ZDMA-CB填料分散情况、力学性能、微观形貌和交联网络的影响。结果表明，ZDMA和CB的并用改善了ZDMA和CB的分散性，增强了EPDM/ZDMA-CB硫化橡胶中ZDMA-EPDM和CB-EPDM的填料-橡胶网络。EPDM/ZDMA-CB橡胶在硫化过程中构建了共价/离子交联互穿网络，实现了ZDMA/CB对EPDM的协同补强和稳定作用。因此，得益于增强的填料-橡胶之间界面相互作用，EPDM/ZDMA-CB硫化胶的力学性能提高。当ZDMA/CB并用比为30/20时，EPDM复合材料的综合性能最优异，具有31.46 MPa的高拉伸强度和481%的高断裂伸长率。

关键词：三元乙丙橡胶; 甲基丙烯酸锌; 炭黑; 协同补强; 相容性
中图分类号：TQ333.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）07-0044-09

三元乙丙橡胶（EPDM）是以乙烯和丙烯为主要原料，并用少量的非共轭二烯烃在Ziegler-Natta引发剂作用下通过配位聚合而得到的一种通用合成橡胶[1]。三元乙丙橡胶主链饱和度很高，均为碳碳单键，只有侧基含有少量的不饱和碳碳双键，这种结构使得其具有很多优异的性能：耐老化性、抗氧化性、低密度高填充性、电绝缘性、耐化学介质等。综合以上性能优点，随着高性能橡胶制品的蓬勃发展，EPDM橡胶在汽车配件、房屋卷材、电线电缆护套、胶管胶带、密封制品及橡胶改性添加剂等方面具有广泛应用[2,3]。

众所周知，EPDM没有自补强性，纯胶硫化胶的力学性能较差。值得庆幸的是，得益于EPDM的高填充能力，可通过添加大量的补强填料（如炭黑、白炭黑和无机填料）来增强EPDM，从而改善胶料加工性能和力学性能。除了传统的补强填料外，不饱和羧酸金属盐作为一种反应性补强填料[3,4]，在橡胶中可作为增强剂和助交联剂使用，制备出具有高强度、高弹性及高断裂伸长率的橡胶材料，同时还可提高橡胶与金属间的粘合性。甲基丙烯酸锌（ZDMA）作为一种典型的不饱和羧酸金属盐，一方面，高的化学活性使其很容易与橡胶分子发生反应；另一方面，在过氧化物自由基引发下，ZDMA自身可发生均聚反应生成纳米网络结构[5,6]。已有研究证明，在过氧化物硫化橡胶形成共价交联的过程中，ZDMA可以很容易地接枝到橡胶分子链上[7,8]。同时，聚合的ZDMA（P-ZDMA）分子中大量的离子对具有很强的静电相互作用，可以加快离子多重态的形成，从而进一步构成更大的离子团簇。这种P-ZDMA纳米颗粒和离子簇结构引入橡胶分子链后可形成离子交联网络。综上所述，特殊双网络结构的存在可以提高橡胶的交联密度和拉伸强度，还能保持较高的断裂伸长率和回弹性能[6]。以上特点是传统的补强填料如炭黑、白炭黑和无机填料所不具备的。郝宇鹏等[9]采用ZDMA作为补强填料，研究了高填充量ZDMA对EPDM性能的影响。结果表明，随着ZDMA用量的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0125
收稿日期：2024-04-28
通讯联系人：观姗姗，主要从事功能高分子材料研究，E-mail: guanqust@163.com

逐渐增加，橡胶的门尼黏度和t_{90}不断降低，橡胶的流动性得到了明显的改善，同时ZDMA的添加可明显提升橡胶的硫化性能，增加橡胶的交联密度。受到填料间屏蔽钝化作用的影响，橡胶的拉伸强度和断裂伸长率呈现不同变化。Zhang等[10]报道了将ZDMA接枝聚合到EPDM分子链上形成可逆离子交联网络，实现了自修复性能，通过调节单离子交联网络和双离子交联网络的比例，能获得可定制的力学性能和自愈性能。Yuan等[11]制备了EPDM/CB-ZDMA硫化胶作为密封材料，与EPDM相比，CB-ZDMA的加入显著提高了橡胶的拉伸和压缩性能，优于添加CB或ZDMA的橡胶。在热氧老化过程中，压缩永久变形的增加和应力松弛系数的减小受到了抑制，提高了硫化胶的持久密封回弹性。

然而，ZDMA自聚合形成纳米级P-ZDMA补强作用的大小与聚合物基体的极性有关，若极性较强的ZDMA与基体的极性相匹配，则补强效果优异。但是P-ZDMA容易团聚，导致其在基体中分散困难。EPDM与ZDMA之间的极性差异较大，ZDMA在基体中容易聚集，导致分散性变差，从而削弱ZDMA对EPDM复合材料的补强作用。因此，本文以ZDMA和CB并用的方式制备了EPDM/ZDMA-CB橡胶。系统研究了ZDMA和CB并用比例对EPDM/ZDMA-CB填料分散情况、力学性能、微观形貌和交联网络的影响，进而揭示了ZDMA和CB对橡胶协同补强效果影响规律和协同补强机理。

1　实验部分

1.1　原料与设备

三元乙丙橡胶（EPDM）：牌号Keltan 8550C，125 ℃门尼黏度为80，乙烯含量为48%，ENB含量为5.5%，德国朗盛公司；甲基丙烯酸锌（ZDMA）：上海安耐吉化学有限公司；炭黑（CB）：N330，美国卡博特公司；硫化剂DCP：广州橡泰化工科技有限公司；防焦剂CTP：上海加成化工有限公司；防老剂4020：市售。

Rheomix 3000S型Haake转矩流变仪：德国Haake公司；BL-6175-BL型双辊筒开炼机：东莞市宝轮精密检测仪器有限公司；MDR2000型无转子硫化仪：美国ALPHA TECHNOLOGIES公司；XLB型电热平板模压机：青岛亚东机械厂；RPA elite型橡胶加工分析仪：美国TA公司；Z005型万能电子拉伸试验机：德国Zwick公司；MZ-4065型橡胶回弹试验机：江苏明珠试验机械有限公司；MZ-401A型老化试验箱：江苏明珠试验机械有限公司；JEOL-JSM-7500F型扫描电子显微镜：日本电子。

1.2　试样制备

Tab.1为实验的基础配方，混炼与硫化工艺如下。

1.2.1　*密炼工艺*：首先将EPDM加入转矩流变仪中，填充系数为0.75，混炼初始温度设置为60 ℃，转子转速为50 r/min。待转矩平稳后分2次加入ZDMA或CB混炼3 min，最后加入防老剂4020和防焦剂CTP，混炼3 min后排胶，停放至室温得到母胶。

1.2.2　*开炼工艺*：将上述母胶放入双辊筒开炼机中进行开炼，设置开炼机温度为40 ℃，辊速为25 r/min。首先调节辊距为1 mm，将上述混炼得到的母胶放置于两辊之间，加入硫化剂进行充分混炼，吃粉结束后左右3/4割胶3次，之后调节辊距为0.15 mm打三角包6次，以1.5 mm辊距下片，停放10～24 h。

1.2.3　*硫化工艺*：使用平板模压机，在170 ℃，10 MPa及硫化时间（t_{90}+2 min）的条件下，硫化模压出拉伸试样、撕裂试样和A型压缩永久变形试样，裁制样片备用。

1.3　测试与表征

1.3.1　*硫化特性分析*：采用无转子硫化仪，根据国标

Tab. 1　Experimental formulations with different ZDMA/CB mass ratios

Raw material	*m*(ZDMA)/*m*(CB)					
	50/0	40/10	30/20	20/30	10/40	0/50
ZDMA/phr	50	40	30	20	10	
CB/phr		10	20	30	40	50

other materials: EPDM 100 phr; DCP 3 phr ; CTP 0.3 phr; antioxidant 4020 1 phr

GB/T 9869-2014进行测试。测试条件为175 ℃×25 min。

1.3.2 动态黏弹性分析：采用动态力学热分析仪进行测试。采用热应变扫描模式。测试温度为60 ℃，测试频率为1 Hz，应变测试范围为0.28%～100%。

1.3.3 微观形貌表征：使用扫描电子显微镜对不同EPDM复合材料的断面形貌进行表征。观察的样品均在液氮中进行低温脆断，将脆断后的样品用导电胶带固定在样品台上，最后对样品进行喷金以提高样品的导电性。

1.3.4 硬度和密度测试：采用LX-A型橡胶邵A硬度计，按照国标GB/T 531-2009进行测试；采用MD/MDG型密度测定装置，按照国标GB/T 63463-2009进行测试。

1.3.5 回弹性能测试：采用橡胶回弹试验机，按照国标GB/T 1681-2009进行测试。试样为圆柱形，厚度为(12±0.5) mm。

1.3.6 力学性能测试：采用万能电子拉伸试验机，按照国标GB/T 528-2009对EPDM复合材料的哑铃型试样进行拉伸性能测试，拉伸速率为500 mm/min，室温；按照国标GB/T 529-2008对EPDM复合材料的裤形试样进行撕裂性能测试，拉伸速率为500 mm/min，室温。

1.3.7 耐老化性能分析：根据国标GB/T 3512-2004测试硫化胶的耐老化性能。测试时，在热空气条件下进行150 ℃×24 h和150 ℃×72 h老化。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

Fig.1是不同ZDMA/CB并用比的混炼胶硫化特性曲线。从图中可以看出，纯ZDMA/EPDM橡胶具有最大扭矩差值，(M_H-M_L)为37.20 dN·m。纯CB/EPDM橡胶具有最小扭矩差值，(M_H-M_L)为19.90 dN·m。随着CB占比的不断增加，EPDM橡胶的最大扭矩值M_H呈现出不断降低的趋势。这是由于ZDMA的分子结构中含有活性双键，在高分子基体中可以活化硫化体系。此外，在过氧化物硫化过程中，P-ZDMA中的大量离子可以通过静电相互作用形成离子交联网络，从而有效提高交联密度。因此，随着CB占比的不断增加，ZDMA不断减少，在基体中形成的离子交联网络密度减小，橡胶整体的网络密度不断减小，因此，整体的胶料网络密度不断减小。另外，由Tab.2可知，当少量添加ZDMA时(10～20 phr)，与纯CB/EPDM混炼胶相比，焦烧时间t_{10}和t_{90}均降低。这表明少量的ZDMA可显著缩短胶料的硫化时间，提高硫化效率。这是由于ZDMA在过氧化物等引发剂的作用下，分子链上的碳碳双键分解产生自由基，这些自由基促进了胶料的交联过程。然而，随着填充量继续增大(30～50 phr)，t_{90}略微升高。分析原因为高填充量下，ZDMA和EPDM之间极性差异使其分散性变差，导致自由基的扩散受阻，因此，相较于低填充量条件，t_{90}略微上升，缩短了硫化反应的进程。

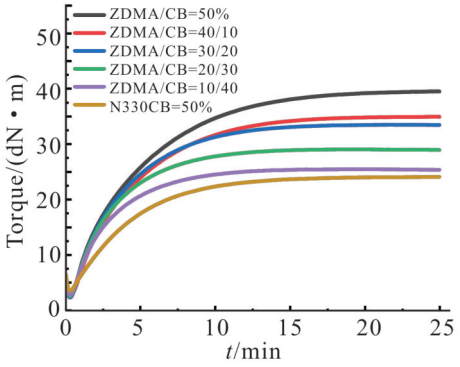


Fig. 1 Vulcanization characteristic curves of EPDM compounds with different ZDMA/CB mass ratios

Tab. 2 Vulcanization characteristics of EPDM compounds with different ZDMA/CB mass ratios

m(ZDMA)/m(CB)	50/0	40/10	30/20	20/30	10/40	0/50
M_H/(dN·m)	39.51	34.92	33.46	29.02	25.43	23.72
M_L/(dN·m)	2.31	2.23	2.31	2.49	2.71	3.82
(M_H-M_L)/(dN·m)	37.20	32.69	31.15	26.53	22.72	19.90
t_{10}/min	0.84	0.86	0.80	0.70	0.72	0.78
t_{90}/min	11.20	11.07	8.86	7.74	7.43	8.47

2.2　微观形貌

Fig.2为EPDM硫化胶中填料分散形态的SEM图像。从Fig.2(a, b)中可以观察到，ZDMA高填充份数下（≥40 phr），由于极性的差异，填料分散性较差。因此，在EPDM硫化胶内部，ZDMA颗粒极易团聚在一起形成较大的填料聚集体，聚集体的平均尺寸≥10 μm。随着炭黑占比的不断增大（≥20 phr），硫化胶中CB和ZDMA的分散情况均有较大改善，微观形貌更加紧密，孔洞数量减少，当ZDMA/CB并用比为30/20时，硫化胶断面的孔洞消失。此外，形成的ZDMA聚集体粒径逐渐减小，聚集体的平均尺寸≤5 μm。因此推断，炭黑的引入改善了ZDMA的分散性，增加了填料与基体之间的相容性。为了进一步验证推断结果，制备了单独填充ZDMA的EPDM复合材料，比较ZDMA和CB并用对EPDM硫化胶中填料分散和微观形貌的影响。由Fig.2(g)和Fig.2(h)可知，单独填充ZDMA时，ZDMA极易团聚，形成的聚集体尺寸较大，约为15~20 μm。ZDMA和CB并用后，EPDM硫化胶中ZDMA的团聚趋势得到明显改善，其形成的聚集体尺寸明显减小，仅为3~5

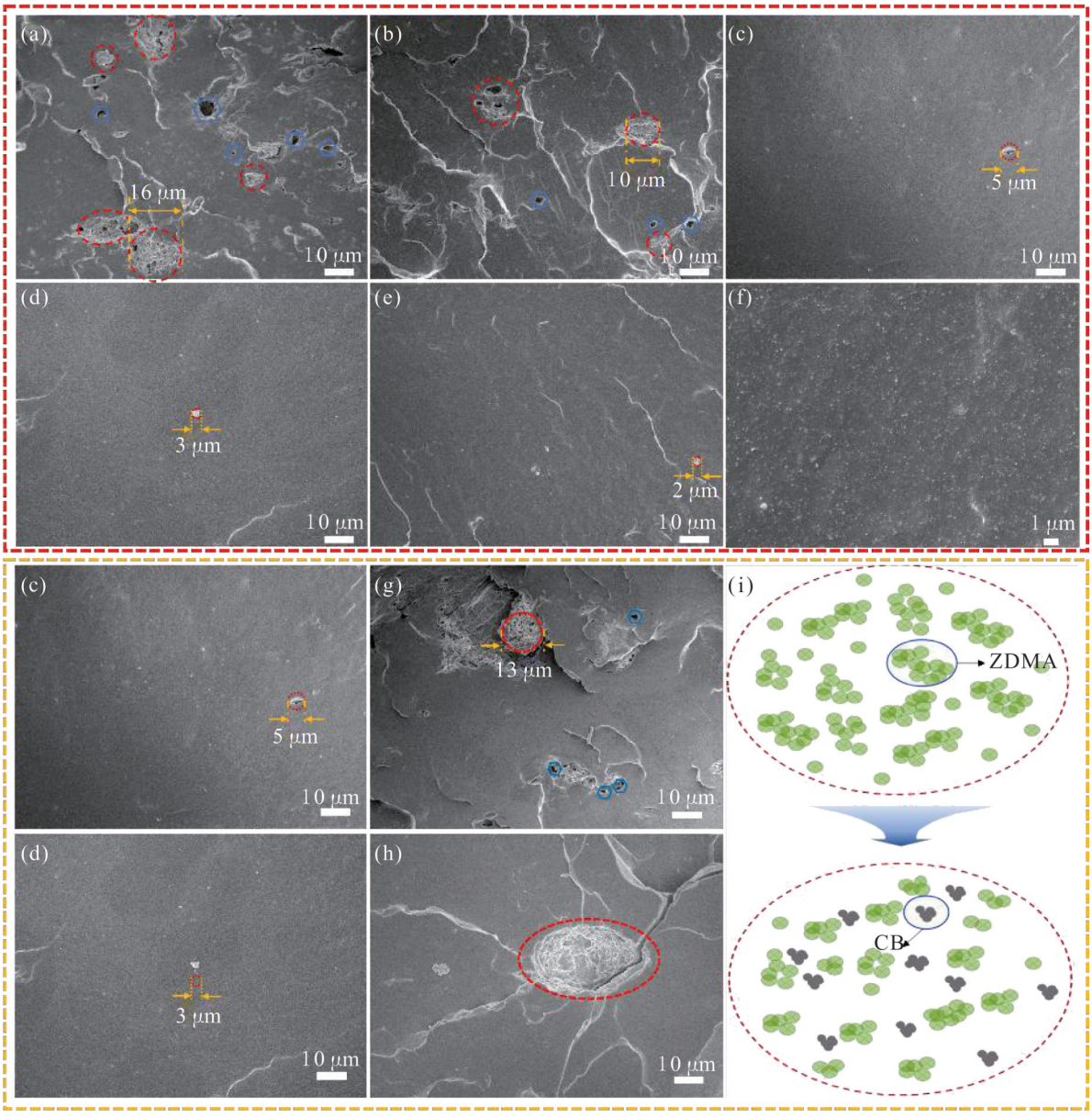


Fig. 2　Cross-sectional SEM images of EPDM composite vulcanizates with *m*(ZDMA)/*m*(CB) of (a)50/0, (b) 40/10, (c) 30/20, (d) 20/30, (e) 10/40, (f) 0/50, (g) 30/0 and (h) 20/0; (i) schematic diagram of ZDMA and CB dispersion

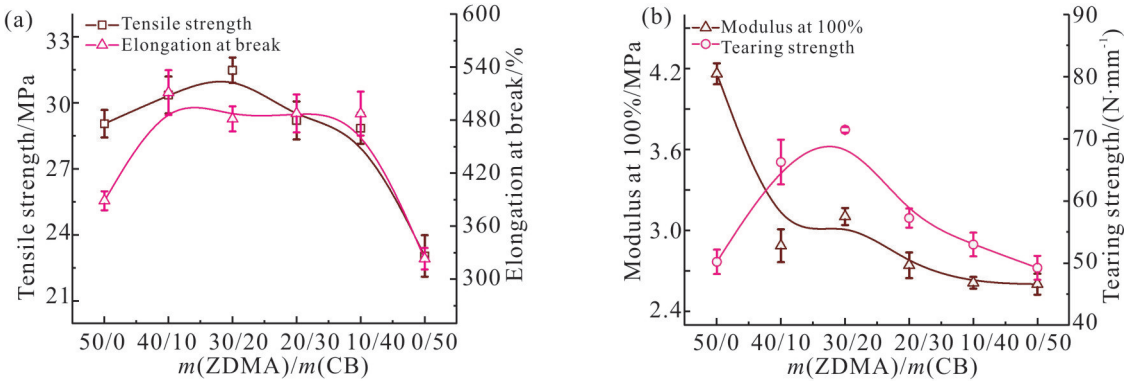


Fig. 3 (a) Tensile strength and elongation at break of EPDM rubber with different ZDMA/CB mass ratios; (b) modulus at 100% and tear strength of EPDM rubber with different ZDMA/CB mass ratios

μm。分析认为，CB颗粒可以穿插到ZDMA中，进而阻碍ZDMA进一步形成更大的聚集体，提高了ZDMA在基体中分散(Fig.2(i))。

2.3 力学性能

Fig.3为ZDMA/CB并用比对EPDM力学性能的影响。从Fig.3(a)中可以看出，单独使用CB的EPDM硫化胶拉伸强度仅为23 MPa，断裂伸长率为323%。单独使用ZDMA的EPDM硫化胶拉伸强度为29 MPa，断裂伸长率为389%。因此，得益于ZDMA形成的多重网络，其作为反应性补强填料补强效果优于CB。通过比较还发现，所有ZDMA/CB并用后的EPDM硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率均优于单独填充CB和ZDMA的EPDM硫化胶。最重要的是，硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率起到协同优化，在实现高强度的同时进一步提高了断裂伸长率。这说明ZDMA和CB的并用对EPDM起到了协同补强的作用，此外，由Fig.3(a)可知，随着ZDMA/CB并用比的不断减小，橡胶的拉伸强度和断裂伸长率呈现出先上升后降低的趋势。因此，ZDMA/CB并用比存在最佳值，当ZDMA/CB并用比为30/20时，EPDM硫化胶的综合性能最优异，其拉伸强度和断裂伸长率分别高达31.46 MPa和481%。分析认为，由于CB粒径较小，可以很好地分散在ZDMA形成的离子交联网络和EPDM形成的共价交联网络之中，形成多种互穿交联网络结构，起到协同补强的作用。另一方面，随着CB含量的增加，在基体中形成的炭黑填料网络和炭黑-橡胶网络不断增加，从而提升了橡胶的模量和撕裂强度(Fig.3(b))。然而，当CB占比过量时会导致基体中炭黑-橡胶网络密度增加，而EPDM形成的共价交联网络密度降低，使橡胶的拉伸强度和撕裂强度下降。值得注意的是，ZDMA和炭黑并用后，较小的CB颗粒分散在ZDMA形成的离子交联网络之中，填补了P-ZDMA自身的缺陷，形成了更加完善的交联网络，减少了硫化胶中应力集中点的数量，从而能够在保持较高拉伸强度的同时，还能保持较高的断裂伸长率。

为了验证ZDMA/CB并用对EPDM耐老化性能的影响。取不同ZDMA/CB并用比的EPDM试样于150 ℃进行24 h和72 h耐热空气老化实验，探究其耐热空气老化性能。Fig.4(a, b)为EPDM经过老化后的力学性能及性能保持率。从图中可以看出，EPDM试样经过热空气老化后，橡胶的拉伸强度和断裂伸长率下降，但随着CB占比的不断增加，拉伸强度保持率出现了明显的提升。这是因为ZDMA形成的离子交联网络对高温比较敏感，离子键容易发生断裂，因此，在ZDMA/CB并用比为50/0时，橡胶的拉伸强度保持率较低，但随着CB占比的增加，形成的离子交联网络密度减小，同时CB可以填补在离子交联网络的空隙中，减少了缺陷的产生，橡胶的拉伸强度保持率不断提高。然而由于离子交联键的破坏程度高于共价交联键，因此，在ZDMA和CB并用时，橡胶的断裂伸长率保持率明显较低，但还保留了一定程度的断裂伸长率，可为EPDM橡胶在高温特殊工作环境中的应用提供思路(Fig.4(c,d))。

2.4 动态黏弹性分析

RPA的应变扫描模式可以用来描述橡胶的非线性黏弹性行为，这种非线性的变化主要是填料网络的破坏造成的，因此，本节通过此方式来考察橡胶的

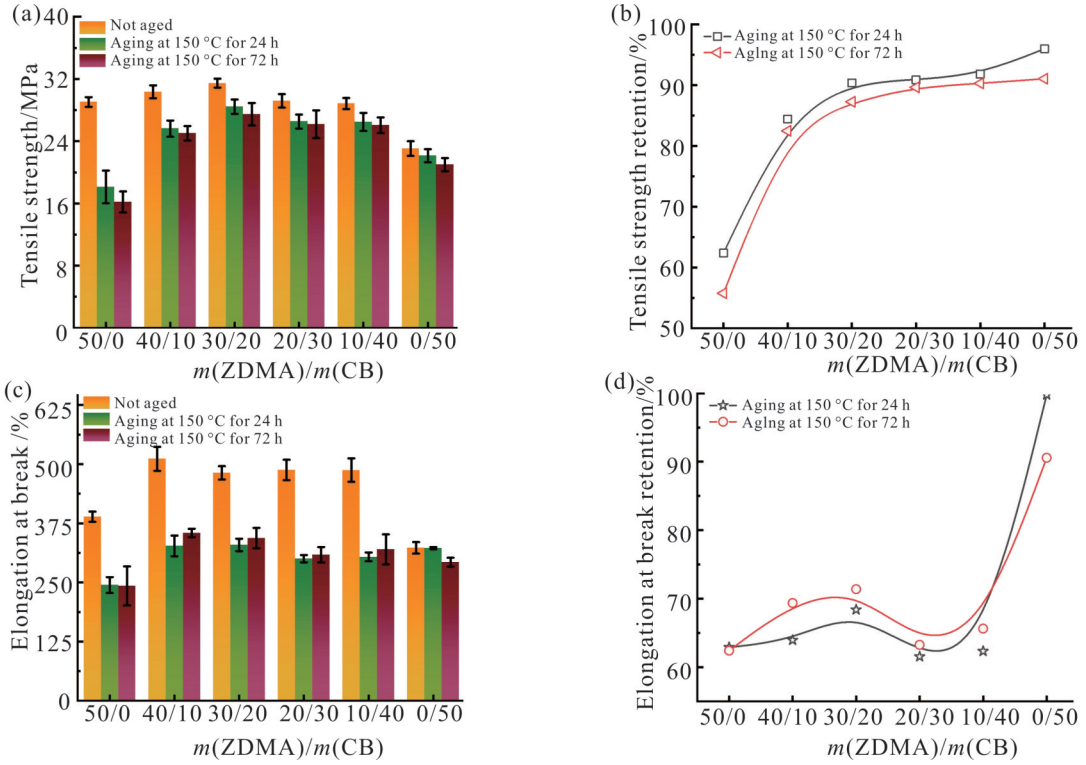


Fig. 4 (a, b) Tensile strength and tensile strength retention of EPDM rubber after aging; (c, d) elongation at break and elongation at break retention of EPDM rubber after aging

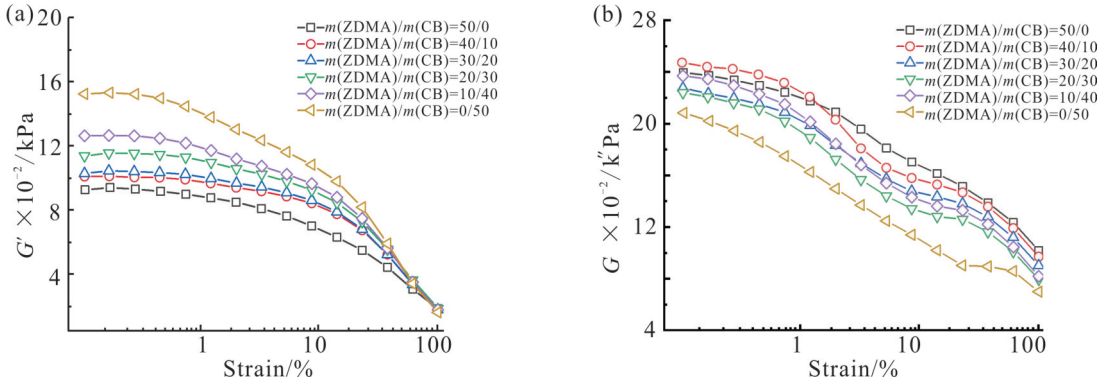


Fig. 5 Strain scanning curves of (a) EPDM compounds and (b) vulcanizates with different ZDMA/CB mass ratios

动态粘弹性对应变的依赖性。Fig.5(a, b)为不同ZDMA/CB并用比下EPDM的应变扫描曲线。从图中可以看出，ZDMA/CB并用比为50/0时，混炼胶的弹性模量（G'）表现出较弱的应变依赖性，这是因为在硫化之前，ZDMA未能形成PZDMA纳米颗粒，其对EPDM的增强作用较弱。然而，随着CB含量的提升，G'的应变依赖性逐渐增强，这反映了炭黑填料网络随含量增加而变得更加牢固，对初始弹性模量的提升十分明显。硫化过程中，ZDMA发生聚合，形成PZDMA并接枝至橡胶分子链上，提高了离子交联网络的密度。因此，随着ZDMA含量的提高，硫化橡胶的G'对应变的依赖性得到显著增强。

在低应变下（0.1%～15%），Payne效应通常用来描述橡胶中填料-填料网络的变化情况，以此来表征填料在基体中的分散性[12]。庄涛[13]使用G'15%/G'0.5%的比值来表征填料的分散性，G'15%/G'0.5%的比值越高，Payne效应越低，填料的分散性越好。Tab.3为不同ZDMA/CB并用比下混炼胶和硫化胶的G'15%/G'0.5%比值。数据显示，ZDMA和CB并用后，其混炼胶的G'15%/G'0.5%值均高于单独填充

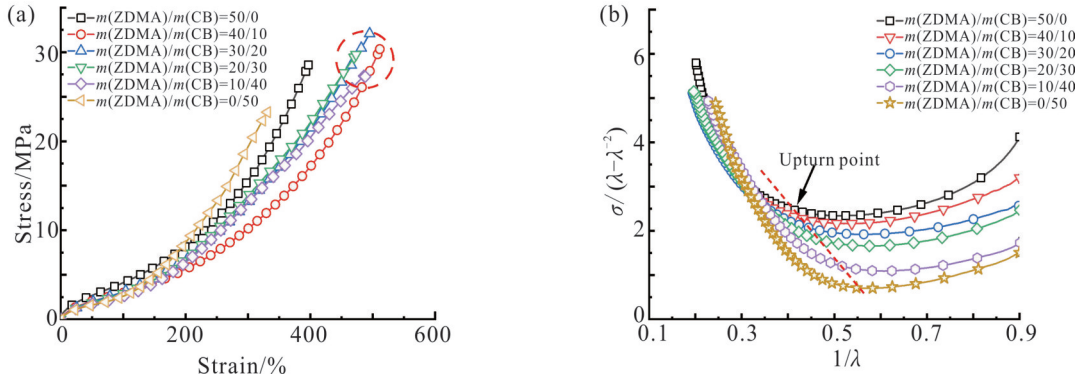


Fig. 6 (a) Stress-strain and (b) Mooney-Rivilin curves of EPDM composites at different ZDMA/CB mass ratios

Tab. 3 Experimental formula for environmental-friendly vulcanization system

	m(ZDMA)/*m*(CB)					
	50/0	40/10	30/20	20/30	10/40	0/50
$G'15\%/G'0.5\%_{compound}$	0.68	0.76	0.75	0.73	0.70	0.65
$G'15\%/G'0.5\%_{vulcanizate}$	0.70	0.65	0.67	0.61	0.61	0.55

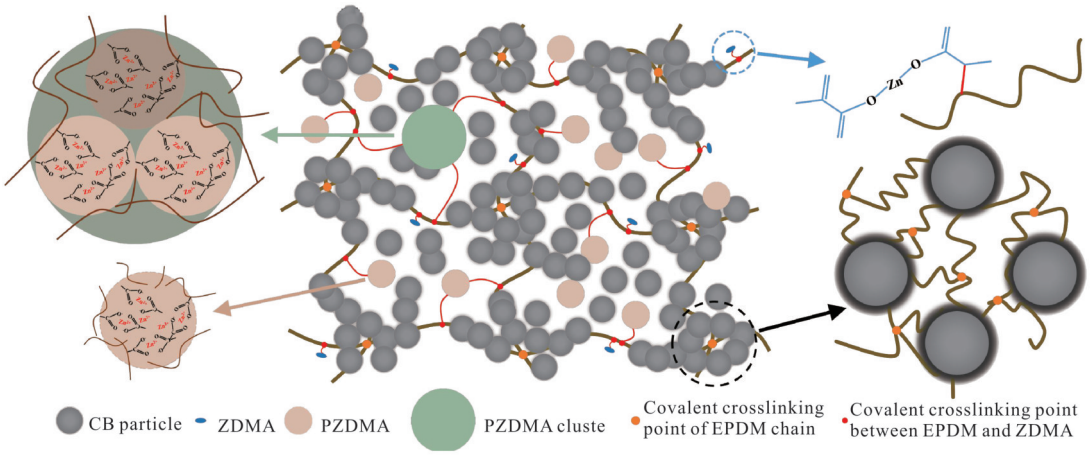


Fig. 7 Schematic diagram of EPDM/ZDMA-CB multi-cross-linked network structure

ZDMA和CB的混炼胶，Payne效应减小，说明基体中形成的填料网络较弱，但ZDMA和CB并用后改善了两者的分散性，另一方面，可以看出，EPDM混炼胶经过硫化后，其$G'15\%/G'0.5\%$比值均变小，这说明在硫化过程中填料网络增强，导致填料的分散性变差，填料更倾向于聚集。

在大形变下，填充橡胶表现出非线性黏弹性，通过分子论来描述填充橡胶在大形变下的黏弹性是非常困难的。通过唯象论出发，修正储能函数来说明橡胶试样的高弹形变，该方程式如式(1)所示，也称作为Mooney-Rivilin方程[13]

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (1)$$

式中：σ^*——折算应力；σ——拉伸应力；λ——拉伸比；C_1和C_2——与λ无关的常数，C_1——化学交联形成的网络参数，C_2—物理交联形成的辅助网络参数。对应力-应变曲线进行处理，采用$\sigma/(\lambda-\lambda^{-2})$作图，对得到的图进行线性拟合，截距为$C_1$，斜率为$C_2$。

Fig.6(a)为不同ZDMA/CB并用比下橡胶的应力-应变曲线，为了消除Payne效应的影响，准确衡量复合材料在大形变下填料-橡胶网络的作用，将应力-应变曲线根据式(1)转换为Mooney-Rivilin曲线，如Fig.6(b)所示。在小应变下($\lambda^{-1}>0.8$)，随着拉伸比的

增大，填料网络首先被破坏，曲线经过一个平坦区域（$0.6<\lambda^{-1}<0.8$）后，复合材料的σ^*值突然增大，曲线出现拐点（Upturn point），这是因为橡胶分子链在拉伸过程中会逐渐被拉直，但拉伸到一定程度后，橡胶分子链受到CB和ZDMA填料的限制，产生了应变硬化现象[14,15]。当拐点往小应变方向移动时，说明填料与橡胶分子链的相互作用增强，强烈的相互作用使外应力更快地传递到橡胶分子链上，从而使取向硬化的应变减小。从图中可以看出，随着ZDMA占比的不断减小，曲线的拐点先往小应变方向偏移，然后又往大应变方向偏移，说明ZDMA与CB的并用增强了ZDMA和CB与基体的相互作用，提高了填料-橡胶网络的密度，这种相互作用的增强与拉伸强度和撕裂强度的提升趋势相一致。

2.5　交联网络结构

基于上述分析，制备的EPDM复合材料内部的交联网络结构示意图可用Fig.7描述。从图中可以看出，EPDM复合材料内部既存在丰富的共价交联网络，又存在着复杂多样的离子交联网络。其中共价交联网络包括由EPDM分子链之间产生的共价交联、CB与EPDM分子链之间通过物理吸附和化学键合形成的结合橡胶以及ZDMA接枝到EPDM分子链上形成的共价交联[6~8]。而离子交联网络的形成是因为ZDMA具有大量的Zn^{2+}离子对，在静电力作用下，多个离子对进一步聚集形成PZDMA离子簇结构，从而在EPDM硫化胶中构建了离子交联网络[16,17]。综上所述，ZDMA和CB的并用改善了ZDMA在EPDM基体中的分散性，显著提高了EPDM复合材料的力学性能，在硫化过程中，EPDM复合材料构建了具有共价交联和离子交联的多重交联网络结构。此外，两者并用时存在最佳配比，当ZDMA/CB的并用比为30/20时，其综合性能最优异。

3　结论

本文明确了ZDMA与CB的协同作用机制。二者共存不仅优化了填料在基体中的分散状态，强化了填料-橡胶网络结构，而且在硫化过程中促进了共价/离子交联互穿网络的构建，实现了对EPDM的高效协同补强，显著提升了硫化胶的综合力学性能。通过宏观性能测试、力学模型分析与微观表征结合，建立了“性能-结构-机制”的关联研究框架，明确了ZDMA/CB的最优配比及作用规律，为高性能橡胶制品的配方设计提供了参数指导。本文不仅揭示了ZDMA/CB复合体系对EPDM的协同补强机理，更为高性能橡胶材料的设计与制备提供了重要的理论依据和实验指导。同时，也为其他聚合物基复合材料中填料协同效应的调控及交联网络结构的设计提供了有益借鉴，对推动高性能弹性体材料的发展具有积极意义。

参考文献：

[1] Li C, Yuan Z, Ye L. Facile construction of enhanced multiple interfacial interactions in EPDM/zinc dimethacrylate (ZDMA) rubber composites: highly reinforcing effect and improvement mechanism of sealing resilience[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 126: 105580.

[2] Li C, Wang Y, Yuan Z, *et al*. Construction of sacrificial bonds and hybrid networks in EPDM rubber towards mechanical performance enhancement[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 616-627.

[3] 张博, 刘亚青, 张志毅. 甲基丙烯酸锌与炭黑共同补强天然橡胶的研究[J]. 弹性体, 2010, 20(2): 48-50.
Zhang B, Liu Y Q, Zhang Z Y. Study on natural rubber vulcanizates reinforced by zinc dimethacrylate and carbon black [J]. China Elastomerics, 2010, 20(2): 48-50.

[4] 徐传辉. 甲基丙烯酸锌(镁)原位聚合补强橡胶的交联网络及性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
Xu C H. Crosslink network and properties of rubbers reinforced by in situ zinc (magnesium) dimethacrylate[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

[5] Peng Z, Liang X, Zhang Y, *et al*. Reinforcement of EPDM by in situ prepared zinc dimethacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 1339-1345.

[6] Lu Y, Liu L, Tian M, *et al*. Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 589-598.

[7] Chen Y, Xu C. Crosslink network evolution of nature rubber/zinc dimethacrylate composite during peroxide vulcanization[J]. Polymer Composites, 2011, 32: 1505-1514.

[8] Nie Y, Huang G, Qu L, *et al*. Cure kinetics and morphology of natural rubber reinforced by the in situ polymerization of zinc dimethacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 99-106.

[9] 郝宇鹏, 袁晓静, 郭晓辉, 等. 高填充量甲基丙烯酸锌补强剂对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2022, 32(4): 34-39.

Hao Y P, Yuan X J, Guo X H, *et al*. Effect of ZDMA reinforcing agent with high filling amount on properties of EPDM[J]. China Elastomerics, 2022, 32(4): 34-39.

[10] Zhang Z, Yang K, Zhao S, *et al*. Self-healing behavior of ethylene propylene diene rubbers based on ionic association[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37: 700-707.

[11] Yuan Z, Yang Z, Ding Y, *et al*. Synergistic reinforcing and stabilizing effect of carbon black-zinc dimethacrylate on the ethylene propylene diene monomer and improving mechanism of sealing resilience[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 19937-19945.

[12] Shi X, Sun S, Zhao A, *et al*. Influence of carbon black on the Payne effect of filled natural rubber compounds[J]. Composites Science and Technology, 2021, 203: 108586.

[13] 庄涛. 甲基丙烯酸锌/三元乙丙橡胶复合材料中多重网络结构的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
Zhuang T. Study on multi-network structure in zinc methacrylate/EPDM composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.

[14] 刘暄. 橡胶/石墨烯纳米复合材料的原位界面改性和“淤浆法”制备研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
Liu X. Rubber/graphene nanocomposites: in-situ interfacial modification and slurry compounding method[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

[15] Liu X, Kuang W, Guo B. Preparation of rubber/graphene oxide composites with in-situ interfacial design[J]. Polymer, 2015, 56: 553-562.

[16] Chen Y, Huang X, Gong Z, *et al*. Fabrication of high performance magnetic rubber from NBR and Fe_3O_4 via in situ compatibilization with zinc dimethacrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 183-190.

[17] Liu C, Huang J, Yuan D, *et al*. Design of a high-strength XSBR/Fe_3O_4/ZDMA shape-memory composite with dual responses[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 14527-14534.

Synergistic Reinforcing Effect of Zinc Methacrylate/Carbon Black on EPDM and Construction of Multiple Networks

Shanshan Guan[1,2], Youjian Fu[1], Anqi Li[2], Yongqiang Liu[1], Jianyun Dong[1], Weiping Lian[1], Chongbing Li[1]

(*1. Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd., Weihai 264300, China; 2. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: Ethylene propylene diene monomer (EPDM) was employed as matrix, zinc methacrylate (ZDMA) and carbon black (CB) utilized as reinforcing fillers, the effects of the ZDMA/CB mass ratio on the dispersion behavior, mechanical properties, microstructural morphology, and crosslinking network structure of the EPDM/ZDMA-CB composites were systematically investigated. The results demonstrate that combining ZDMA with CB enhances their dispersibility and improves the network of EPDM/ZDMA-EPDM and CB-EPDM interfaces, respectively. During vulcanization, a covalent/ion cross-linked interpenetrating network was formed in EPDM/ZDMA-CB rubber which synergistically reinforces and stabilizes EPDM. Therefore, benefiting from the enhanced interface interaction between filler and rubber, the mechanical properties of EPDM/ZDMA-CB vulcanized rubber are improved. When the mass ratio of ZDMA/CB is 30/20, EPDM vulcanized rubber exhibits excellent comprehensive performance, with a high tensile strength of 31.46 MPa and high elongation at break of 481%.

Keywords: ethylene propylene diene monomer; zinc dimethacrylate; carbon black; synergistic reinforcement; compatibility