

http://pmse.scu.edu.cn

## 三元乙丙橡胶/甲基丙烯酸锌复合材料的多重交联网络结构在拉伸压缩高温作用下的变化

张书槐<sup>1</sup>, 熊光超<sup>2</sup>, 席彤彤<sup>1</sup>, 王涛<sup>1</sup>, 熊英<sup>1</sup>, 郭少云<sup>1</sup>

(1.四川大学高分子研究所 四川省橡塑材料复合成型技术工程实验室; 2.成都迈科高分子材料股份有限公司, 四川 成都 610065)

**摘要:**反应性增强填料甲基丙烯酸锌(ZDMA)能够赋予三元乙丙橡胶(EPDM)硬度高、弹性大、内耗低、强度高及伸长率高等特点,但目前关于EPDM/ZDMA复合体系交联网络的组成以及在拉伸、压缩外力和高温环境的作用下,交联网络各组分所承载的功能方面还处于空白。因此,文中首先采用差示扫描量热分析和红外光谱测试证实了EPDM/ZDMA复合橡胶体系的交联网络主要由离子键交联网络和共价键交联网络两部分构成;然后采用溶胀平衡法及酸解抽提的方式详细研究了EPDM/ZDMA复合体系中离子键交联密度( $v_{i1}$ )和共价键交联密度( $v_{i2}$ )在拉伸和压缩应力作用下以及不同温度老化作用下的变化情况。结果表明,在拉伸应力作用下,体系的 $v_{i1}$ 和 $v_{i2}$ 均会出现不同程度的降低,ZDMA含量较低时, $v_{i1}$ 下降幅度较大,而ZDMA含量较高时, $v_{i2}$ 下降更多。在压缩应力作用的初期, $v_{i1}$ 和 $v_{i2}$ 均发生了较大幅度的降低,但随着压缩时间延长,离子键交联网络仍在继续被破坏,而共价键交联网络则得以保持。EPDM/ZDMA复合体系的离子键交联网络在90~120 °C之间存在一个敏感温度,低于90 °C,24 h的老化对离子键交联密度几乎无任何影响,但当温度超过120 °C后,24 h老化使其迅速降低。

**关键词:**三元乙丙橡胶;甲基丙烯酸锌;交联网络;拉伸应力;压缩应力;高温作用

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)05-000

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃的共聚物,主链上乙烯和丙烯排列的无序性赋予其低结晶的特性与高的饱和度,侧链上的不饱和键使其能够硫化交联,也能够与其他橡胶进行共硫化<sup>[1]</sup>,同时又保留了主链的高度饱和所带来的优良特性。EPDM可以吸收大量的填料而不过分影响其性能,通过对EPDM的配方体系进行调整就能使其以高性能、低价格和长寿命的极高性价比获得优异的耐水、耐臭氧、耐腐蚀、耐辐射、电绝缘、耐高温等特性<sup>[2-4]</sup>。EPDM的年消费量在通用橡胶中仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶,占橡胶生产消费量的7%左右,主要应用于建筑用防水卷材、门窗密封条、轮胎侧层、外包的电线电缆、塑料改性及某些高温领域如O型密封圈、耐高温输送带、汽车发动机用耐热管道等<sup>[5-8]</sup>。由于EPDM主链上几乎没有长短链的侧基,也无极性基团的相互作用,其内聚能较低,无法依靠分子链的内耗来提供强度,EPDM结

晶度低到几乎无法靠结晶来完成自增强,生胶的强度仅为2~3 MPa,因此通过添加补强填料如传统的炭黑和白炭黑来增强EPDM是一种稳定且有效的方法。常规补强填料虽然能够满足绝大多数的要求,但对于苛刻条件(如高温)下使用的EPDM来说,则补强效果和强度保持率有限。当EPDM与其他橡胶或相容性好的聚烯烃类塑料进行共混改性或者对EPDM本身进行接枝改性时,也需要对填料进行改性以增加填料在基体中的分散性<sup>[9,10]</sup>,造成了填料大规模应用上的不便。

除了传统的补强填料外,补强效果更好的反应性补强填料<sup>[11,12]</sup>(不饱和羧酸金属盐(MSUCA))也广泛应用于各类橡胶的补强。MSUCA会在橡胶硫化过程中与其发生交联反应,聚合生成增强粒子或者接枝与基体产生更牢固的相互作用,从而提升胶料高温力学强度的保持率与抗热氧老化性<sup>[13,14]</sup>。除了直接加入橡胶基体外,MSUCA还可以通过原位反

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0110

收稿日期:2022-02-17

基金项目:国家自然科学基金重大项目子课题(51790501)

通讯联系人:熊英,主要从事聚合物结构与性能调控、高分子材料老化研究,E-mail: xiongying@scu.edu.cn

应生成的方式更均匀地分散在基体中而无需对填料进行改性,因此可以广泛应用于补强聚烯烃/EPDM类共混物<sup>[15]</sup>。典型的MSUCA有甲基丙烯酸盐,而甲基丙烯酸盐类补强的橡胶具有强度高、硬度大、拉伸率高、弹性好、耐磨性好等特点。MSUCA的不同金属离子也具有不同的作用,在增强橡胶中,Zn<sup>2+</sup>应用效果最好,Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>等补强效果比Zn<sup>2+</sup>稍差。

目前橡胶增强填料以炭黑、白炭黑为主,相关性能及机理研究已较完善;而关于不饱和羧酸盐增强橡胶的研究还主要集中在性能的提高及交联网络的构成方面,关于其交联网络的组成及各组分所承担的功能方面研究较少。另一方面,橡胶在实际使用过程中,通常会受到应力、温度变化等因素的影响,但关于应力和温度作用下,橡胶/不饱和羧酸盐体系的交联网络如何变化目前还未见报道。因此,本文以EPDM/ZDMA复合橡胶体系为例,采用差示扫描量热法(DSC)和红外光谱分析(FT-IR)研究了EPDM/ZDMA体系的交联网络构成,采用溶胀平衡法及酸解抽提的方式研究了在拉伸和压缩应力作用下,体系中交联网络的变化情况,并探讨了温度对复合体系交联网络的影响,确定了复合体系的敏感温度,以期为EPDM/ZDMA复合体系的实际生产与应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

EPDM: 牌号J-4045, 门尼黏度40 (ML100 °C 1+4), 乙烯质量分数49%~55%, 碘值6.7~8.7 g/100 g, 密度0.87 g/cm<sup>3</sup>, 中石油吉化集团公司合成树脂厂; 甲基丙烯酸锌(ZDMA): 纯度95%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 过氧化二异丙苯(DCP)、氯乙酸、硬脂酸(SA): 纯度99%, 成都科隆化学品有限公司; 防老剂TMQ: 纯度95%, 中国石化集团南京化学工业有限公司。

### 1.2 EPDM/ZDMA复合材料的制备

本文制备了ZDMA不同含量的EPDM/ZDMA

复合材料及不同硫化时间的EPDM/ZDMA复合材料,其配方如Tab.1所示。首先将开炼机温度升至60 °C、转速为20 r/min、辊速比为22:18,将EPDM在开炼机上进行塑炼,然后加入定量的ZDMA进行混炼,打三角包10次,待混炼均匀后加入DCP,薄通10次,厚度调整为1 mm出片,于室温下静置24 h。将试样放入模具中,然后采用快速热压成型机对不同ZDMA填充量的EPDM/ZDMA复合材料片状试样进行硫化,硫化时间为胶料的正硫化时间( $T_{90}$ ),圆柱状试样为( $T_{90}+2$ ) min,硫化温度为170 °C、压力为10 MPa,热压完成后取出,再以10 MPa压力冷压5 min,成型后的试样在室温放置24 h后待用。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 差示扫描量热(DSC)分析:**采用差示扫描量热仪(美国TA, Q20型)对样品的热焓变化进行表征。使用氮气气氛,样品质量5~10 mg,实验温度从20 °C开始以固定的升温速率升至260 °C。

**1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:**采用傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet, NEXUES 670型)对试样进行特征官能团分析。利用衰减全反射工作模式进行分析;采集区间为400~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率优于1 cm<sup>-1</sup>。表征EPDM/ZDMA复合材料经过过氧化物引发后内部官能团的变化情况。

**1.3.3 交联网络密度测试:**采用平衡溶胀法进行交联网络密度测试,以溶胀后体积分数作为交联网络密度的反映。第1步,将准确称取的试样在甲苯中溶胀2 d,达到溶液与橡胶的溶胀平衡,取出用滤纸迅速擦干表面的甲苯,精确称量溶胀后的样品质量。然后在80 °C减压干燥2 d至质量无变化,再次称量试样质量。采用式(1)计算溶胀后橡胶的总体积分数,使用 $v_r$ 表示

$$v_r = \frac{m_0 \phi (1-\alpha) \rho_r^{-1}}{m_0 \phi (1-\alpha) \rho_r^{-1} + (m_1 - m_2) \rho_s^{-1}} \quad (1)$$

式中: $\rho_r$ ——橡胶的生胶密度(EPDM取值为0.87 g/cm<sup>3</sup>); $\rho_s$ ——常温下甲苯的密度(0.865 g/cm<sup>3</sup>); $\alpha$ ——橡胶样品在甲苯中溶胀前后损失的质量分数;

Tab.1 Raw material ratios

Materials	EPDM	ZDMA	DCP	SA	TMQ
Loading/phr	100	0/5/10/15/20/25/30	2	1	1.5

phr is parts per hundreds of rubber by mass

$\varphi$ ——橡胶基体占硫化胶的质量分数； $m_0$ ——硫化胶溶胀前的质量， $g$ ； $m_1, m_2$ ——分别为硫化胶溶胀平衡后、减压干燥前的质量与减压干燥后的质量， $g$ 。第2步，测量硫化胶中共价键的交联网络密度。采用与甲苯相容性好的氯乙酸作为酸解剂，将34.5 g 氯乙酸与475 mL 甲苯混合均匀后得到体积分数为5%的氯乙酸的甲苯溶液。将溶胀后的橡胶样品浸泡于氯乙酸/甲苯溶液中，浸泡2 d待氯乙酸与橡胶中的ZDMA完全反应，此时离子键被破坏，再用纯甲苯溶液浸泡至溶胀平衡，使用式(1)计算出共价键交联网络密度( $v_{r1}$ )。第3步，用总交联网络密度减去共价键交联网络密度即为离子键交联网络密度( $v_{r2}$ )。

$$v_{r2} = v_r - v_{r1} \quad (2)$$

**1.3.4 拉伸、压缩和温度加载方式：**制备厚度约为2 mm的I型裁制哑铃样条并根据GB/T528-2009标准进行拉伸测试，环境温度24℃、湿度45%、标距25 mm、拉伸速度为500 mm/min。压缩圆柱形试样的制备方法如1.2节所示，采用橡胶压缩变形夹具，垫块高度为9.75 mm，橡胶高度为13 mm左右。对该体系样品进行不同程度的压缩应力加载，环境温度23℃，湿度45%，压缩率为25%，压缩时间为3 d, 9 d和18 d。采用鼓风干燥箱(泰斯特)对该体系样品进行不同程度的高温老化试验，试样为厚度约1 mm的片状试样，老化温度60℃，90℃，120℃和

150℃，湿度45%，老化时间为24 h。

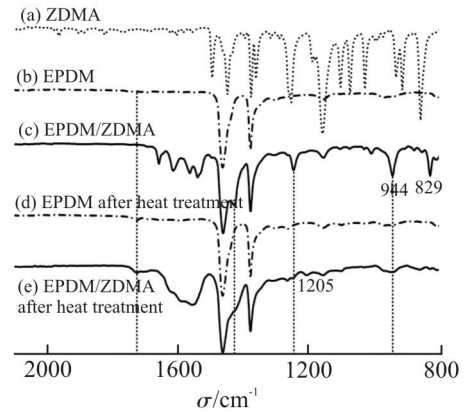


Fig.1 FT-IR spectra of (a) ZDMA, (b) EPDM, (c) EPDM/ZDMA, (d) EPDM after heat treatment and (e) EPDM/ZDMA after heat treatment

## 2 结果与讨论

### 2.1 EPDM/ZDMA 复合体系交联网络形成过程

对纯的ZDMA试样、EPDM试样和EPDM/ZDMA复合体系硫化前后的分子结构变化进行分析，结果如图1所示。如曲线(b)和(d)，纯的EPDM试样在经过硫化后，1724  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰，该吸收峰可能为R—C—C=O饱和脂肪酮的伸缩振动峰，与EPDM分子链上引入了活性自由基反应位点有关，代表了EPDM的硫化反应。在FT-IR谱图上，在943  $\text{cm}^{-1}$ 和829  $\text{cm}^{-1}$ 处EPDM本身并无明

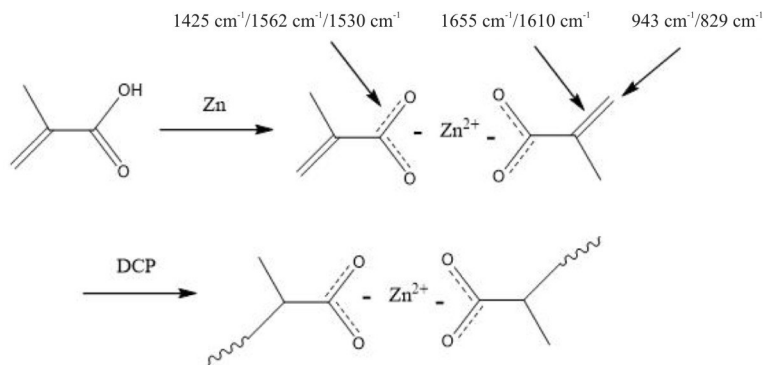


Fig.2 Structure of ZDMA

显的C=C特征峰。但如曲线(c)所示，混入了ZDMA的EPDM试样在1655  $\text{cm}^{-1}$ ，1610  $\text{cm}^{-1}$ 和1530  $\text{cm}^{-1}$ 处代表C=C双键的伸缩振动峰的吸收谱带以及1425  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰都证实了ZDMA成功地引入到了EPDM中。而位于943  $\text{cm}^{-1}$ 和829  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应的则是ZDMA的CH₂=C双键上C—H的面外弯曲

振动峰。曲线(e)中，EPDM/ZDMA复合体系经过硫化热处理后，1245  $\text{cm}^{-1}$ 处与C=C双键共轭的C—C—O—O伸缩振动峰消失，而在1208  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的特征峰，这是因为与C=C双键共轭的C—C—O—O伸缩振动峰变成了无共轭效应的伸缩振动吸收峰。这些特征峰的变化表明，ZDMA在EPDM基体

中双键被打开而发生了聚合反应,如Fig.2所示,有可能发生了自身的聚合反应而生成h-PZDMA聚合物或者与EPDM基体间发生了接枝反应而生成g-PZDMA聚合物,而2种产物都能够给EPDM/ZDMA复合体系提供 $Zn^{2+}$ 离子及 $COO^-$ 离子,而 $Zn^{2+}$ 离子及 $COO^-$ 离子之间的相互作用使得EPDM分子链以离子键交联网络的方式连接起来。

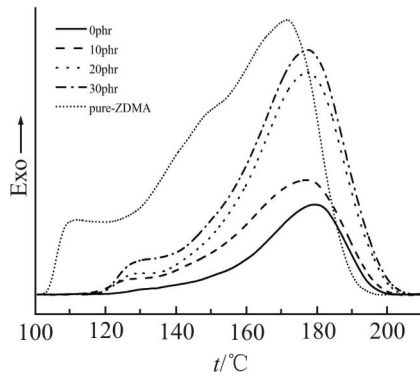


Fig.3 DSC heating curves of different contents of ZDMA filled EPDM and ZDMA/DCP compound

EPDM/ZDMA复合体系交联反应的发生伴随着放热的过程,这一反应过程中的放热行为能够敏锐地被DSC捕捉到。Fig.3描述了不同用量ZDMA填充EPDM复合体系,以及ZDMA/DCP粉末混合物在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的交联反应行为。对比纯的EPDM试样和EPDM/ZDMA复合体系,在 $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右由自由基引发EPDM/ZDMA复合体系形成交联网络的最大放热峰强度明显高于自由基单独引发EPDM形成交联网络的最大放热峰强度,且ZDMA的添加量越多,放热峰的强度越高,而这一放热峰温度范围较宽,约为 $115\sim 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该放热峰说明在此温度下各体系都达到了最大速率的交联反应,生成了交联网络,而ZDMA的加入降低了这一温度,提高了EPDM/ZDMA复合体系的硫化效率。且纯EPDM体系只有1个放热峰,而不同ZDMA添加量的EPDM/ZDMA复合体系在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 均存在1个明显的放热峰,该放热峰表明,ZDMA在DCP的作用下参与到了交联反应中,其产物有2种:可能为自聚合产物h-PZDMA,也可能为接枝到EPDM橡胶分子链上的接枝产物g-PZDMA。对比ZDMA/DCP混合物及EPDM/ZDMA复合体系,纯ZDMA被DCP所引发发生聚合反应的温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,显著低于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这说明PZDMA自由基进攻ZDMA发生自聚合反应生成h-PZDMA的特征温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰可以表明,ZDMA在EPDM/ZDMA复合体系

中发生了接枝反应生成了g-PZDMA产物,而该反应则是引导EPDM/ZDMA复合体系形成离子键交联网络的重要反应。

## 2.2 拉伸应力作用对EPDM/ZDMA复合体系交联网络的影响

EPDM/ZDMA复合体系的交联网络中包括共价键交联网络和离子键交联网络。Fig.4是拉伸前和拉伸断裂后EPDM/ZDMA复合体系的总交联密度( $\nu_t$ )、共价键交联密度( $\nu_{v1}$ )和离子键交联密度( $\nu_{v2}$ )随ZDMA添加量的变化关系图。从图中可以看出,拉伸应力作用前EPDM/ZDMA复合体系的 $\nu_t$ 随ZDMA含量的增加而增加,而拉伸断裂后体系的 $\nu_t$ 呈先轻微降低后增加的现象,且拉伸断裂后体系的 $\nu_t$ 低于拉伸应力作用之前的体系,这说明拉伸应力作用破坏了橡胶体系的交联网络。EPDM/ZDMA复合体系的 $\nu_{v1}$ 在拉伸应力作用前和拉伸断裂后,其变化趋势一致,均随着ZDMA含量的增加先降低后增加,同总交联密度一样,拉伸断裂后的共价键交联密度低于拉伸应力作用前,且ZDMA含量越低,这种差异越大,随着ZDMA含量的增加,差异减小,当ZDMA含量为30 phr时,拉伸断裂前后的共价键交联密度几乎相当。EPDM/ZDMA复合体系的 $\nu_{v2}$ 在拉伸应力作用前和拉伸断裂后,均随着ZDMA含量的增加而增加;与总交联密度和共价键交联密度相同的是,拉伸断裂降低了体系的离子键交联密度,但与共价键交联密度不同的是,随着ZDMA含量的增加,拉伸断裂作用对离子键交联密度的降低幅度越大。为了更加深入地探讨复合体系在拉伸过程中交联网络密度的变化状况,本文对不同拉伸程度的复合体系的交联密度进行了详细分析。

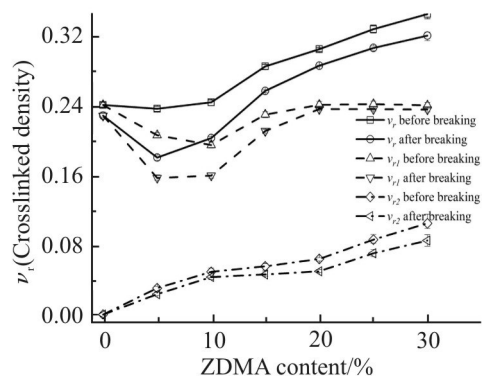


Fig.4 Crosslinked density of EPDM/ZDMA samples before and after stretching breaking

EPDM/ZDMA复合体系的 $\nu_{v1}$ 随拉伸应变的变化趋势如Fig.5所示。从图中可以看出,纯的EPDM只

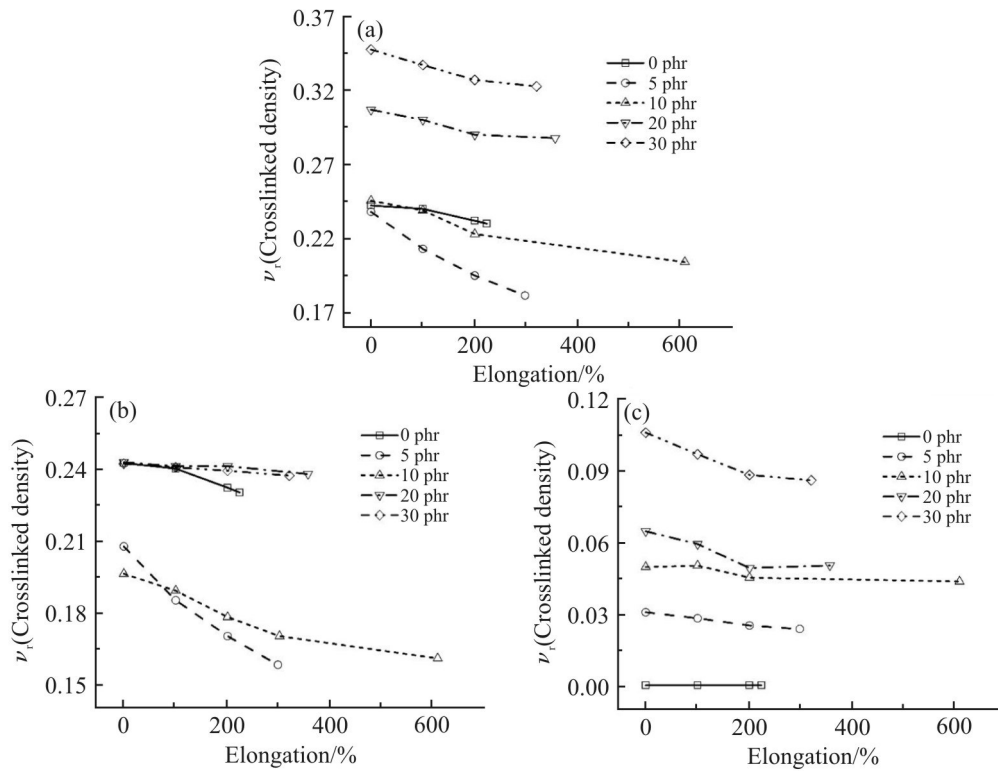


Fig.5 Variation of crosslinked density of EPDM/ZDMA composites with different ZDMA contents during tensile process

(a): total; (b): covalent bond; (c): ionic bond

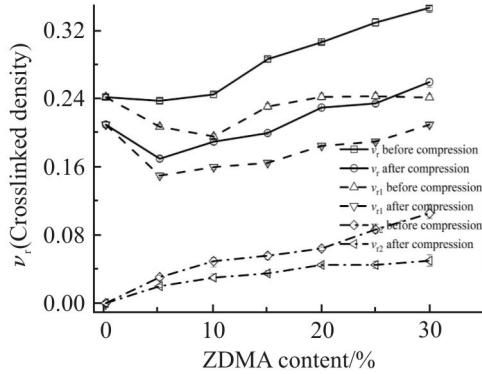
有共价键交联,对应的断裂伸长率较低,在拉伸过程中,  $\nu_{t1}$  不断下降,此时主要由共价键来承担外力的破坏作用。当采用 10 phr 以下的 ZDMA 填充 EPDM 时, EPDM/ZDMA 复合体系内离子键交联网络并不发达。如 Fig.5(c) 所示,此时随着拉伸过程的进行, 0 phr, 5 phr 和 10 phr 的离子键交联网络的密度几乎不发生变化。因为离子键所提供的次价键力只作用于相邻的分子链之间及分子链和聚合的 ZDMA 粒子之间,并且在拉伸过程中,离子键会以不断的断裂-重构来调整体系的网络结构状态以适应当前的应力,从而使得 EPDM/ZDMA 复合体系的断裂伸长率比纯的 EPDM 高。在这个过程中,共价键网络因承载外力作用而被破坏。因而如 Fig.5(b) 所示, 0 phr, 5 phr 和 10 phr 的  $\nu_{t1}$  在拉伸过程中大幅度降低,而  $\nu_{t2}$  基本维持稳定不变。当增加 ZDMA 用量到 10 phr 以上时,离子键交联网络在总交联密度中占比增加, EPDM/ZDMA 体系中聚合的 ZDMA 粒子会发生团聚而造成分子链的局部聚集,同时也会造成应力的集中。因此在拉伸过程中,不能充分滑移的分子链在承担外力作用时,破坏作用主要发生在应力集中处,即团聚的 ZDMA 离子微粒自身的破坏及 EPDM 分子链与 ZDMA 离子微粒产生的离子

键交联点的破坏,并且这些离子键的键能低于共价键键能,因此离子键在共价键开始受力之前就已经被破坏了。如 Fig.5(c) 所示, 10 phr 以上的 ZDMA 填充 EPDM 的离子键交联密度在拉伸过程中下降明显,而共价键密度几乎不变。

### 2.3 压缩作用对 EPDM/ZDMA 复合体系交联网络的影响

Fig.6 显示了 EPDM/ZDMA 复合橡胶体系的  $\nu_t$ ,  $\nu_{t1}$  和  $\nu_{t2}$  在压缩应力作用下随 ZDMA 添加量的变化关系。从图中可以看出,在压缩应力作用下,体系中各交联密度变化趋势为:无压缩应力作用的 EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_t$  随 ZDMA 含量的增加而增加,而施加压缩应力后,体系的  $\nu_t$  呈现先轻微降低后增加的现象;且压缩一定时间后,体系的  $\nu_t$  低于无应力作用的体系,并且随着 ZDMA 含量的增加,  $\nu_t$  降低的幅度增大。EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_{t1}$  在压缩应力作用前后,其变化趋势与总交联密度基本一致,均随着 ZDMA 含量的增加先降低后增加;同总交联密度一样,压缩应力作用后的共价键交联密度低于应力作用前,但不同的是, ZDMA 的添加量对这种差异影响较小。EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_{t2}$  在压缩应力作用前后,均随着 ZDMA 含量的

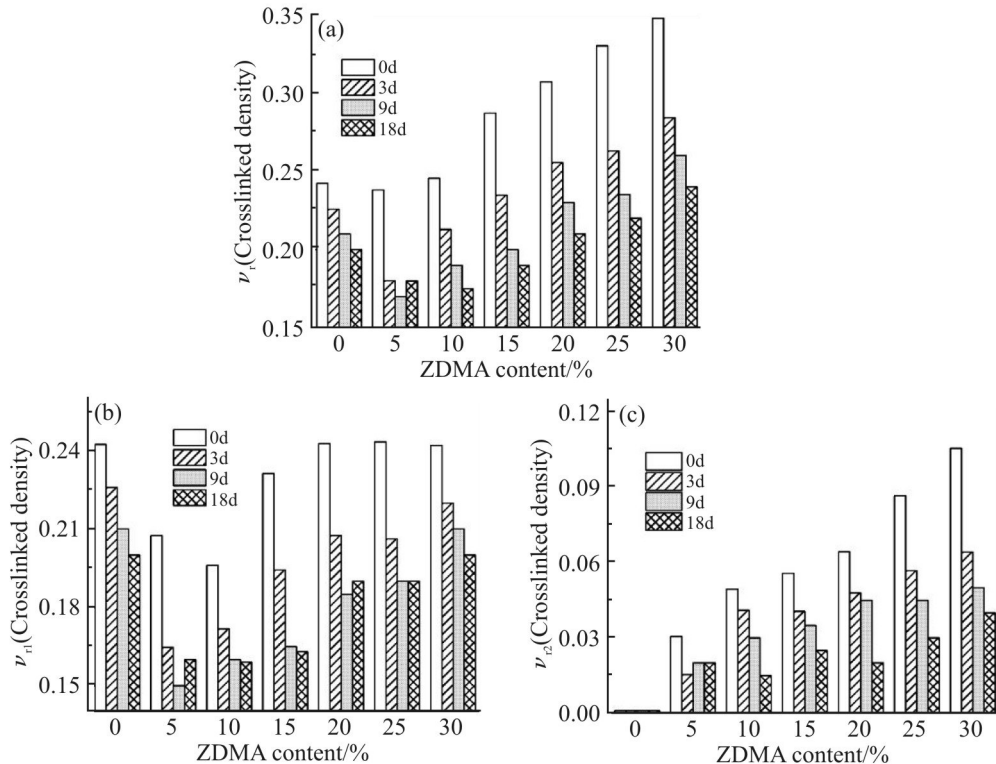
增加而增加;同样,压缩应力的作用降低了离子键交联密度,但与共价键交联密度不同的是,随着ZDMA添加量的增加,压缩应力作用使离子键交联密度的降低幅度增大。



**Fig.6 Crosslinked density of EPDM/ZDMA samples before and after compressing breaking**

Fig.7 是不同 ZDMA 添加量的 EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_t$ ,  $\nu_{c1}$  和  $\nu_{c2}$  随着压缩时间的变化关系图。从 Fig.7(a) 可以看出,随着压缩时间的延长,不同 ZDMA 添加量的 EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_t$  不断降低,且压缩时间越长,降低幅度越小。这是因为复合材料在被压缩初期,所受应力最大,随着时间的延长,压缩应力松弛现象越明显,样品所受压力逐

渐减小,因此对交联网络的破坏速度减缓。压缩的最初 3 d,压缩应力最大,对交联网络的破坏作用最严重, $\nu_t$  迅速下降。随后压缩应力的下降和交联网络的损失达到相对平衡的状态,压缩应力和交联密度都处在缓慢下降的过程中。因此压缩时间从 0 d 到 3 d, $\nu_t$  的下降幅度比 3 d 到 9 d 的下降幅度大,同样压缩 3 d 到 9 d 的下降幅度比 9 d 到 18 d 的下降幅度大。从 Fig.7(b) 可以看出,纯 EPDM 体系中  $\nu_{c1}$  随着压缩时间的延长而逐渐降低,前期降低速度较快,后期下降速度逐渐减缓;而 ZDMA 引入 EPDM 体系后, $\nu_{c1}$  的下降情况有所改变,除在压缩初期,其  $\nu_{c1}$  发生较大幅度的下降外,随着压缩时间的延长,除 ZDMA 添加量为 30 phr 的体系外,其它体系的  $\nu_{c1}$  均未继续降低。这说明在压缩应力作用初期,共价键网络迅速受到破坏,随着压缩时间的延长,压缩应力松弛的持续发展,压缩应力减小,此时,应力作用主要由离子键交联网络承担,共价键交联网络在一定时间内不再被破坏。从 Fig.7(c) 可以看出,随着压缩时间延长, $\nu_{c2}$  逐渐降低,且同总交联密度一样,随着时间的延长,因为压缩应力松弛的原因,其降低幅度减小。综上所述,压缩应力作用下,EPDM/ZDMA 复合橡胶体系的离子键交联网络和共价键



**Fig.7 Variation of crosslinked density of EPDM/ZDMA composites with different ZDMA contents in different compressing time**  
(a): total; (b): covalent bond; (c): ionic bond

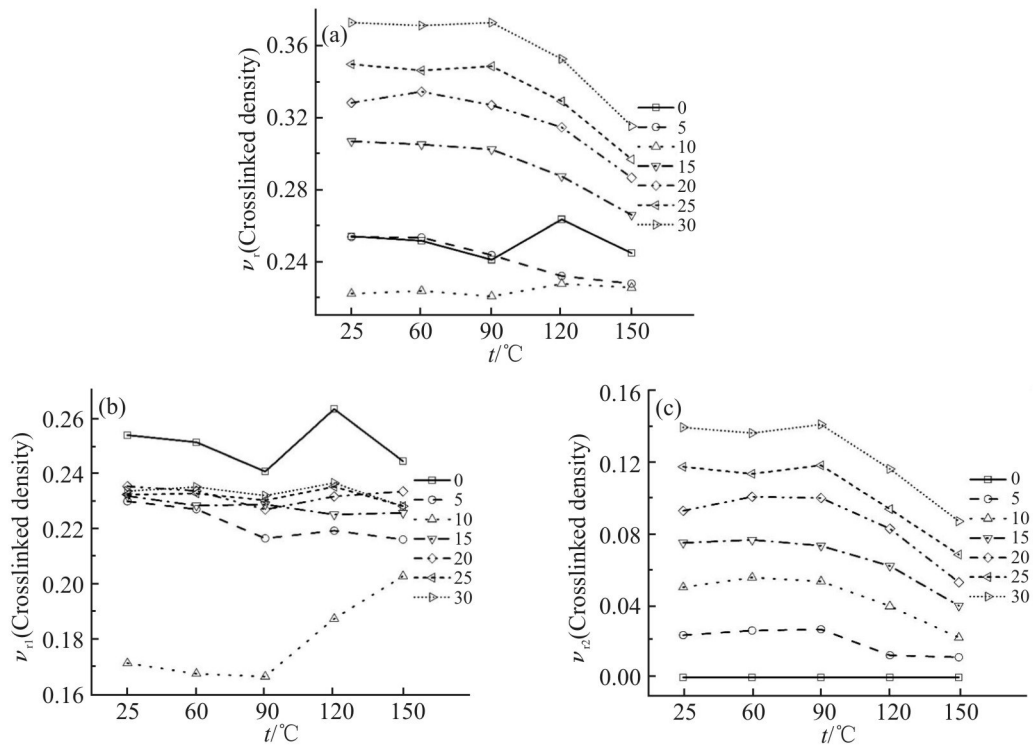


Fig.8 Crosslinked density of EPDM/ZDMA composites with different ZDMA contents after aging at different temperatures for 24 h (a):total; (b): covalent bond; (c): ionic bond

交联网络均会受到不同程度的破坏;在压缩初期,2种交联网络被破坏的速度均较快,但随着压缩时间的延长,离子键交联网络仍在继续被破坏,共价键交联网络则得以保持,这说明离子键交联网络抵抗压缩应力的能力比共价键交联网络弱。

#### 2.4 温度对 EPDM/ZDMA 复合体系交联网络的影响

Fig.8(a)是 EPDM/ZDMA 复合体系的  $\nu_t$ ,  $\nu_c$  和  $\nu_i$  随温度的变化关系图。从图中可以看出,无论 ZDMA 添加量为多少,  $\nu_t$  在 90 °C 以下老化 24 h 后,几乎不随温度的升高而发生变化,而在 90~120 °C 之间发生转变,超过 120 °C、老化 24 h 后,体系的  $\nu_t$  明显下降,尤其是 ZDMA 含量较高的体系,降幅更大。而  $\nu_c$  的变化趋势明显不同,在 90 °C 以下,复合体系的  $\nu_c$  随着老化温度的提高有轻微的下降;但 90 °C 以上,除 ZDMA 含量为 10 phr 的体系,其  $\nu_c$  出现急剧增加的现象外,其它体系的  $\nu_c$  均未发生明显变化;同时 ZDMA 含量为 10 phr 时,其  $\nu_c$  明显低于其他体系。推测发生该现象的原因是:EPDM 分子链间的交联反应与 ZDMA 聚合存在竞争关系, ZDMA 含量在 10 phr 以下时, EPDM 分子链间的交联是主要反应;当 ZDMA 含量超过 10 phr 时, ZDMA

聚合是主要反应,因此 10 phr 时  $\nu_c$  处于最低点, 0 phr 时  $\nu_c$  处于最高点。  $\nu_i$  的变化趋势与  $\nu_t$  类似,即随着 ZDMA 含量的提高,体系中  $\nu_i$  逐渐提高;且无论 ZDMA 的添加量为多少,低于 90 °C 的老化(24 h)对  $\nu_i$  几乎无任何影响,但当温度超过 120 °C、老化 24 h 后的  $\nu_i$  随着温度的升高而迅速降低。这说明离子键交联网络的敏感温度在 90~120 °C 之间,超过该敏感温度,其离子键交联网络容易被破坏,且离子键交联网络不存在高温引发聚合的现象,因此在高温老化作用下持续下降。

### 3 结论

本文采用反应性填料 ZDMA 填充 EPDM,重点讨论了在拉伸应力作用、压缩应力作用及高温作用对 EPDM/ZDMA 复合体系中离子键交联网络和共价键交联网络的影响,以期对 EPDM/ZDMA 复合体系或同时带有共价键、离子键 2 种交联的橡胶复合体系的实际生产和应用提供参考。

(1)复合体系在采用过氧化物硫化剂 DCP 的硫化过程中, ZDMA 会参与硫化反应并在体系中形成离子键交联网络。

(2)复合体系在拉伸作用下其共价键、离子键交

联网络均会被破坏。ZDMA 含量较低时,拉伸应力主要破坏共价键交联,而 ZDMA 含量较高时,拉伸应力主要破坏离子键交联,共价键交联网络得以保持。

(3)复合体系在压缩应力作用下其共价键、离子键交联网络都会被破坏。其中共价键交联的破坏与 ZDMA 的添加量无关,而离子键交联的破坏程度随 ZDMA 添加量增加而增加。在压缩应力作用初期,2种交联网络均会被压缩应力破坏,但随着压缩时间的延长,离子键交联网络仍在继续被破坏,而共价键交联网络则得以保持。

(4)在 90 °C 以上的高温作用下,复合体系的离子键交联网络比共价键交联网络更脆弱,低于 90 °C,24 h 的老化不会对离子键交联网络造成破坏,而当温度超过 120 °C 后,24 h 老化能够迅速对其造成破坏。而共价键交联网络能在 90 °C 以下及以上的高温都能维持稳定,甚至 ZDMA 含量为 10 phr 的体系的共价键交联密度在 90 °C 以上还略有提升。

#### 参考文献:

- [1] Razak J A, Ahmad S H, Ratnam C T, *et al.* Effects of EPDM-g-MAH compatibilizer and internal mixer processing parameters on the properties of NR/EPDM blends: an analysis using response surface methodology [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 42199.
- [2] Pangamol P, Suchiva K. Improvement of ozone resistance of NR/EPDM blends via adjusting viscosity ratio[J]. *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 2016, 69: 50-52.
- [3] Thakur V, Han T, Wu S, *et al.* Development of high temperature resistant coolant hose compounds with EPDM [J]. *KGK-Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 2019, 11-12: 46-51.
- [4] Bouguedad D, Mekhaldi A, Jbara O, *et al.* Physico-chemical study of thermally aged EPDM used in power cables insulation [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22: 3207-3215.
- [5] Jacob C, Bhowmick A K, De P P, *et al.* Studies on ground EPDM vulcanisate as filler in window seal formulation [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, 31: 212-219.
- [6] Jung H S, Choi M C, Chang Y W, *et al.* Facile preparation of thermoplastic elastomer with high service temperature from dry selective curing of compatibilized EPDM/polyamide-12 blends [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 66: 367-375.
- [7] Marlier R, Andre R, Malesys P, *et al.* Seal life of EPDM O-rings at high temperature determined by unique method [J]. *Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material*, 2013, 17: 57-62.
- [8] Şentürk Ünal G, Ersoy Meriçboyu A. Development of an intermediate layer for multilayer hoses used in turbo lines of motor vehicles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135:46525.
- [9] Jiang Q, Jia D, Yang J, *et al.* Modification in situ of EPDM filled with carbon black by glycidyl methacrylate [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, 46: 1167-1171.
- [10] Su J, Zhang J. Remarkable enhancement of mechanical and dielectric properties of flexible ethylene propylene diene monomer (EPDM)/ barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) dielectric elastomer by chemical modification of particles [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 78448-78456.
- [11] El-Nemr K F, Mohamed R M. Sorbic acid as friendly curing agent for enhanced properties of ethylene propylene diene monomer rubber using gamma radiation [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2017, 54: 711-719.
- [12] Shokrzadeh A, Naderi G, Esmizadeh E. Mechanical and rheological properties of calcium carbonate- filled ethylene propylene diene elastomer reinforced by metallic acrylate salt [J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15: 1694-1700.
- [13] Ning N, Ma Q, Zhang Y, *et al.* Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 102: 1-8.
- [14] Xu C, Chen Y, Huang J, *et al.* Thermal aging on mechanical properties and crosslinked network of natural rubber/zinc dimethacrylate composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 2240-2249.
- [15] Xu C, Zheng Z, Wu W, *et al.* Dynamically vulcanized PP/EPDM blends with balanced stiffness and toughness via in-situ compatibilization of MAA and excess ZnO nanoparticles: preparation, structure and properties [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 160: 147-157.



## Multiple Crosslinking Network Changes of Zinc Methacrylate/EPDM Composites Under Tensile, Compression and High Temperatures

Shuhuai Zhang<sup>1</sup>, Guangchao Xiong<sup>2</sup>, Tongtong Xi<sup>1</sup>, Tao Wang<sup>1</sup>, Ying Xiong<sup>1</sup>, Shaoyun Guo<sup>1</sup>

(1. *Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China;*

2. *Chengdu Macko Macromolecule Materials Co., Ltd, Chengdu 610065, China*)

**ABSTRACT:** The reactive enhanced filler zinc methacrylate (ZDMA) can endow EPDM with characteristics of high hardness, high elasticity, low internal friction, high strength and high elongation at break. However, the specific compositions of EPDM/ZDMA and the structural changes of crosslinked network under the action of tensile, compression forces or high temperature are still not clear. Therefore, in this paper, differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to confirm that the total crosslinked network of EPDM/ZDMA composite is mainly composed of ionic crosslinked network and covalent crosslinked network. The changes of covalent bond crosslinking density ( $\nu_{r1}$ ) and ionic bond crosslinking density ( $\nu_{r2}$ ) in EPDM/ZDMA composite under tensile, compression force and aging at different temperatures were studied through the combination of swelling equilibrium and acid extraction method. The results indicate that both  $\nu_{r1}$  and  $\nu_{r2}$  decrease in different degrees under tensile stress. When ZDMA content is low,  $\nu_{r1}$  decreases greatly, while  $\nu_{r2}$  decreases more when ZDMA content is higher. At the initial stage of compression stress, both  $\nu_{r1}$  and  $\nu_{r2}$  decrease greatly, but with the extension of compression time, the ionic crosslinked network continues to be destroyed, while the covalent crosslinked network is maintained. The ionic bond crosslinking network of EPDM/ZDMA composite system has a sensitive temperature between 90 °C and 120 °C. When the temperature is lower than 90 °C, the ionic bond crosslinking density has almost no effect after 24 h aging. However, when the temperature is higher than 120 °C, the ionic bond crosslinking density decreases rapidly after 24 h aging.

**Keywords:** EPDM; zinc methacrylate; crosslinked network; tensile stress; compression stress; high temperature effect