

大分子偶联剂的合成及其对 SiO₂/三元乙丙橡胶复合材料性能的影响

张洪文*¹, 张杨¹, 姜彦^{1, 2, 3}, 俞强¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037;

3. 江苏晨光涂料有限公司, 常州 213154)

摘要: 为改善 SiO₂ 在三元乙丙橡胶 (EPDM) 复合材料中的分散性并获得良好界面性能, 通过传统自由基聚合方法合成了一系列不同接枝率的大分子偶联剂 (即 EPDM、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 的三元共聚物。采用不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO₂/EPDM 复合材料进行改性。通过 FTIR、¹H-NMR、TGA、DMA 和 SEM 对三元共聚物的结构和 SiO₂/EPDM 复合材料的性能进行研究。结果表明: 添加了大分子偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料的相容性得到了显著改善, 拉伸强度和撕裂强度比未经偶联剂处理的 SiO₂/EPDM 复合材料分别提高了 109.4% 和 44.0%; SiO₂ 表面改性后的 SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量和玻璃化转变温度有所升高。

关键词: 三元乙丙橡胶; SiO₂; 复合材料; 界面; 接枝率; 大分子偶联剂; 相容性

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)04-0969-08

三元乙丙橡胶 (EPDM) 是一种高饱和度橡胶, 不仅具有优异的耐热、耐臭氧、耐酸碱、抗疲劳和抗撕裂等性能, 还具有相对密度小、高冲油、高填充性, 并且与多种聚合物有良好的相容性, 因此被广泛应用于汽车工业、建筑防水材料、电线电缆和聚合物改性等领域^[1-3]。但 EPDM 也有交联困难、硫化速度慢及拉伸强度低等缺点, 往往需要加入无机填料作为增强剂才能使用。但大多无机填料具有极性的亲水表面, 与非极性的聚合物基体三元乙丙橡胶复合时相容性差, 难以形成有效的界面结合, 导致复合材料的性能较差^[4-5]。因此, 通常使用偶联剂来改善复合材料增强体与基体之间的相容性, 传统的小分子偶联剂与聚合物基体分子链之间的物理作用较弱, 改性后的复合材料性能往往不能达到使用要求^[6-7]; 而采用大分子偶联剂时, 不仅能够与聚合物基体分子链之间形成较强的物理缠结, 而且可以通过改变分子结构和分子量实现对复合材料界面结构的控制和优化。目前, 有关大分子偶联剂的合成及其对复合材料改性的研究已经有一些相关报

道^[8-11]。章峻等^[12]制备了马来酸酐 (MAH) 接枝 EPDM, 并制备了 CaCO₃/EPDM 复合材料, 使复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和模量均得到大幅度提高; Xia 等^[13]合成了一种大分子偶联剂 BA-MMA-AN, 对纳米 Si₃N₄ 粉末进行改性, 改性后的 Si₃N₄/丁腈橡胶复合材料的邵氏 A 硬度和拉伸强度等都得到了显著增强; Tao 等^[14]通过合成的大分子偶联剂低密度聚丁二烯 (LMPB)-g-MAH 对纳米 Si₃N₄ 粉末进行表面改性, 改性后的 Si₃N₄ 能够更好地分散在苯乙烯-丁二烯橡胶基体中, 且制备的纳米 Si₃N₄/苯乙烯-丁二烯橡胶复合材料拥有更加优异的物理和动态力学性能。这些研究为制备性能优异的复合材料提供了数据支持。但目前有关大分子硅烷偶联剂的合成及其对 SiO₂/三元乙丙橡胶复合材料性能的研究却鲜有报道。

本文采用传统自由基聚合的方法, 在柔性的三元乙丙橡胶链上接枝了相对刚性的甲基丙烯酸甲酯和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 的共聚物, 通过控制单体质量比和反应时间, 合成

收稿日期: 2014-08-18; 录用日期: 2014-09-26; 网络出版时间: 2014-10-21 10:46

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.004.html

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51203015); 中国博士后科学基金 (2014M551602); 江苏省产学研前瞻项目 (BY2014037-05, BY2013024-21); 江苏省工业支撑计划 (BE2014821)

通讯作者: 张洪文, 博士, 副教授, 研究方向为材料表面修饰功能高分子合成等。 E-mail: hwzhang@cczu.edu.cn

引用格式: 张洪文, 张杨, 姜彦, 等. 大分子偶联剂的合成及其对三元乙丙橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 969-976. Zhang H W, Zhang Y, Jiang Y, et al. Synthesis of macromolecular coupling agent and its effects on properties of SiO₂/ethylene-propylene-diene monomer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 969-976.

了一系列不同接枝率的大分子偶联剂，并应用于 SiO₂/三元乙丙橡胶复合材料以增强无机填料与聚合物基体间的相互作用，提高 SiO₂/EPDM 复合材料的力学性能。

1 实验材料及方法

1.1 原料

采用的原料为：三元乙丙橡胶，763P(美国陶氏化学公司)；甲基丙烯酸甲酯(MMA, CP级)经减压蒸馏后低温保存备用(上海凌峰化学试剂公司)；甲苯，AR级，常压蒸馏(国药集团化学试剂公司)； γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，CP级，直接使用(江苏晨光偶联剂有限公司)；三氯甲烷(CHCl₃)，AR级(国药集团化学试剂公司)；过氧化苯甲酰(BPO)，AR级，利用三氯甲烷溶解，并用冰甲醇重结晶(上海凌峰化学试剂公司)；过氧化二异丙苯(DCP)，AR级(上海凌峰化学试剂公司)；硬脂酸锌，AR级(上海凌峰化学试剂公司)；抗氧剂 1010，AR级(上海凌峰化学试剂公司)；SiO₂，粒径 10 μm (Aladdin 工业公司)。

1.2 大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)的合成

在带有搅拌器、冷凝管和氮气通入管的 250 mL三口圆底烧瓶中，加入用 120 mL 甲苯溶解的 10 g EPDM，通氮气鼓泡 30 min，分别加入 MMA(3.5、5.0、7.5、9.0 g)，KH-570(2.5 g)，然后将 1wt%($m_{\text{EPDM}} + m_{\text{MMA}} + m_{\text{KH-570}}$)引发剂 BPO 溶解于 30 mL 的甲苯中，通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到反应瓶中，继续反应 16 h，反应产物用过量的甲醇进行沉淀，于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至恒重。

接枝共聚产物用丙酮索式抽提 48 h，以除去 MMA-co-KH-570 共聚物，抽提后的产物于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至质量不再变化，称重，接枝率计算公式为

$$G_R = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： G_1 为索式抽提后聚合物的质量； G_0 为初始的 EPDM 的质量。表 1 为不同接枝率大分子偶联剂的合成条件，图 1 为大分子偶联剂的合成反应过程。

表 1 不同接枝率大分子偶联剂的合成条件

Table 1 Synthesis conditions of macromolecular coupling agent with different grafting ratios

Sample	Mass/g				Volume of toluene/mL	Grafting ratio/%
	EPDM	MMA	KH-570	BPO		
A	10	3.5	2.5	0.160	120	15.64
B	10	5.0	2.5	0.175	120	19.42
C	10	5.0	2.5	0.185	120	25.36
D	10	7.5	2.5	0.195	120	29.30
E	10	9.0	2.5	0.215	120	35.51

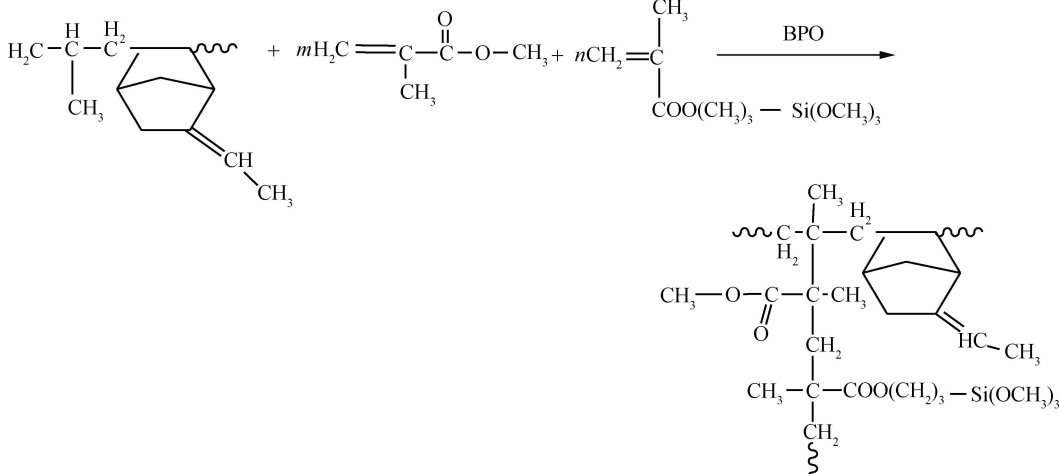


图 1 大分子偶联剂的合成反应过程

Fig. 1 Synthetic reactive process of macromolecular coupling agents

1.3 SiO₂/EPDM 复合材料的制备

将 SiO₂ 于 100 °C 真空烘箱干燥 24 h 备用。然后将 100 g 的三元乙丙橡胶、9wt% SiO₂、1wt% 硬脂酸锌、0.2wt% 抗氧化剂 1010、2wt% 过氧化二异丙苯和 7wt% 大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570) 混合均匀, 采用 PPT-3/ZZL-40 型密炼机(广东省普同实验分析仪器有限公司), 在 100 °C、35 rad/min 条件下密炼 5 min, 通过 XH-406B 平板硫化机(东莞锡华检测仪器有限公司)硫化 4 min(温度 200 °C, 压力 15 MPa), 利用标准裁刀裁样, 制成拉伸和撕裂样条, 进行力学性能测试。

1.4 性能测试及表征

拉伸和撕裂性能测试方式为: 采用 WDT-10 微机控制电子万能试验机(深圳市凯强利机械有限公司)按 GB/T 528-1998^[15] 进行拉伸和撕裂性能测试, 实验速度为 100 mm/min, 实验温度为室温。FTIR 分析方式为: 采用 Nicolet Avatar-370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司)进行红外光谱分析, 采用溴化钾压片法制样, 将用甲苯溶解的聚合物溶液涂覆在溴化钾表面, 扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。¹H-NMR 分析方式为: 采用 AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)进行核磁共振分析, 氘代氯仿为溶剂。TGA 分析方式为: 通过 TG209 F3 型热重分析仪(德国耐驰公司)在氮气气氛、温度范围 50~850 °C, 升温速率 20 °C/min 条件下测试大分子偶联剂的热稳定性。DMA 分析方式为: 采用动态热机械分析仪 DMA8000(美国 PE 公司)测试复合材料的动态力学性能, 制成 30 mm×5 mm×1 mm 的标准样条进行拉伸模式测试, 升温区间为 -80~50 °C, 升温速率为 3 °C/min, 频率为 1 Hz。SEM 分析方式为: 采用德国-蔡司 SUPRA55 场发射扫描电子显微镜观察试样的拉伸断面形貌, 样品断面经喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 大分子偶联剂的结构与组成表征

图 2 为 EPDM 和大分子偶联剂的 FTIR 谱图。对比(a)和(b)中在 1 730 cm⁻¹ 处出现的较强红外特征吸收峰, 为接枝于 EPDM 上的 MMA 和 KH-570 结构单元中的羰基伸缩振动所引起; 1 084 cm⁻¹ 处的峰为 KH-570 结构单元中 Si—O—CH₃ 官能团的特征红外吸收峰, 此外, 2 800~3 000 cm⁻¹ 处的吸收

峰变宽了, 是由于大分子偶联剂中 MMA 和 KH-570 结构单元引入了较多的甲基和亚甲基。表明成功制备了大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)。

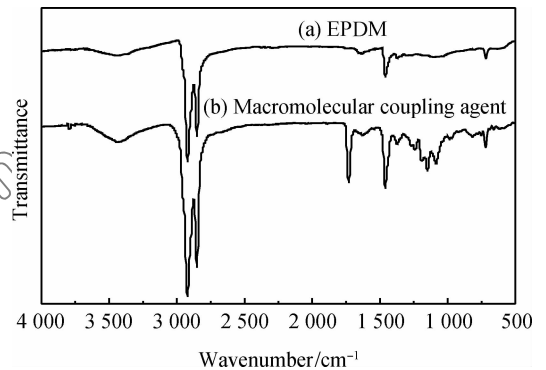


图 2 EPDM 与大分子偶联剂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of EPDM and macromolecular coupling agent

图 3 为 EPDM 和大分子偶联剂的¹H-NMR 谱图。对比(a)和(b)谱线, 化学位移 δ 在 3.5×10^{-6} 处为 MMA 和 KH-570 结构单元中—O—CH₃ 上质子氢的化学位移, 在 $\delta = 0.8 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ 处为甲基和亚甲基上氢的化学位移, 对比纯 EPDM, 大分子偶联剂吸收峰的强度明显增强, 这是因为聚合物中引入了 MMA 和 KH-570 结构单元, 而其中化学位移在 1.53×10^{-6} 处的为叔碳原子上质子氢的化学位移, 对比(a)和(b)中叔碳上质子氢的化学位移吸收峰强度明显减弱, 证明接枝反应发生在叔碳原子上。

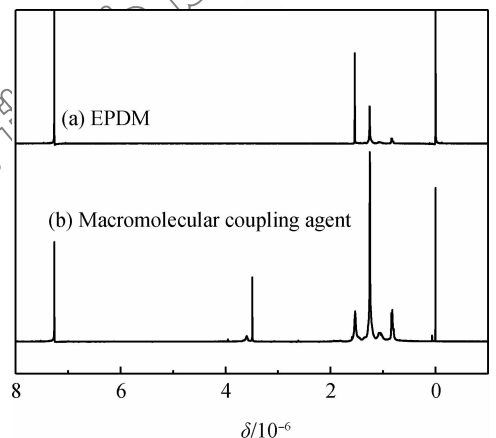


图 3 EPDM 和大分子偶联剂的¹H-NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of EPDM and macromolecular coupling agent

2.2 大分子偶联剂的热性能

图 4 为 EPDM 和大分子偶联剂的 TGA 曲线。

从曲线(b)中可以看出,大分子偶联剂的主要分解区间在 400~500 °C 之间,当温度高于 513 °C 时,接枝共聚物的失重趋于稳定,在此温度下热分解后的残余质量为 2.73%,最后残余的是由大分子偶联剂中 KH-570 结构单元中含有的硅元素引起的。此外还可以看出:大分子偶联剂初始分解温度比纯 EPDM 的初始温度低,这是因为接枝反应发生在叔碳原子上,合成的大分子偶联剂链上会形成季碳原子,靠近季碳原子的化学键容易发生断裂,使得聚合物的热分解温度下降,但是聚合物的初始分解温度依然在 300 °C 左右,对于以 EPDM 为基体的复合材料来说,这一性能可以保证偶联剂在对 SiO₂/EPDM 复合材料进行加工及改性过程中不至于受热分解,满足其热稳定性的要求。

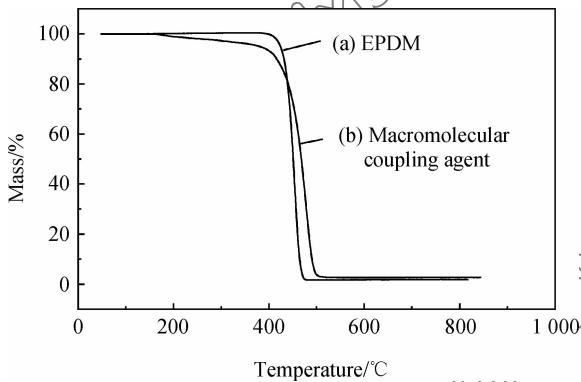


图 4 EPDM 和大分子偶联剂的 TGA 曲线

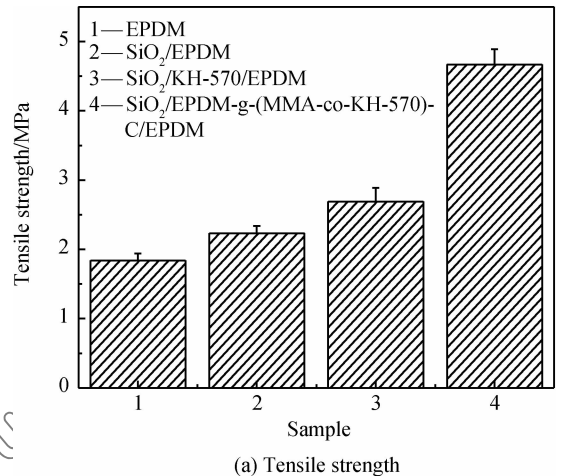
Fig. 4 TGA curves of EPDM and macromolecular coupling agent

2.3 SiO₂/EPDM 复合材料的力学性能

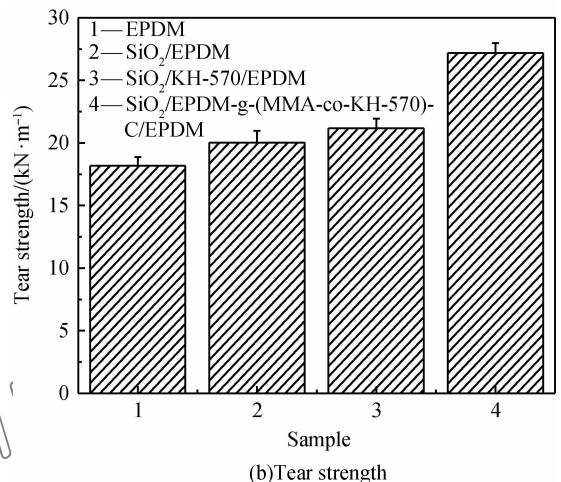
2.3.1 不同偶联剂对 SiO₂/EPDM 力学性能的影响

图 5 为大分子偶联剂 C 对 SiO₂/EPDM 复合材料力学性能的影响。可见, SiO₂ 对 EPDM 有一定的增强作用,这是因为 SiO₂ 加入以后,其活性表面较强烈地吸附橡胶的分子链,形成链间的物理交联,吸附了分子链的粒子能起到均匀分布负荷的作用,降低了橡胶发生断裂的可能,从而起到增强作用。而加入大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)后 SiO₂/EPDM 复合材料的拉伸强度达到 4.67 MPa,比未添加偶联剂及添加小分子偶联剂 KH-570 的 SiO₂/EPDM 复合材料分别提高了 109.4%和 73.6%。撕裂强度达到 27.19 kN/m,比未添加偶联剂及小分子偶联剂 KH-570 的 SiO₂/EPDM 复合材料分别提高了 35.8%和 32.8%。这

主要是因为大分子偶联剂不仅含有更多能与无机填料 SiO₂ 表面基团起反应的硅氧活性基团,以降低 SiO₂ 的极性,使其能够更加均匀地分散在非极性的聚合物基体中,而且其较长的分子链与聚合物基体分子链能够形成程度较高的相互扩散及缠结,从而与基体间形成牢固的界面粘接,其中甲基丙烯酸甲酯形成较刚性结构,使无机填料与聚合物基体间能够形成较刚性的界面。



(a) Tensile strength



(b) Tear strength

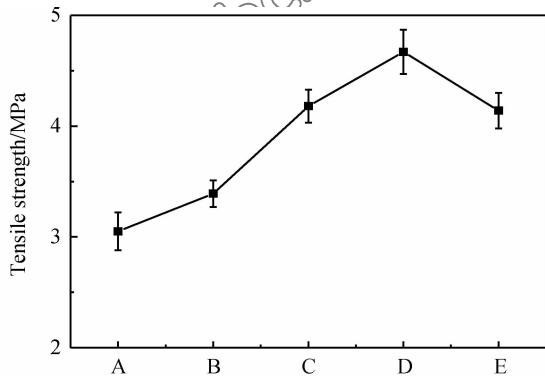
图 5 大分子偶联剂对 SiO₂/EPDM 复合材料力学性能的影响

Fig. 5 Effects of macromolecular coupling agent on mechanical properties of SiO₂/EPDM composites

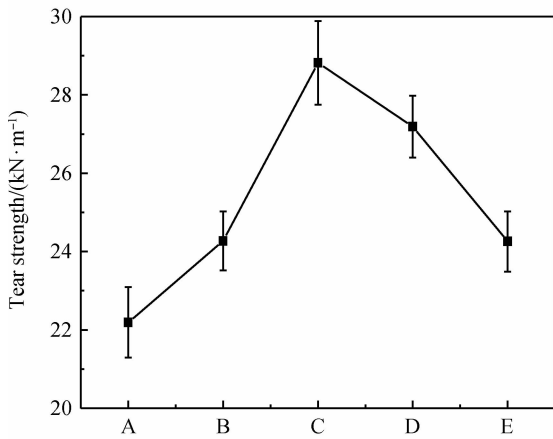
2.3.2 不同接枝率的偶联剂对 SiO₂/EPDM 力学性能的影响

分别将相同用量的合成大分子偶联剂 A、B、C、D、E 添加到 SiO₂/EPDM 复合材料中,研究不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO₂/EPDM 复合材料力学性能的影响,结果如图 6 所示。可知:随着大分子偶联剂接枝率的增加, SiO₂/EPDM 复合材料

的拉伸和撕裂强度呈现出先增加后减小的趋势, 这是因为在一定范围内, 随着接枝率的增加, 不仅能够引入更多的硅氧活性基团与无机填料表面起反应, 改善 SiO₂ 在聚合物基体中的分散性, 其分子链与聚合物基体分子链之间的物理缠结变得更加强烈, 更有利于增强无机填料与聚合物基体间的相互作用而改善其相容性; 此外随着接枝率的增加, 会引入更多的甲基丙烯酸甲酯形成的刚性结构, 从而增强了 SiO₂/EPDM 复合材料的力学性能。但随着接枝率的继续增加, 一方面聚合物中引入的极性结构越来越多, 与基体非极性的 EPDM 产生相分离, 另一方面, 随着接枝率的增加, 聚合物中引入的 KH-570 含量增加, 更易形成交联网络结构, 而交联度过高时, 交联网络不能均匀承载而易集中于局部网链上, 造成强度下降。



(a) Tensile strength



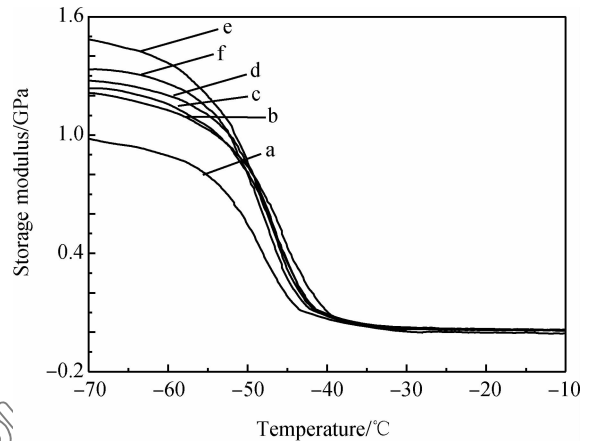
(b) Tear strength

图 6 不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO₂/EPDM 复合材料力学性能的影响

Fig. 6 Effects of macromolecular coupling agents with different graft ratios on mechanical properties of SiO₂/EPDM composites

2.4 SiO₂/EPDM 复合材料的 DMA 性能

图 7 为 EPDM 和 SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量曲线。可以看出, 刚性无机粒子 SiO₂ 的加入显著提高了 EPDM 的储能模量, 而大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570) 的加入, 使 SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量显著升高, 这是因为大分子偶联剂的加入, 引入了甲基丙烯酸甲酯形成的刚性结构, 无机填料与聚合物基体之间产生了相对刚性的界面。



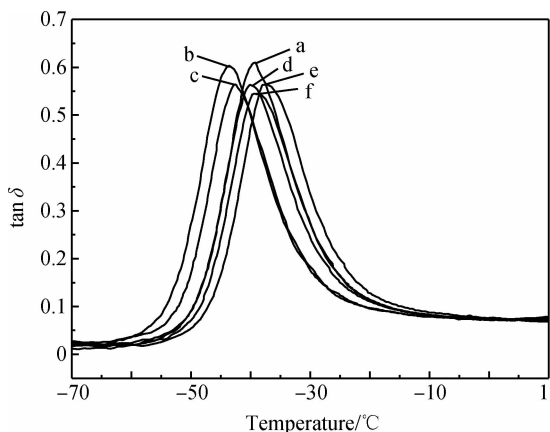
a—EPDM b—SiO₂/EPDM c—SiO₂/KH-570/EPDM
d—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-A/EPDM
e—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-C/EPDM
f—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-E/EPDM

图 7 EPDM 和 SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量曲线

Fig. 7 Storage modulus curves of EPDM and SiO₂/EPDM composites

从包含不同接枝率的大分子偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料储能模量曲线(d、e、f)可以看出, 在一定范围内随着大分子偶联剂接枝率的增加, SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量先增加后减小, 这是因为随着接枝率的增加, 引入了更多的硅氧活性基团与填料表面的羟基基团反应, 从而改善了 SiO₂ 的分散性; 另一方面聚合物分子链与基体分子链之间的链缠结越来越强且引入的聚甲基丙烯酸甲酯刚性链段越来越多, 导致 SiO₂/EPDM 复合材料的刚性增加, 储能模量升高。随着接枝率的继续增加, 会引入更多的聚甲基丙烯酸甲酯链段, 与基体非极性的 EPDM 产生相分离, 储能模量降低。

图 8 为 EPDM 和 SiO₂/EPDM 复合材料的损耗因子(tan δ)曲线。可以看出 EPDM 的 tan δ 曲线在 -39.4 °C 处出现峰值即玻璃化转变温度 T_g, 表明 EPDM 的分子链段开始运动。从图 8 曲线 b 可



a—EPDM b—SiO₂/EPDM c—SiO₂/KH-570/EPDM
d—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-A/EPDM
e—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-C/EPDM
f—SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)-E/EPDM

图8 EPDM和SiO₂/EPDM复合材料的损耗因子曲线

Fig. 8 Loss factor curves of EPDM and SiO₂/EPDM composites

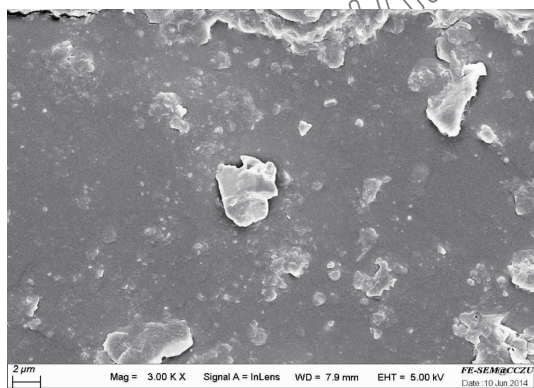
可以看出, SiO₂ 加入到 EPDM 中使其 T_g 下降了约 4 °C, 这是因为复合材料中聚合物基体的 T_g 取决于无机填料在聚合物基体中的平均分散程度, 且 T_g 随无机粒子的分散性变差而降低^[16], 而添加大分子偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料, 并没有出现这种弱化现象, 这是因为大分子偶联剂的加入,

一方面 SiO₂ 的分散性得到改善, 另一方面, 无机粒子 SiO₂ 表面的聚合物分子链与基体分子链之间产生了强烈的物理缠结, 二者之间形成了较强的界面结合, 阻碍了基体分子链段的运动, 提高了 SiO₂/EPDM 复合材料中 EPDM 的 T_g。但不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO₂/EPDM 复合材料的玻璃化温度影响程度较小。

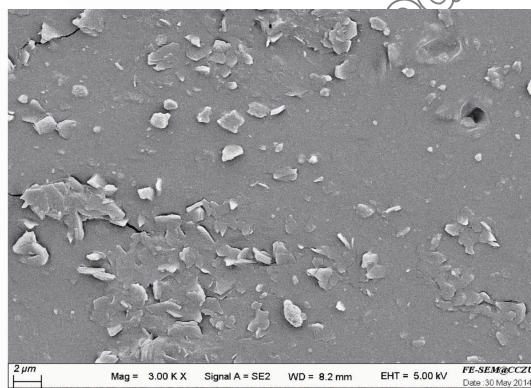
2.5 SiO₂/EPDM 复合材料的微观形貌

图 9 为 SiO₂/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片。从未添加偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料拉伸断面(见图 9(a))的 SEM 照片中可以看出, SiO₂ 在聚合物基体中存在着很明显的团聚现象, 且界面清晰, 断面比较光滑, 说明无机填料和聚合物基体的相容性很差。图 9(b)为添加大分子偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片, 其 SiO₂ 均匀分散在聚合物基体中, 几乎未出现团聚现象。此外还可以看出, SiO₂/EPDM 复合材料的界面模糊, 界面结合紧密, 断面比较粗糙。

以上分析表明, 大分子偶联剂的处理提高了 SiO₂ 与基体 EPDM 之间的相容性, 增强了两者的界面粘接, 从而改善了 SiO₂/EPDM 复合材料的力学性能。



(a) SiO₂/EPDM



(b) SiO₂/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)/EPDM

图9 SiO₂/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片

Fig. 9 SEM micrographs of tensile fracture surface for SiO₂/EPDM composites

3 结论

(1) 添加大分子偶联剂的 SiO₂/三元乙丙橡胶 (EPDM) 复合材料的拉伸和撕裂强度比未添加偶联剂的 SiO₂/EPDM 复合材料分别提高了 109.4% 和 44.0%, 且偶联剂接枝率对 SiO₂/EPDM 复合材料的性能有一定影响。SEM 结果表明: 偶联剂的处理

改善了增强体 SiO₂ 和基体 EPDM 间的相容性, 增强了两者的界面粘接。

(2) 添加大分子偶联剂后, SiO₂/EPDM 复合材料的储能模量升高, 玻璃化转变温度升高, 但偶联剂的接枝率对 SiO₂/EPDM 复合材料的玻璃化温度影响不大。

参考文献:

- [1] Su J, Chen S J, Zhang J, et al. Comparison of cure, mechanical, electric properties of EPDM filled with Sm₂O₃ treated by different coupling agents[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(3): 235-242.
- [2] Li T. Study on applications of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) and preparation, structure and properties of new blends[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006 (in Chinese).
李铁.三元乙丙橡胶(EPDM)的应用研究及其新型共混物的制备、结构与性能[D].北京:北京化工大学,2006.
- [3] Shahin A, Mohammadreza K, Saeedeh M, et al. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology and mechanical properties of EPDM rubber[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 527(10): 91-98.
- [4] He H W, Li K X, Wang J, et al. Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(8-9): 4521-4527.
- [5] Zhang M C, Gu A J, Liang G Z, et al. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(11): 1503-1510.
- [6] Ma C G, Yu Y J. Coupling agent modification of carbon nanotubes and their applications for epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(3): 22-28 (in Chinese).
马传国,于英俊.碳纳米管的偶联剂修饰及其在环氧树脂复合材料中的应用[J].*复合材料学报*,2010,27(3):22-28.
- [7] Shen T, Zhou X D, Lin Q F. Influence of grafting density of diblock copolymers on interfacial assembly behavior and interfacial shear strength of glass fiber/polystyrene composites[J]. *Composite Interfaces*, 2011, 18(8): 701-714.
- [8] Long J, Zhang Z Q, Wei Y Z, et al. Study on interface modification of F-12/epoxy composite by grafting-coupling agent[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(3): 15-19 (in Chinese).
龙军,张志谦,魏月贞,等.接枝偶联剂对F-12纤维/环氧复合材料界面改性的研究[J].*复合材料学报*,2000,17(3): 15-19.
- [9] Sonia M B N, Maximiliano M, Elisangela E S, et al. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials[J]. *European polymer*, 2006, 42(5): 990-999.
- [10] Li M C, Ur R C. Effectiveness of coupling agents in the poly (methyl methacrylate)-modified starch/styrene-butadiene rubber interfaces [J]. *Materials Letters*, 2013, 92(1): 132-135.
- [11] Zhou S H, Gao Y, Wang Y T, et al. Styrene/tetradecyl methyl acrylate/3-methacryloxypropyl trimethoxyl silane triblock copolymers: Atom transfer radical polymerization synthesis and effects on the glass-fiber/polypropylene interphase properties as a macromolecular coupling agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(3): 1661-1670.
- [12] Zhang J, Mao J Y, Zhou N L, et al. Study on mechanical and thermal ageing property EPDM-g-MAH/CaCO₃ composites [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(4): 130-133 (in Chinese).
章峻,茅嘉烁,周宁琳,等. EPDM-g-MAH/CaCO₃ 复合材料力学及热老化性能表征[J].*高分子材料科学与工程*,2006,22(4): 130-133.
- [13] Xia R, Zhang Y C, Zhu Q R, et al. Surface modification of nano-sized silicon nitride with BA-MAA-AN tercopolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(1): 562-570.
- [14] Tai Y L, Qian J S, Miao J B, et al. Preparation and characterization of Si₃N₄/SBR nanocomposites with high performance[J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 522-527.
- [15] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 528—1998. Determination of vulcanized rubber or thermoplastic rubber tensile stress-strain properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S].北京:中国标准出版社,1998.
- [16] Amitabh B, Yang H C, Li C Z, et al. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymers films[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(9): 693-698.

Synthesis of macromolecular coupling agent and its effects on properties of SiO₂/ethylene-propylene-diene monomer composites

ZHANG Hongwen^{*1}, ZHANG Yang¹, JIANG Yan^{1, 2, 3}, YU Qiang¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
3. Jiangsu Chenguang Coatings Company Limited, Changzhou 213154, China)

Abstract: To obtain good dispersion and interface properties of SiO₂ in ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) composites, a series of macromolecular coupling agents with different grafting ratios were synthesized by conventional free radical polymerization, that is EPDM, methyl methacrylate (MMA) and γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (KH-570) terpolymer. The macromolecular coupling agents with different grafting ratios were used to modify SiO₂/EPDM composites. FTIR, ¹H-NMR, TGA, DMA and SEM were used to characterize the structure of terpolymer and properties of SiO₂/EPDM composites. The results show that the compatibility of SiO₂/EPDM composites is improved significantly after SiO₂ surface treated by macromolecular coupling agent. The tensile and tear strength of SiO₂/EPDM composite is increased up to 109.4% and 44.0% respectively when comparing with the composites without coupling agent. The storage modulus and glass transition temperature of SiO₂/EPDM composites have been increased after SiO₂ surface treatment.

Keywords: ethylene-propylene-diene monomer; SiO₂; composites; interface; grafting ratio; macromolecular coupling agent; compatibility