

# 原位聚合改性 EPDMNR 并用胶的性能探讨

王月红<sup>1</sup>, 刘恒发<sup>1</sup>, 陈丙瑞<sup>2</sup>, 王硕<sup>3</sup>, 啜东琦<sup>1</sup>

1. 衡水市综合检验检测中心, 河北 衡水 053000

2. 衡水市质量和标准化研究院, 河北 衡水 053000

3. 恒为检验检测认证(河北)集团有限公司, 河北 衡水 053000

**摘要 :** 本研究对三种乙丙橡胶(6537、5890、K980)及天然橡胶(NR)进行了FTIR谱图与热重分析。FTIR谱图显示,乙丙橡胶样品结构相似,均含有甲基侧基特征吸收峰;而天然橡胶则因主链双键上的烯氢基团展现出独特吸收峰。热重分析揭示,天然橡胶热降解温度区间为353.23°C~421.82°C,热失重率97.26%;乙丙橡胶热降解温度较高,为457.14°C~500.89°C,热失重率99.67%。分析表明,天然橡胶因主链柔性及低分子量杂质含量,热稳定性较低;而乙丙橡胶作为高纯度合成橡胶,主链饱和,热稳定性显著优越,本研究为橡胶材料的性能评估与应用提供参考。

**关键词 :** 原位聚合; EPDM; NR; 并用胶

## Discussion on the Performance of In-situ Polymerization Modified EPDMNR Combined with Adhesives

Wang Yuehong<sup>1</sup>, Liu Hengfa<sup>1</sup>, Chen Bingrui<sup>2</sup>, Wang Shuo<sup>3</sup>, Chuai Dongqi<sup>1</sup>

1. Hengshui Comprehensive Inspection and Testing Center, Hengshui, Hebei 053000

2. Hengshui Institute of Quality and Standardization, Hengshui, Hebei 053000

3. Hengwei Inspection Testing and Certification (Hebei) Group Co., Ltd. Hengshui, Hebei 053000

**Abstract :** In this study, FTIR spectra and thermogravimetric analysis were performed on three types of ethylene propylene diene rubber (6537, 5890, K980) and natural rubber (NR). FTIR spectra showed that the EPDM samples were similar in structure and contained characteristic absorption peaks of methyl side groups. Natural rubber, on the other hand, exhibits a unique absorption peak due to the oleyl group on the double bond of the backbone. The thermogravimetric analysis revealed that the thermal degradation temperature range of natural rubber was 353.23°C~421.82°C, and the thermogravimetric rate was 97.26%. The thermal degradation temperature of ethylene propylene rubber is relatively high, which is 457.14 °C~500.89 °C, and the thermal weight loss rate is 99.67%. The analysis shows that natural rubber has low thermal stability due to the flexibility of the backbone and the content of low molecular weight impurities. As a high-purity synthetic rubber, ethylene propylene rubber has a saturated backbone and significantly superior thermal stability, which provides a reference for the performance evaluation and application of rubber materials.

**Keywords :** in-situ polymerization; EPDM; NR; and with glue

EPDM因其出色的物理性质,特别是在耐低温、耐腐蚀、耐氧化及硫化能力上的卓越表现,成为增强树脂韧性与耐低温特性的重要研究对象<sup>[1]</sup>。当前,对EPDM的改性探索主要集中在其与树脂的复合以强化树脂韧性,而针对其补强橡胶的研究相对较少<sup>[2]</sup>。在EPDM的改性探索中,两大趋势尤为明显:一是EPDM与其他橡胶的并用,二是通过与树脂混合来提升整体性能。尽管混合策略能一定程度上改善某些性能,但EPDM与其他聚合物的相容性问题常导致共混材料的物理性能不尽人意<sup>[3]</sup>。为解决此难题,越来越多的研究尝试接枝改性以提升相容性,但方法可控性较差,难以实现大规模应用,且可能腐蚀生产设备。因此,一种新颖的原位聚合策略被采用,利用树脂的独特特性来强化EPDM,旨在提高EPDM与天然橡胶(NR)并用胶的综合性能,以此来规避传统方法局限,为EPDM的改性开辟新思路和新方法,为相关领域研究提供参考和启示。

作者简介:

王月红(1984.04-),女,汉族,衡水市景县人,硕士研究生,高级工程师,质量工程技术,衡水市综合检验检测中心;

刘恒发(1983.07-),男,汉族,本科,中级工程师,现就职单位:衡水市综合检验检测中心,研究方向:标准化;

陈丙瑞(1982-),男,汉族,硕士研究生,正高级工程师,衡水市质量和标准化研究院,工程橡胶产品检测,实验室管理,标准化研究;

王硕(1990.06-),女,汉族,硕士研究生,恒为检验检测认证(河北)集团有限公司,研究方向:质量标准化;

啜东琦(1988.08-),男,汉族,本科,电气工程标准化、计助理工,衡水市综合检验检测中心。

## 一、理论基础

### (一) 原位聚合法原理及特点

乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)因其优异的耐低温、耐腐蚀、耐氧化和硫化性能，在橡胶工业中得到了广泛应用。为进一步提升EPDM的性能，需对其进行改性，天然橡胶(NR)具有良好的物理机械性能和加工性能，将EPDM与NR并用，可以综合两者的特点，得到性能更为优异的并用胶。原位聚合法作为一种有效的改性手段，在EPDM/NR并用胶的制备中显示出独特的优势。

原位聚合法是一种在橡胶基体中直接进行单体聚合的方法，通过将单体(如甲基丙烯酸甲酯MMA、苯乙烯St等)与橡胶共混，并在引发剂的作用下，使单体在橡胶基体中发生聚合反应，生成聚合物及交联网状结构。原位聚合法不仅能提高橡胶的交联密度，还能改善橡胶与其他材料的相容性。该方法的特点为橡胶基体中形成均匀的聚合物网络，避免传统共混方法可能出现的相分离问题。此外，原位聚合反应通常较为温和，易于控制，且能在不破坏橡胶基体原有结构的前提下，实现对其性能的改性<sup>[4]</sup>。

### (二) 单体种类与用量对EPDM/NR并用胶性能影响

单体种类和用量对原位聚合改性EPDM/NR并用胶的性能具有重要影响，当甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体用量适中时，能够显著提高并用胶的撕裂强度和拉断伸长率。当MMA用量(以EPDM质量为5g计)为10mL时，并用胶的撕裂强度和拉断伸长率达到最大值。因MMA自由基与EPDM侧链中的双键反应，形成以MMA为交联点的网状结构，起到交联剂的作用，从而增强胶料的合理性能。当MMA用量过大时，虽然并用胶的拉伸强度和硬度继续增加，但拉断伸长率和撕裂强度却明显下降。随着MMA用量增加，单体间的直接接触几率增大，所形成的聚合物结构在较大应变下较易破坏，导致性能下降。与MMA不同，苯乙烯(St)单体对EPDM/NR并用胶的性能影响呈现出负面效应。随着St用量的增加，并用胶的硬度和强度性能均明显下降，因St的聚合反应与EPDM/NR基体相容性较差，导致相分离和性能劣化。

原位聚合改性EPDM/NR并用胶的结构对其性能具有决定性影响。通过原位聚合法，可在EPDM/NR基体中形成均匀的聚合物网络，其能够提高胶料的交联密度，并改善物理机械性能。原位聚合改性后的EPDM/NR并用胶具有更高的拉伸强度和撕裂强度与良好的耐低温性能和耐老化性能，在聚合物网络下，增强了胶料内部的相互作用力，使其能够承受更大的外力作用而不易破坏。同时，聚合物网络的均匀分布也提高了胶料的整体性能稳定性。此外，原位聚合改性还能够改善EPDM/NR并用胶的加工性能。由于聚合物网络的形成增加了胶料的黏度，使其在加工过程中更易于塑炼和混炼，有助于提高生产效率。同时，聚合物网络的均匀分布也有助于减少加工过程中的能耗和废品率。

### (三) 原位聚合改性EPDM/NR并用胶应用前景

原位聚合改性EPDM/NR并用胶因其优异的物理机械性能和加工性能，在橡胶工业中具有广泛的应用前景。例如，在汽车工业中，可以用于制造各种密封件和减震件；在航空航天工业中，可以用于制造高强度、高耐温的橡胶制品；在建筑材料工业中，可用于制造防水

卷材和密封条等。随着人们对环保和可持续发展的日益关注，原位聚合改性EPDM/NR并用胶的环保性能也备受瞩目。通过选择合适的单体和引发剂，以及优化聚合反应条件，可以制备出低毒、无害、可回收的环保型橡胶制品，满足人们对绿色、环保产品的需求。

综上所述，原位聚合改性EPDM/NR并用胶具有独特的原理和优势，其性能受单体种类和用量的影响显著。通过深入研究其结构与性能关系，可进一步拓展其应用领域，为橡胶工业可持续发展注入新活力。

## 二、材料与方法

### (一) 实验原材料

EPDM材料，具体型号为6537、5890和K980，三种乙丙橡胶为样品，源自美国杜邦公司的生产线；天然橡胶NR，型号为科塔亚姆ISNR5，由印度橡胶研究所出品。苯乙烯(简称St)，品质达到分析纯级别，生产商为天津市东丽区的天大化学试剂制造厂。甲基丙烯酸甲酯(MMA)，同样以分析纯规格供应，产地为天津市登峰化学试剂制造公司。1,4-二羟基苯(即对苯二酚)，分析纯，出自杭州双林化工试剂生产企业。氧化锌及促进剂二硫化二吗啉(DM)，化学纯级别，由焦作市的化工三厂提供。硬脂酸，化学纯标准，产自天津市泰兴化学试剂制造厂。防老剂4010，化学纯，由北京某化工厂生产。硫化促进剂四甲基二硫代秋兰姆(TMTD)，化学纯，由上海景惠化工企业供应。炭黑原料，来源于青州博奥炭黑有限责任公司。硫磺，化学纯级别，洛阳市某化学试剂制造厂出品。

### (二) 基本配方

EPDM与NR的共混比例为100份，配以34份炭黑作为增强剂，同时加入3.75份氧化锌和1.1份硬脂酸以改善加工性能。此外，配方中包含了1.1份防老剂4010以提高耐老化性，1.5份硫黄作为交联剂，以及1.1份促进剂DM和0.52份促进剂TMTD来加速硫化过程。

### (三) 试样制备

复合材料制备步骤如下：

步骤一：利用减压蒸馏技术对MMA和St单体进行提纯处理，以确保原料的纯净度。

接着，将5g的EPDM橡胶切割成细小的颗粒，随后将其沉浸于已经提纯的MMA或St单体溶液中，密封容器并静置，使EPDM颗粒充分吸收并膨胀于单体之中。

然后，在常温条件下，使用开炼机将天然橡胶(NR)与预处理后的EPDM按照预定的比例进行塑炼，直至两者混合均匀，形成并用胶。

随后，向塑炼后的并用胶中依次加入溶胀后的EPDM、引发剂AIBN(其质量与单体体积的比例为0.005)、硬脂酸、氧化锌、防老剂4010、促进剂DM、促进剂TMTD以及炭黑，进行充分的混炼。在混炼的最后阶段，加入硫黄作为交联剂。

最后，将制备好的试样采用模压硫化工艺进行硫化处理，硫化条件设定为150℃下保持30min。

通过上述步骤，可以制备出性能优异的复合材料。

### (四) 性能测试

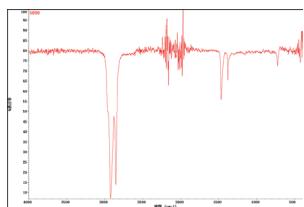
依据GB/T528-1998与GB/T529-1999标准，橡胶复合材

料的拉伸及撕裂特性在电子拉力测试装置上进行了评估，测试样本的厚度为2mm，横截面宽度设定为4mm，拉伸速度维持在500mm/min。至于邵尔A硬度值的测定，则是遵循GB/T531-1999标准，借助XHS型号邵氏硬度计完成。

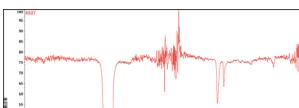
### 三、结果与讨论

#### (一) FTIR 图谱分析

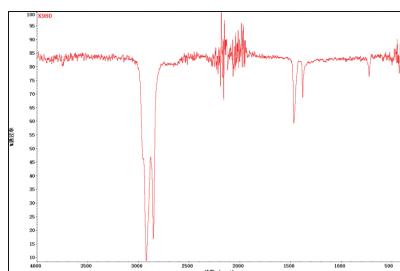
从图1、2、3中可知，三种乙丙橡胶6537、5890和K980样品的FTIR谱图近乎相同，推测三者结构相似。三种橡胶侧基上都有甲基-CH<sub>3</sub>，谱图中均出现了甲基的特征吸收峰。如2925cm<sup>-1</sup>为甲基-CH<sub>3</sub>的对称伸缩振动峰ν<sub>s(-CH<sub>3</sub>)</sub>，2850cm<sup>-1</sup>为甲基-CH<sub>3</sub>的不对称伸缩振动峰ν<sub>as(-CH<sub>3</sub>)</sub>，1456cm<sup>-1</sup>为甲基-CH<sub>3</sub>的不对称变形振动峰δ<sub>as(-CH<sub>3</sub>)</sub>，1375cm<sup>-1</sup>为甲基-CH<sub>3</sub>的对称变形振动峰δ<sub>s(-CH<sub>3</sub>)</sub>。



>图1 6537样品FTIR示意图



>图2 5890样品FTIR示意图

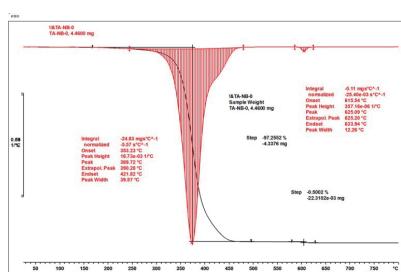


>图3 K980样品FTIR示意图

天然橡胶除了有以上红外吸收峰外，还因为主链上有双键，双键上有一个烯氢=C-H基团。因此在3076cm<sup>-1</sup>出现了烯氢的伸缩振动峰ν<sub>(C-H)</sub>，1646cm<sup>-1</sup>出现了烯基C=C的伸缩振动峰ν<sub>(C=C)</sub>。NR在储存过程中容易氧化，烯基C=C，可以氧化成C=O，在1715cm<sup>-1</sup>还出现了含氧基团羰基C=O的伸缩振动峰ν<sub>(C=O)</sub>。因此，从红外光谱图上可以轻易地辨别出天然橡胶和EPDM乙丙胶。

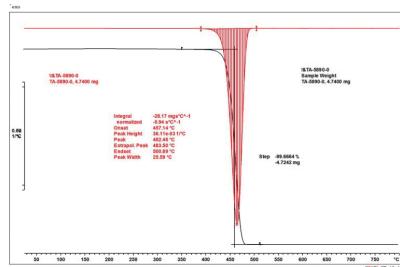
#### (二) TGA 曲线分析

NR的起始热降解温度为353.23℃，终止热降解温度为421.82℃，热失重率为97.26%。结果如图4所示。



>图4 NR的TGA曲线图

EPDM的起始热降解温度为457.14℃，终止热降解温度为500.89℃，热失重率为99.67%。结果如图5所示。



>图5 氮气保护气氛下纯EPDM (5890)的TGA曲线图

从两图中的曲线可知，NR和纯EPDM的热分解曲线不相同。显而易见，EPDM的热稳定性要好于NR。分析其原因，NR主链重复单元结构的化学式为柔性较好的顺式1,4-聚异戊二烯，热稳定性较低，同时NR中顺式1,4-聚异戊二烯的含量一般在92~95%，其余为一些低分子量物质如脂肪、蜡类、甾醇和甾醇酯等，也进一步降低了NR的热降解温度，因此其热降解温度区间为353.23~421.82℃；而EPDM为合成橡胶，纯度很高，主链上为饱和碳键，因此其热降解温度较高，为457.14~500.89℃。

### 四、结论

运用树脂材料通过原位聚合技术对EPDM实施增强处理，此工艺具备流程简洁、腐蚀性低及易于规模化生产等优势。对乙丙橡胶6537、5890和K980的红外光谱分析揭示了它们结构的相似性，特别是甲基侧基的存在，通过特征吸收峰的确认，如甲基的对称与不对称伸缩振动峰及变形振动峰，进一步证实了这一点。相比之下，天然橡胶的红外光谱不仅展现了甲基的特征峰，因主链双键的烯氢与烯基C=C振动峰而独具特色<sup>[5]</sup>。此外，天然橡胶在储存中因氧化产生的羰基C=O峰，成为其与乙丙橡胶区分的关键。热重分析则清晰地描绘了天然橡胶与乙丙橡胶在热稳定性上的差异<sup>[6]</sup>。天然橡胶因主链结构柔性较高及含有低分子量杂质，热降解温度区间相对较低。而乙丙橡胶作为合成橡胶，纯度高且主链饱和，展现出更高的热降解温度，充分反映了天然橡胶与合成橡胶在物理性质与稳定性上的本质区别<sup>[7]</sup>。通过对红外光谱与热重分析的综合研究，不仅深入理解了橡胶材料的化学结构，还准确评估了其热稳定性，为橡胶材料的选择与应用提供了科学依据。

### 参考文献

- [1] 朱建康, 李茂东, 王良旺, 等. 仿生多巴胺原位聚合改性氟化石墨烯对水性环氧树脂涂层耐腐蚀性能的影响 [J/OL]. 表面技术, 1-22[2025-01-05].
- [2] 刘敏琪, 柴玉梅, 李允峰, 等. 原位聚合AMPS吸水树脂改性NHL对砂岩裂隙灌浆性能的影响 [J]. 重庆大学学报, 2024, 47 (10): 172-180.
- [3] 冯冰涛, 王晓珂, 张萌, 等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强尼龙6复合材料的改性和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40 (1): 25-33.
- [4] 庄慧超, 王海瑞, 郎秀瑞, 等. 用原位聚合法制备改性氧化石墨烯/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料(英文) [J]. 合成橡胶工业, 2023, 46 (5): 422.
- [5] 孙浩王, 谭雷, 马倩, 等. 海绵表面原位点击分散聚合改性及其分离油水混合物/乳液研究 [J]. 石油化工, 2023, 52 (9): 1220-1227.
- [6] 蒋芳芳, 云虹, 彭莉, 等. 原位聚合聚苯胺改性NiFe-LDH复合涂层的防护性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43 (2): 312-320.
- [7] 王璇, 王明枝, 曹金珍. 原位聚合酯化改性欧洲赤松的尺寸稳定性 [J]. 北京林业大学学报, 2022, 44 (3): 129-139.