

改性碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响

秦 颖,赵华强,马 驹,董 月,辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛 266042)

摘要:研究改性碳纳米管对三元乙丙橡胶硫化特性、物理性能和粘合性能的影响。结果表明:随着改性碳纳米管用量的增大,胶料的交联密度先增大后减小,门尼粘度增大,Payne效应增强,加工性能变差;常温下硫化胶的拉伸强度先增大后减小,撕裂强度呈增大趋势;胶料的粘合性能先提高后下降,改性碳纳米管用量为6份时粘合力最大。

关键词:三元乙丙橡胶;改性碳纳米管;粘合性能

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

三元乙丙橡胶(EPDM)是以Ziegler-Natta为催化剂、乙烯和丙烯为单体共聚且含少量第三单体的通用橡胶^[1]。EPDM中加入不饱和羧酸金属盐(丙烯酸锌等)后产生了优异的补强作用,主要是因为丙烯酸盐与橡胶结合生成橡胶-金属离子键,起到了橡胶与钢丝的粘合作用,而且在过氧化二异丙苯(DCP)的硫化体系下自身会发生均聚,形成对硫化胶有较强补强作用的纳米-微米粒子^[2]。早在1993年日本科学家Iijima用高分辨率的透射电镜对碳纳米管进行了表征^[3],并发表在《自然》杂志之上。碳纳米管一般为单层或者几层的圆筒状的石墨片层碳管,其中的每一个碳原子都与其他三个碳原子相连形成六角形网状结构^[4],这种结构赋予了它非常好的力学性能、热性能并有很大的长径比和大的比表面积。周洪福^[5]用带有双键的聚丙烯酸酯接枝在碳纳米管表面来增强其纵向疏导能力,减少团聚。Adeli等^[6]用羧基和羟基的酯化反应将柠檬酸聚合在酸化的碳纳米管表面,制备出超支化杂化聚合物包覆的碳纳米管材料,解决了由于碳纳米管巨大的比表面积和表面能而产生的团聚,增加了其在各种基体中的分散性。王彦等^[7]研究了碳纳米管对丁腈橡胶的影响指出随着碳纳米管的加入,丁腈橡胶中Payne效应增强,胶料加工性能降低。

本工作主要研究在一定量的丙烯酸锌的作用

下,不同量的改性碳纳米管对于EPDM的物理性能和粘合性能的影响以及动态粘弹性的变化。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,德国朗盛化学公司产品;丙烯酸锌,美国沙多玛公司产品;炭黑N330,山西永东化工股份有限公司产品;改性碳纳米管,青岛泰哥新材料科技有限公司产品;DCP,阿克苏诺贝尔公司产品;石蜡油,美国太阳石油公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100,丙烯酸锌 12,炭黑N330 60,DCP 5,石蜡油 9,防老剂RD 1,改性碳纳米管变量。

1[#]—6[#]配方所用改性碳纳米管用量分别为0,2,4,6,8,10份。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XLB-D(Q)350型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;EKT-2000M型门尼粘度仪,晔中科技股份有限公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Nicolet 670型傅立叶变换红外光谱仪,美国Thermo Fisher公司产品;GT-7016-AR型气压自动切片机,高铁检测仪器有限公司产品;AI-7000S型电子拉力机,台湾高铁公司产品;AI-7000M型伺服控制拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;

作者简介:秦颖(1991—),男,河北唐山人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡胶改性与加工方面的研究。

*通信联系人

JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子产品公司。

1.4 试样制备

将密炼机转速设为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,入料起始温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,将EPDM放于密炼机中,2 min后依次加入丙烯酸锌、防老剂RD、炭黑N330和石蜡油进行混炼,混炼至9 min左右待温度升高到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出料,将混炼好的胶料放于开炼机上加DCP,打三角包8次后薄通数次,压片,放置8 h以上待用。

试样在平板硫化机上硫化,条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times(t_{90}+2\text{ min})$;抽出力试样硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times(t_{90}+5\text{ min})$,压力为 0.45 MPa ,油压为 $5\sim 8\text{ MPa}$,厚度为 6 mm 。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

改性碳纳米管的红外光谱如图1所示。

从图1可以看出:在 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了一系列微弱的吸收峰,此为羧酸或醇中羟基伸缩振动吸收峰;在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处左右出现了一个羧基或酯

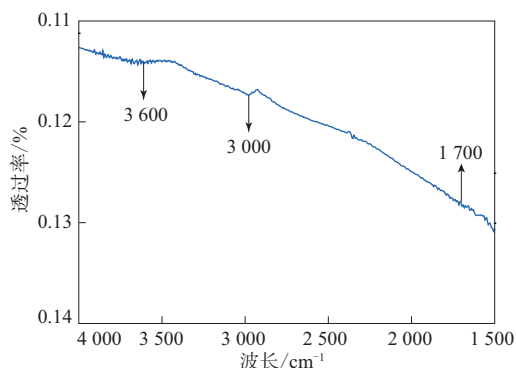


图1 改性碳纳米管的红外光谱

基伸缩振动引起的羰基峰^[5]。以上证明此改性碳纳米管的主体上接上了部分羟基和羧基。

2.2 SEM分析

改性碳纳米管在EPDM中的SEM照片见图2。

从图2可以看出:2[#]配方胶料由于改性碳纳米管量较少,可见其零星分布于胶料之中;3[#]和4[#]配方胶料中改性碳纳米管量逐渐增大且分布较为均匀;随着改性碳纳米管用量的增大,5[#]配方胶料中开始出现分布不均匀的状态,6[#]配方胶料中甚至出现了大的团聚现象,分散程度进一步降低。这可能是因为改性碳纳米管适量时由于混炼过程中的剪切作用使其在胶料中有很好的分散性,而随着

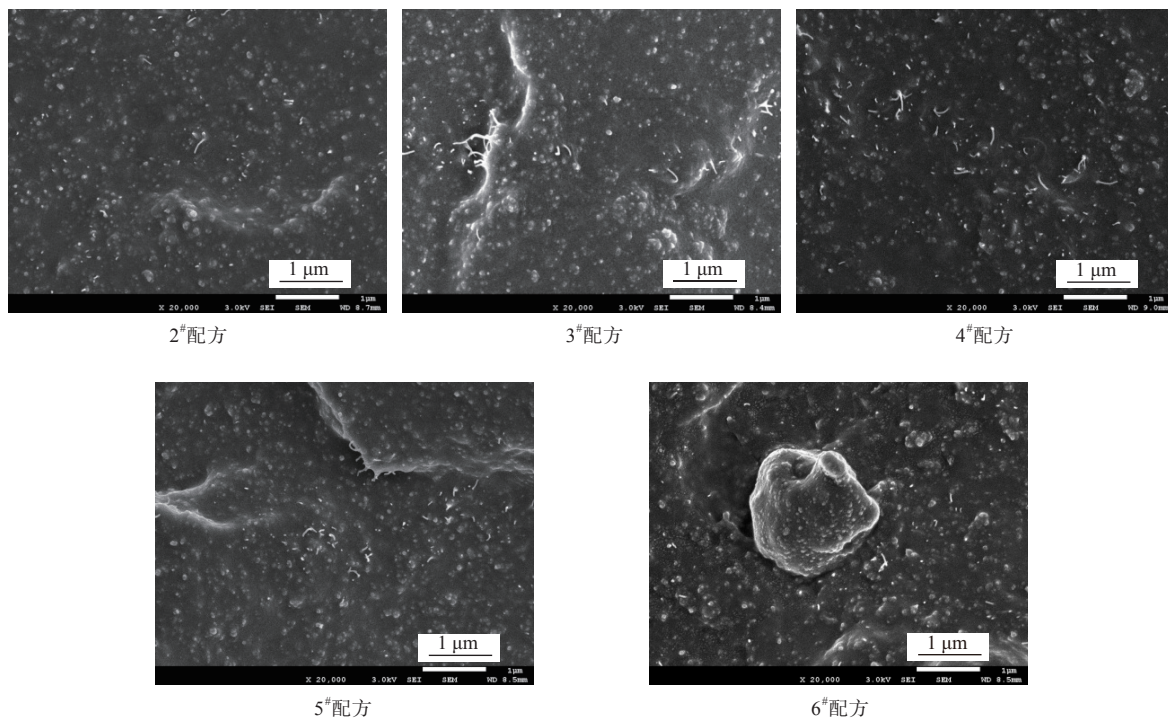


图2 改性碳纳米管在EPDM中的SEM照片

改性碳纳米管用量的增大,改性的碳纳米管中含有一OH、—COOH等成分与炭黑结合形成团聚,分散效果逐渐降低甚至出现团聚现象。

2.3 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 125 °C]	62	67	74	78	82	89
F_L /(dN·m)	7.1	7.5	8.4	9.4	10.7	12.3
F_{max} /(dN·m)	62.8	64.1	65.6	67.3	67.8	68.4
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	55.7	56.6	57.2	57.9	57.1	56.1
t_{10} /s	39	40	39	39	37	36
t_{90} /s	624	639	669	673	685	733
硫化速率指数/s ⁻¹	0.171	0.167	0.158	0.157	0.154	0.143

注:硫化速率指数=100/($t_{90}-t_{10}$)。

门尼粘度是反映橡胶加工性能的好坏和相对分子质量高低及分布范围宽窄的量。从表1可以看出,混炼胶门尼粘度随改性碳纳米管用量的增大而变大,这证明了改性碳纳米管起到了在丙烯酸锌的辅助下的助交联剂的作用,使得EPDM的分子链与分子链之间有所交联,相对分子质量变大,相对分子质量分布变宽。

F_L 反映的是胶料的流动性,与胶料相对分子质量和填料-填料网络强度有关。 F_{max} 与胶料的交联密度和填料的网状结构有关。从表1可以看出,随着改性碳纳米管用量的增大, F_L 增大,门尼粘度增大,流动性变差, $F_{max}-F_L$ 先增大后减小,即交联密度先增大后减小,改性碳纳米管用量为4份时,交联密度最大。

随着改性碳纳米管用量的增大,混炼胶的 t_{10} 变化不大,加工安全性能没有受到影响,但 t_{90} 延长,这可能是因为改性碳纳米管是中空的管状结构,其比表面积大,对液体、气体的吸附能力高,导致混炼过程中胶料的含水量增大,硫化速率减小, t_{90} 延长。硫化速率指数随着改性碳纳米管用量的增大而增大,也证明硫化速率随着改性碳纳米管用量的增大而减小。

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,拉伸强度先增大后减小,在改性碳纳米管用量

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	78	82	82	84	85	85
100%定伸应力/MPa	6.5	4.2	4.9	5.0	5.9	7.1
拉伸强度/MPa	19.4	20.3	21.5	22.2	20.4	20.7
拉断伸长率/%	301	375	450	453	490	514
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	65	72	74	73	72
镀铜钢丝抽出力/N	592	639	674	725	658	580

为6份时拉伸强度最大,这是因为在6份时交联密度最大,形成的三维网状结构最多;邵尔A型硬度和拉断伸长率随着改性碳纳米管用量的增大而增大,撕裂强度呈增大趋势。

镀铜钢丝抽出力体现的是胶料的粘合性能。从表2可以看出,随着改性碳纳米管用量的增大,钢丝抽出力先增加后减小,在改性碳纳米管为6份时钢丝抽出力最大,可能是因为在EPDM的硫化过程中丙烯酸锌作为辅助交联剂使胶料之间形成了共价键,而改性碳纳米管上含有一OH、—COOH等基团,在高温下与胶料硫化时产生的自由基发生化学反应,即不仅作为补强填充剂加入了胶料中又作为胶料的辅助交联剂,使胶料的粘合性能增强。而随着改性碳纳米管用量的增大,引起了胶料内炭黑的团聚,分散性能降低使得粘合性能急速下降。

2.5 粘合机理

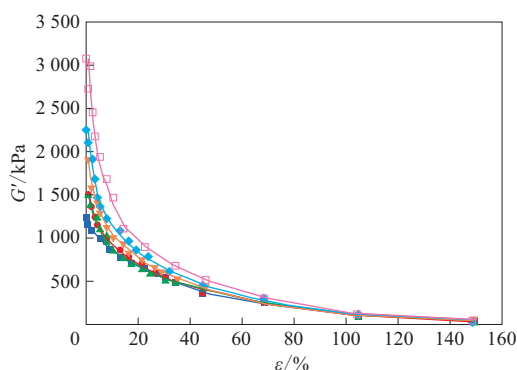
混炼胶的硫化过程中,丙烯酸锌/Zn(AA)₂使得EPDM与金属之间形成了橡胶与金属离子键,较大程度的增加了界面间的结合力,使得粘合性能有所增强^[2]。当加入改性碳纳米管后,由于改性碳纳米管上含有一OH、—COOH等基团使得改性碳纳米管形成共价键加入橡胶-金属离子键中,使得粘合性能有所增强。

2.6 填料分散性

不同用量改性碳纳米管硫化胶的储能模量(G')-应变(ε)的关系曲线如图3所示。

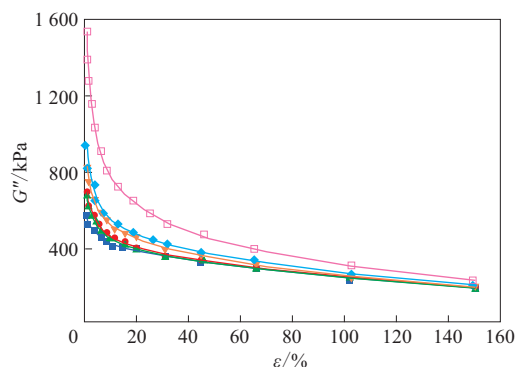
从图3可以看出,随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的 G' 逐渐增大,说明改性碳纳米管用量增大后,硫化胶的粘度增加,形成的填料-填料网状结构增加,Payne效应增强。随着应变的增大, G' 迅速降低,形成的填料-填料网状结构被破坏。

不同用量改性碳纳米管硫化胶的损耗模量(G'')- ε 的关系曲线如图4所示。



配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]; ◆—5[#]; □—6[#]。

图3 不同用量改性碳纳米管硫化胶的 G' - ε 曲线



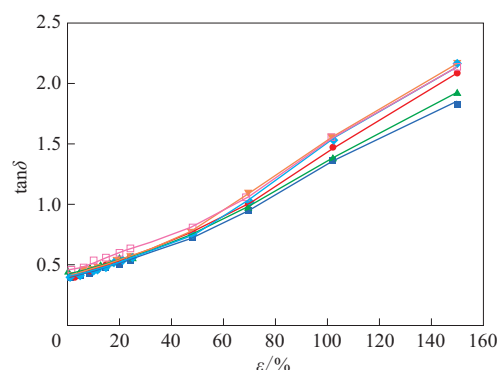
注同图3。

图4 不同用量改性碳纳米管硫化胶的 G'' - ε 曲线

从图4可以看出,随着应变的增大, G'' 呈现出非线性的减小趋势,这说明填料-填料网络的破坏强于填料-填料网络的重建,随着改性碳纳米管用量的增大, G'' 减小的速率逐渐降低,但减小的程度加大,这可能是由于胶料的填料网络化程度的加大能量损耗增大。

不同用量改性碳纳米管硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)- ε 的关系曲线如图5所示。

从图5可以看出:当应变较小时, $\tan\delta$ 基本保持不变,改性碳纳米管用量增大后, $\tan\delta$ 有增大的趋势;当应变较大时, $\tan\delta$ 出现了明显的大幅度的增加,改性碳纳米管用量增大后, $\tan\delta$ 也有增大的趋势。这些可能与填料-填料网状结构的破坏和橡胶分子链的链段间滑移引起的能量损耗有关^[7]。



注同图3。

图5 不同用量改性碳纳米管硫化胶的 $\tan\delta$ - ε 曲线

3 结论

(1)随着改性碳纳米管用量的增大,胶料的交联密度先增大后减小,门尼粘度增大,Payne效应增强,加工性能变差。

(2)随着改性碳纳米管用量的增大,常温下硫化胶的拉伸强度先增大后减小,最大能达到22.2 MPa,撕裂强度呈增大趋势。

(3)随着改性碳纳米管的用量的增大,胶料的粘合性能先提高后下降,在改性碳纳米管为6份时粘合力最大,镀铜钢丝抽出力为725 N。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [2] 赵阳,张立群,卢咏来. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2000,47(8):497-502.
- [3] Iijima S. Helical Micro Tubules of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991,354:56-58.
- [4] Lau K T, David H. The Revolutionary Creation of New Advanced Materials-carbon Nanotube Composite [J]. Composites B,2002,33:263-277.
- [5] 周洪福. 碳纳米管表面有机高分子改性及其纳米复合材料的制备与表征[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [6] Adeli M, Mirab N, Alavidjeh M S, et al. Carbon Nanotubes Graft-polyglycerol. Biocompatible Hybrid Materials for Nano-medicine[J]. Polymer,2009,50(15):3528-3536.
- [7] 王彦,段友顺,于洋,等. 炭黑和碳纳米管对丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(9):545-547.

收稿日期:2016-12-25

Effect of Modified Carbon Nanotubes on Properties of EPDM

QIN Ying, ZHAO Huaqiang, MA Ju, DONG Yue, XIN Zhenxiang

(Key Lab of Rubber-plastics Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of modified carbon nanotubes on the cure characteristics, physical properties and adhesion properties of EPDM were investigated. The results showed that, with the increase of the amount of modified carbon nanotubes, the cross-link density of the compound was increased first and then decreased, while Mooney viscosity was increased, Payne effect was enhanced and the processability became worse. The tensile strength of vulcanizate was increased first and then decreased at room temperature, and tearing strength was tended to increase. The adhesion properties of the compound were improved first and then declined. The maximum adhesion was obtained when the amount of modified carbon nanotubes was 6 phr.

Key words: EPDM; modified carbon nanotube; adhesion property