

聚烯烃对绢云母/三元乙丙橡胶复合材料结构与性能的影响

苏 珺, 李彩虹

(南京工业职业技术学院 机械工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要:研究聚烯烃包括聚丙烯、高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和聚烯烃弹性体对绢云母/三元乙丙橡胶复合材料微观结构、物理性能、导热性能和导电性能的影响。结果表明:随着聚烯烃结晶度的增大,复合材料的最大转矩、硫化速率和撕裂强度呈增大趋势,焦烧时间缩短,导热性能提高,导电性能变化不大。

关键词:三元乙丙橡胶;绢云母;聚烯烃;物理性能;导热性能;导电性能

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)10-0590-05

三元乙丙橡胶(EPDM)由乙烯、丙烯共聚和第三单体制得,其主链饱和,具有优异的耐热、耐氧和电绝缘性能,广泛应用于建筑行业 and 电线、电缆领域^[1]。但由于 EPDM 为非极性橡胶,其热导率较小^[2],且 EPDM 为非自补强型橡胶,需添加填料进行补强。绢云母是一种通用的片状导热填料,将其添加至 EPDM 中不仅可提高 EPDM 的导热性能,还能对其进行补强。但绢云母对 EPDM 复合材料的补强效果不及传统补强型填料^[3-5]。

半结晶型塑料具有排列规整的晶格,其导热性能和物理性能均优于非结晶材料。因此,可以考虑将半结晶型树脂与绢云母/EPDM 复合材料进行共混,在提高绢云母/EPDM 复合材料物理性能的同时提高其导热性能^[6-9]。本工作研究聚烯烃包括聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和聚烯烃弹性体(POE)对绢云母/EPDM 复合材料的微观结构、物理性能、导热性能和导电性能的影响,并与纯 EPDM 硫化胶进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 EPDM J-4045(第三单体为 5-

亚乙基-2-降冰片烯,其中乙烯基、丙烯基和第三单体质量分数分别为 0.520,0.403 和 0.077),吉林化学工业股份有限公司产品;绢云母,牌号 GM-2(粒径为 10 μm),滁州格锐矿业有限责任公司产品;PP(牌号 F401)和 HDPE(牌号 5000S),中国石化扬子石油化工有限公司产品;EVA,牌号 18-3(VA 质量分数为 0.18),北京化工二厂产品;POE,牌号 5061,美国埃克森美孚公司产品。

1.2 试验配方

绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料:EPDM 80,聚烯烃(变品种) 20,绢云母 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 RD 0.5,防老剂 MB 0.5,硫化剂 DCP 4。

纯 EPDM 硫化胶中无聚烯烃和绢云母,EPDM 用量为 100 份,其余同复合材料。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XL-25 型平板硫化机,上海第一橡胶厂产品;Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国热电尼高力公司产品;MDR-2000 型硫化仪,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;CMT5254 型电子拉伸机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;LX-A 型硬度计,江都市明珠试验机械厂产品;JSM-5900 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;TSP2500 型导热分析仪,瑞士 Hot Disk 公司产品;ZC36 型高阻计,上海电表六

基金项目:南京工业职业技术学院科研基金项目(QK12-01-03)

作者简介:苏珺(1985—),男,江苏南京人,南京工业职业技术学院助教,硕士,主要从事功能橡胶复合材料研究工作。

厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 绢云母改性

将绢云母放入 120 °C 的烘箱中干燥 4~5 h, 然后将绢云母和硬脂酸(用量为绢云母用量的 1%)加入 80 °C 高速混合机中混合 20 min。

1.4.2 复合材料

将 EPDM 分别与 4 种聚烯烃在开炼机上进行混炼(其中 HDPE, EVA 和 POE 的混炼温度为 150 °C, PP 混炼温度为 180 °C), 待聚烯烃/EPDM 包辊后加入处理后的绢云母进行混炼, 混匀后逐次加入其他配合剂, 薄通、打三角包 5 次后出片。胶料在室温下放置 24 h 后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 180 °C/10 MPa×20 min。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

将绢云母颗粒与溴化钾混合, 压成薄片后采用 FTIR 仪进行测试, 扫描范围为 650~4 000 cm^{-1} 。

1.5.2 硫化特性

称取约 7 g 混炼胶放入硫化仪中进行硫化曲线测试, 测试温度为 180 °C, 测试时间为 25 min。

1.5.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试; 拉伸性能采用电子拉力试验机按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.5.4 SEM 分析

先将硫化胶在液氮中淬断, 断面喷金后采用 SEM 进行观察并拍照。

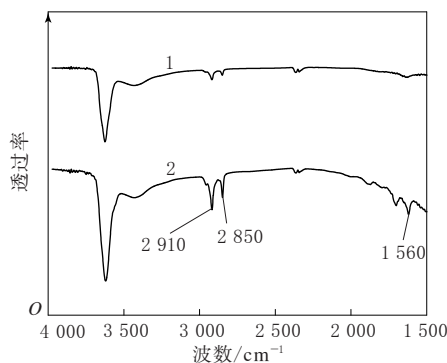
1.5.5 导热性能和导电性能

硫化胶热导率采用导热分析仪进行测试, 试样规格为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$; 按 GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》采用高阻计测定硫化胶的导电性能。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

改性前后绢云母的 FTIR 谱如图 1 所示。



1—改性前; 2—改性后。

图 1 改性前后绢云母的 FTIR 谱

从图1可以看出, 绢云母经过硬脂酸偶联剂表面处理后, 在 2 910 和 2 850 cm^{-1} 附近出现强吸收峰, 这是亚甲基中 C—H 键的对称伸缩振动吸收峰。表面处理后绢云母在 1 560 cm^{-1} 附近出现较强吸收峰, 该吸收峰为羧酸根离子—COO⁻ 中 C=O 键不对称伸缩振动吸收峰^[10]。这说明硬脂酸分子已包覆在绢云母表面。

2.2 SEM 分析

纯 EPDM 硫化胶空白样和 4 种绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的 TEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的断面比较平滑, 没有明显裂纹, 绢云母为片层状, 在基体中均匀分散, 并且相互接触, 使得整个断面形成较为平整的有机整体, 有利于提高导热效果。

2.3 硫化特性

图 3 所示为纯 EPDM 和绢云母/聚烯烃/EPDM 胶料的硫化曲线, 硫化数据如表 1 所示。

从图 3 可以看出, 绢云母/POE/EPDM、绢云母/HDPE/EPDM、绢云母/EVA/EPDM、纯 EPDM、绢云母/PP/EPDM 胶料的最大转矩依次减小。通常加入填料会增大胶料的最大转矩, 但绢云母/PP/EPDM 胶料的最大转矩小于对比样 EPDM 胶料, 这是由于 PP 为半结晶型树脂, 在硫化条件下熔融, 从而降低了胶料的转矩。PP, HDPE, EVA 和 POE 的结晶度分别为 55%, 48%, 21% 和 6%^[6-8], 由于 HDPE, POE 和 EVA 的结晶度都比 PP 低, 因此其降低最大转矩的效果不明显, 使绢云母/POE/EPDM 胶料、HDPE/绢云母/EPDM 胶料、绢云母/EVA/EPDM 胶料

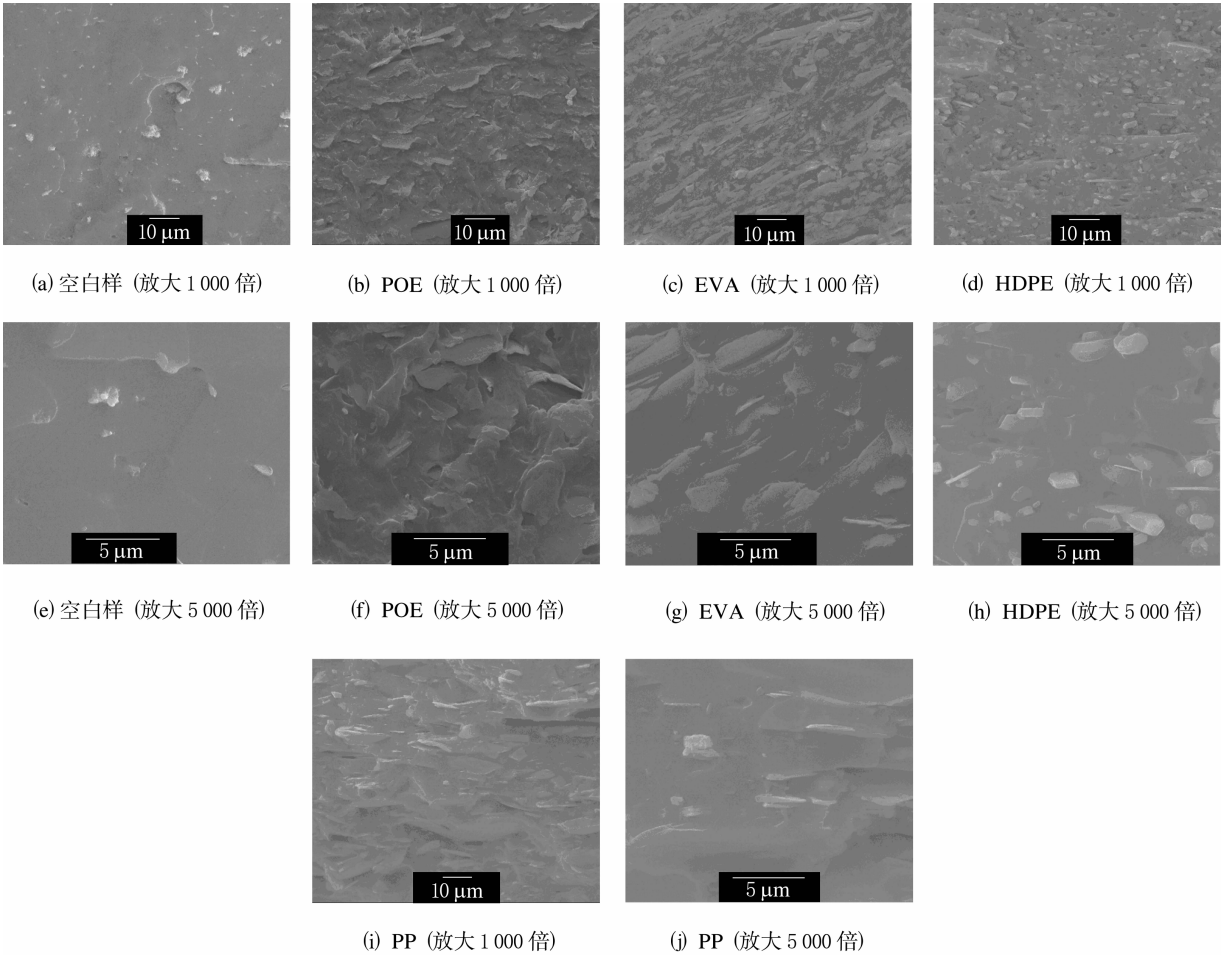
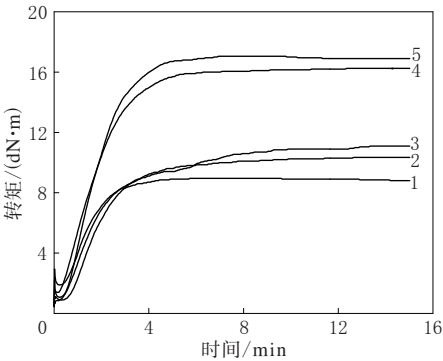


图2 绢云母/聚烯烃/EPDM复合材料的SEM照片



聚烯烃品种:1—PP;2—空白;3—EVA;4—HDPE;5—POE。

图3 绢云母/聚烯烃/EPDM胶料的硫化曲线
的最大转矩大于EPDM对比样^[11-15]。

从表1可以看出,与EPDM胶料相比,绢云母/聚烯烃/EPDM胶料的焦烧时间缩短,表明添加聚烯烃和绢云母会降低胶料的焦烧安全性。

2.4 物理性能

EPDM硫化胶和绢云母/聚烯烃/EPDM复

表1 绢云母/聚烯烃/EPDM胶料的硫化特性

项 目	空白样	聚烯烃			
		POE	EVA	HDPE	PP
t_{10}/min	0.87	0.75	0.60	0.57	0.65
t_{90}/min	4.43	3.60	6.12	3.78	2.80
t_{M_L}/min	0.32	0.22	0.03	0.12	0.23
t_{M_H}/min	12.67	6.95	12.72	12.37	5.75
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.09	0.11	0.07	0.14	0.19
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.04	1.71	1.10	1.63	0.90
$V_c/(\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	0.077	0.237	0.081	0.121	0.128

合材料的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,绢云母/HDPE/EPDM、绢云母/PP/EPDM、绢云母/EVA/EPDM、绢云母/POE/EPDM复合材料、EPDM硫化胶的邵尔A型硬度依次减小,这是由于HDPE,PP,EVA和POE均为半结晶型树脂,加入后可提高复合材料的硬度。PP的结晶度略高于HDPE,但绢云母/PP/EPDM复合材料的硬度略低于绢云母/

表 2 绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的物理性能

项 目	空白样	聚烯烃			
		PP	HDPE	EVA	POE
邵尔 A 型硬度/度	49	69	74	66	57
拉伸强度/MPa	1.9	2.8	3.1	6.2	1.4
拉断伸长率/%	185	39	66	385	84
拉断永久变形/%	1	7	9	60	7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	6	28	22	21	11

HDPE/EPDM 复合材料。这是由于硬度不仅与结晶度有关,还与材料中的化学交联点有关。PP 分子链侧基为不稳定的甲基,在硫化剂 DCP 存在情况下发生断裂,并在断裂的过程中消耗硫化剂 DCP^[14],使残余硫化剂 DCP 的量相应减小,导致绢云母/PP/EPDM 复合材料在交联过程中生成的化学交联点不足^[15],使其硬度低于绢云母/HDPE/EPDM 复合材料。

绢云母/EVA/EPDM 复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大,同时其拉断永久变形也最大,说明其弹性较差。这是由于 EVA 热解过程中生成的醋酸使硫化剂 DCP 产生离子型分解,降低了复合材料的交联密度^[13],因此绢云母/EVA/EPDM 复合材料的交联键数量小于其他复合材料。在被拉伸到相同伸长率的情况下,绢云母/EVA/EPDM 复合材料承受的力较小,因此,绢云母/EVA/EPDM 需要更大的伸长率来承受与其他复合材料所承受的相同拉力^[13],具体表现为绢云母/EVA/EPDM 复合材料的拉伸强度和拉断伸长率都较大。此外,聚烯烃结晶度的提高有利于增大复合材料的撕裂强度。

2.5 导热性能

EPDM 硫化胶、绢云母/PP/EPDM、绢云母/HDPE/EPDM、绢云母/EVA/EPDM、绢云母/POE/EPDM 复合材料的热导率分别为 0.216, 0.450, 0.362, 0.351 和 0.404 W·(m·K)⁻¹。可以看出,4 种添加聚烯烃和绢云母复合材料的导热性能均较纯 EPDM 硫化胶好,其中绢云母/PP/EPDM 复合材料的导热性能最好。

绢云母是常用的导热填料,添加 100 份时能提高复合材料的热导率^[16],绢云母为片状结构,长径比较大,更易于相互接触,从而提高复合材料的热导率。此外,半结晶聚合物中排列整齐的晶粒通过热振动完成热量的传递。由于 PP 的结晶

度最高,因此绢云母/PP/EPDM 复合材料的热导率也最高。

2.6 导电性能

电阻率可表征电流通过材料的能力。EPDM 硫化胶和绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的导电性能如表 3 所示。

表 3 绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的导电性能

项 目	空白样	聚烯烃			
		PP	HDPE	EVA	POE
体积电阻率×10 ⁻¹³ / (Ω·m)	68.0	3.6	1.5	1.6	8.9
表面电阻率×10 ⁻¹² /Ω	4.6	2.3	3.1	5.4	6.9

从表 3 可以看出,加入聚烯烃后,复合材料的体积电阻率下降了一个数量级。这是由于加入的聚烯烃都会在 EPDM 复合材料中结晶,形成较多的晶相/非晶相界面,从而提高复合材料的界面极性,即绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料中存在着较多的导电通路,有利于载流子在复合材料中的传播^[6-8]。但复合材料的表面电阻率在加入聚烯烃和绢云母前后变化不大,与 EPDM 对比样的表面电阻率处于同一个数量级。

3 结论

(1) 绢云母/POE/EPDM 胶料、绢云母/HDPE/EPDM 胶料、绢云母/EVA/EPDM 胶料、EPDM 硫化胶、绢云母/PP/EPDM 胶料的最大转矩依次减小。

(2) 绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的撕裂强度随着聚烯烃结晶度的增大而增大,绢云母/EVA/EPDM 复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大,分别达到 6.2 MPa 和 385%。

(3) 与 EPDM 硫化胶相比,绢云母/聚烯烃/EPDM 复合材料的热导率增大,其中绢云母/PP/EPDM 复合材料的热导率最大,达到 0.450 W·(m·K)⁻¹。

(4) 加入聚烯烃后,复合材料的体积电阻率下降了一个数量级,表面电阻率变化不大。

参考文献:

[1] Premamoy G, Bibha C, Achintya S K. Thermal and Oxidative Degradation of PE-EPDM Blends Vulcanized Differently

- Using Sulfur Accelerator Systems [J]. *European Polymer Journal*, 1996, 32(8): 1015-1021.
- [2] Allen R D. Fundamentals of Compounding EPDM for Cost/Performance[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1983, 15(1): 19-32.
- [3] Lewis C, Buanpa R, Kiatkamjornwong S. Effect of Rubber Ratio, Carbon Black Level, and Accelerator Level on Natural Rubber/Bromobutyl Rubber Blend Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(11): 3059-3068.
- [4] Pongdhorn S O, Chakrit S, Uthai T, et al. Comparison of Reinforcing Efficiency between Si-69 and Si-264 in a Conventional Vulcanization System [J]. *Polymer Testing*, 2004, 23(8): 871-879.
- [5] Li Z, Zhang J, Chen S. Effect of Carbon Blacks with Various Structures on Electrical Properties of Filled Ethylene-Propylene-Diene Rubber[J]. *Journal of Electrostatics*, 2009, 67(1): 73-75.
- [6] Su J, Chen S J, Zhang J, et al. Combined Effect of VA Content and pH Level of Filler on Properties of EPDM/SmBO₃ and EPDM/ATO Composites Reinforced by Three Types of EVA [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 122(5): 3277-3289.
- [7] Su J, Chen S J, Zhang J. Reinforcement of EPDM/SmBO₃ and EPDM/ATO Composites by Four Polyolefins; Assessment of Branch Content and Crystallinity[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2010, 42(5): 471-492.
- [8] Su J, Chen S J, Zhang J. Reinforcement of EPDM/SmBO₃ and EPDM/ATO Composites by Three Types of POE: Assessment of Longer Chain Content on Crystallinity, Cure, Mechanical and Electric Properties[J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(2): 195-203.
- [9] Su J, Chen S J, Zhang J, et al. Reinforcement of EPDM/SmBO₃ and EPDM/ATO Composites by Three Types of EAA; Assessment of AA Content on Crystallinity, Cure, Mechanical and Electric Properties[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(19): 2946-2960.
- [10] 张军, 王庭慰, 李立红. 绢云母表面改性及其在天然橡胶中应用研究[J]. *非金属矿*, 2003, 26(2): 22-24.
- [11] Andersson L H U, Hjertberg T. The Effect of Different Structure Parameters on the Crosslinking Behaviour and Network Performance of LDPE[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 200-210.
- [12] Shi X M, Zhang J, Li D R, et al. Effect of Damp-Heat Aging on the Structures and Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers with Different Vinyl Acetate Contents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(4): 2358-2365.
- [13] Su J, Chen S J, Zhang J, et al. Combined Effect of pH Level and Surface Treatment of Sm₂O₃, SmBO₃ and ATO Particles on Cure, Mechanical and Electric Properties of EPDM Composites[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(4): 419-427.
- [14] Wang W J, Ye Z B, Fan H, et al. Dynamic Mechanical and Rheological Properties of Metallocene-catalyzed Long-chain-branched Ethylene/Propylene Copolymers [J]. *Polymer*, 2004, 45(16): 5497-5504.
- [15] Su F H, Huang H X. Rheology and Thermal Behavior of Long Branching Polypropylene Prepared by Reactive Extrusion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(4): 2126-2135.
- [16] 陶慧, 陈双俊, 张军, 等. 改性绢云母对顺丁橡胶导热性能影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(4): 201-207.

收稿日期: 2014-04-10

Effect of Polyolefin on Structure and Properties of Mica/EPDM Composite

SU Jun, LI Cai-hong

(Nanjing Institute of Industry Technology, Nanjing 210023, China)

Abstract: The effects of polypropylene, high density polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polyolefin elastomer on the micro-structure, physical properties, thermal conductivity and electrical conductive property of mica/EPDM composites were investigated. The results showed that, as the crystallinity of polyolefin increased, the maximum torque, curing speed and tear strength of the composites increased, the scorch time was shortened, the thermal conductivity was improved, and the electrical conductive property changed a little.

Key words: EPDM; mica; polyolefin; physical property; thermal conductivity; electrical conductive property