石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的试验

贡健[1,2],蔡少雄[2],刘锦春[1*]

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院,青岛　266042;2. 江阴海达橡塑股份有限公司,江阴　214424)

摘要:对石墨烯/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的硫化特性和物理性能进行试验,该复合材料是由质量分数为0.1的石墨烯/天然橡胶预分散母料与EPDM共混而成。结果表明,在石墨烯用量低的情况下,石墨烯/EPDM硫化胶的硬度、300%定伸应力、拉伸强度和屈挠龟裂寿命提高;石墨烯用量为1质量份时,石墨烯/EPDM硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和屈挠龟裂寿命达到最大值;随着石墨烯用量的增大,门尼粘度提高,t_{s2}变短,t_{90}变长,撕裂强度下降,压缩永久变形、玻璃化转变温度和损耗因子变化不明显。

关键词:石墨烯;三元乙丙橡胶;复合材料;预分散母料

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38^{+}3　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1000-890X(2018)00-0000-04

石墨烯是从石墨材料中剥离出来的由单层碳原子构成的六边型结构的二维晶体,是目前自然界最薄、强度最高、韧性最好、质量最轻,同时导电和导热性最佳的一种新型纳米材料。自从2004年发现并报道石墨烯以来,就引起学术界和工业界的高度关注。尤其是两位英国科学家由于在石墨烯材料方面的卓越研究而获得2010年诺贝尔物理学奖,在全球掀起石墨烯的研究热潮,涌现大量的研究论文和专利。

近几年,国内外在石墨烯/橡胶复合材料方面进行了大量的基础研究工作,诸如石墨烯/天然橡胶[1-2]、石墨烯/天然橡胶/丁苯橡胶[3]、石墨烯/顺丁橡胶[4]、石墨烯/丁腈橡胶[5]、石墨烯/丁基橡胶[6]、石墨烯/羧基丁基橡胶[7]、石墨烯/聚氨酯/乙烯醋酸共聚体[8]等以及石墨烯应用技术进展[9]等综述。但石墨烯/橡胶复合材料在橡胶制品的应用方面相对滞后,目前国内业界焦点着眼于轮胎方面的应用,虽然有进行过少量试验工作[10],但尚未见石墨烯橡胶轮胎工业化生产的报道。意大利维多利亚(Victoria)公司已生产石墨烯橡胶山地车轮胎[11],美国福尔贝克(Vorbeck)公司生产Vor-flex品牌石墨烯/橡胶母料,可供用天然橡胶及合成橡胶与石墨烯的复合材料生产轮胎、燃油系统、隔膜和油井橡胶制品等[12]。

针对石墨烯在聚合物基体中难以分散、聚合物石墨烯复合材料难以规模化制备等技术难题,四川大学提出了超声剥离、胶乳混合及原位还原新方法专利技术[13],制备了含均匀分散石墨烯和石墨烯隔离网络的橡胶纳米复合材料,开发了石墨烯用于橡胶复合材料的应用潜力。该项技术由四川大学与成都创威新材料公司合作,于2015年11月工业化[14],可生产三种预分散石墨烯/橡胶母料(石墨烯/天然橡胶、石墨烯/丁腈橡胶和石墨烯/丁苯橡胶)。

本研究将预分散的石墨烯添加到三元乙丙橡胶(EPDM)中,对不同比例石墨烯/EPDM复合材料硫化特性及物理性能进行测试,旨在为石墨烯在非轮胎EPDM制品中的应用提供一些借鉴。

1　实验

1.1　主要原材料

EPDM,牌号Keltan 5470C,ARLANXEO(原朗盛)公司中国常州工厂产品;石墨烯/天然橡胶预分散母料,石墨烯的质量分数为0.1,成都创威新材料有限公司产品;炭黑N330,卡博特化工有限公司产品;石蜡油,牌号KP6030,中国石油克拉玛依石化公司产品。

1.2　试验配方

EPDM　100,石墨烯/天然橡胶预分散母料

作者简介:高新文(1973—),男,江苏江阴人,江阴海达橡塑股份有限公司高级工程师,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶配方和工艺开发工作。

*通信联系人

变量，氧化锌 5，硬脂酸 1，炭黑N330 90，石蜡油 70，硫黄 1.5，促进剂TMTD 0.3，促进剂M 1，促进剂ZDBC 0.4。

1.3 主要设备和仪器

XK—160A型开炼机，上海市拓林轻化机械厂产品；GT-7080-S2型橡胶门尼粘度试验机、M-2000型无转子硫化仪和GT-TCS-2000型电子拉力试验机高铁检测仪器有限公司产品；XLB-D/Q型平板硫化机，湖州宏川橡胶机械厂产品；LX-A型邵尔A型橡胶硬度计，上海六菱仪器厂产品；MZ-4003型橡胶疲劳龟裂试验机，江苏明珠试验机械有限公司产品；MH-74型橡胶磨耗试验机，江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

石墨烯/EPDM复合材料的试样是由石墨烯/天然橡胶预分散母料与EPDM及其他配合剂通过机械共混和模压硫化制备。

采用开炼机塑炼EPDM和石墨烯/天然橡胶母料并混炼胶料，辊温保持40～50 ℃。先将EPDM和石墨烯/天然橡胶母料各自在开炼机上薄通5次，辊距1 mm，然后把塑炼过的EPDM包辊，加入塑炼过的石墨烯/天然橡胶，加完后薄通5次，再交替打三角包3次后包辊，辊距放大至2～3 mm，后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料，混炼均匀后加入炭黑和石蜡油，再次混炼均匀后加入硫黄、促进剂TMTD、ZDBC和M。等小料全部混入后，调小辊距至1 mm，交替打三角包3次，调宽辊距至3～4 mm出片，制得混炼胶。混炼胶停放12 h后，用开炼机返炼出片，出片厚度2.1～2.2 mm。使用平板硫化机硫化制样，硫化条件：试片160 ℃×t_{90}×15 MPa；压缩永久变形试样：160 ℃×(t_{90}+5 min)×15 MPa，采用B型试样。

1.5 性能测试

混炼胶门尼粘度按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分：门尼粘度的测定》进行测试；硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试，测试条件160 ℃×10 min；硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分：邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试；拉伸性能按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；撕裂性能按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤型、直角型和新月型试样)》进行测试；屈挠龟裂按GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测试；压缩永久变形按GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试；磨耗性能按GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

石墨烯/EPDM混炼胶的硫化特性结果如表1所示。

从表1可以看出，石墨烯用量小时，复合材料门尼粘度变化不明显，用量大时，门尼粘度随石墨烯的用量增大而增大，这说明随着石墨烯用量的增大会影响混炼胶的加工性能。

从表1还可以看出，随着石墨烯用量增大，胶料的t_{s2}稍有缩短，t_{90}增大、V_c减小，说明硫化速度减小。但是交联程度随石墨烯用量的增大而增大。即使石墨烯用量很少，例如1质量份也显示出上述

表1 石墨烯/EPDM混炼胶的硫化特性

项 目	石墨烯用量[1]/份							
	0	0.5	1	1.5	2	5	10	15
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	58	61	63	65	69	76	84	92
F_L/(dN·m)	8.3	8.4	8.1	10.1	11.4	15.0	20.5	25.1
F_{max}/(dN·m)	32.7	34.6	34.8	40.0	43.0	50.5	62.5	71.0
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	24.4	26.2	26.7	29.9	31.6	35.5	42.0	45.5
t_{s2}/s	1.8	1.8	1.7	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5
t_{90}/s	4.1	4.5	4.8	4.8	5.1	5.1	5.3	5.3
硫化速度指数V_c[2]/min^{-1}	43.5	37.0	32.3	31.3	28.6	28.6	26.3	26.3

注：1)“石墨烯用量”均按预分散石墨烯/天然橡胶用量折算过；2)V_c=100/($t_{90}-t_{s2}$)。

对硫化特性的影响。

2.2　物理性能

石墨烯/EPDM硫化胶的物理性能结果如表2所示。

从表2可以看出，随着石墨烯的用量的增大，硫化胶的邵尔A型硬度明显上升。在本试验范围内，添加1质量份的石墨烯可使硫化胶的硬度约上升4度，增硬效果明显大于硬质炭黑（例如硬度增加3～4度需要添加炭黑N330约10～15质量份[15]），这将有利于高硬度EPDM制品的配方设计和生产。

表2　石墨烯/EPDM硫化胶的物理性能

项　目	石墨烯用量[1)]/份							
	0	0.5	1	1.5	2	5	10	15
邵尔A型硬度/度	58	61	63	65	69	76	84	92
300%定伸应力/MPa	5.3	7.1	8.0	10.1	11.3	13.5	15.0	16.8
拉伸强度/MPa	16.1	19.2	20.2	20.2	19.2	19	18.5	18.3
撕裂强度/(kN·m^{-1})								
裤型	15	8	5	4	8	8	8	7
圆弧形	30	24	25	22	23	23	25	23
压缩永久变形/%								
70 ℃×22 h	15.8	18.0	18.0	17.5	19.0	18.5	18	18.3
23 ℃×70 h	13.5	13.1	12.8	13.2	13.0	13.5	14.0	13.7
屈挠寿命/次	30 000	42 000	50 000	35 000	30 000	30 000	28 000	29 000

注：1）“石墨烯用量”均按预分散石墨烯/天然橡胶用量折算过。

随着石墨烯用量的增大，硫化胶的拉伸强度呈上升的趋势，在石墨烯用量在1～1.5质量份时达到最大值，后呈缓慢下降的趋势。硫化胶的300%定伸应力逐步提高，这和硫化胶硬度的变化趋势相一致。添加1质量份的石墨烯/EPDM的拉伸强度和300%定伸应力分别是空白试样的125%和150%。在如此低用量下，拉伸性能的提高可能是得益于预分散母料采用了相容剂进行了表面改性，使石墨烯与橡胶基体相容性增大，增强了石墨烯与橡胶的相互作用以及分散水平。

随着石墨烯用量的增大，硫化胶的裤型撕裂强度和圆弧型裂撕强度下降，在石墨烯用量在1～1.5质量份时达到最低值，然后逐渐平稳。这可能是石墨烯的六边型结构和橡胶分子链的结合没有炭黑球型结构和橡胶分子链的结合完美，边界缺陷产生应力集中，从而在外力作用下导致缺陷产生裂纹直到橡胶破坏。

70 ℃×22 h的压缩永久变形稍有增大，而23 ℃×70 h的压缩永久变形略有下降。总体而言，石墨烯的加入对EPDM压缩永久变形的影响不明显。这主要是EPDM的压缩永久变形性能主要和EPDM的相对分子质量、第三单体种类、乙烯含量、硫化体系等关系较大[16]。

石墨烯用量在0.5～1质量份下，对硫化胶的耐屈挠龟裂性能有明显的提升，在1质量份时达到最大值，但继续增大石墨烯的用量则不会继续提高耐屈挠龟裂性能，反而有下降的趋势。

2.3　动态力学性能

石墨烯用量分别为0，5，10，20质量份时，石墨烯/EPDM硫化胶的玻璃化转变温度分别为－53.4，－52.4，－52.8，－53.2 ℃，影响不明显。

不同温度下石墨烯用量对石墨烯/EPDM硫化胶损耗因子（tanδ）的影响如图1所示。

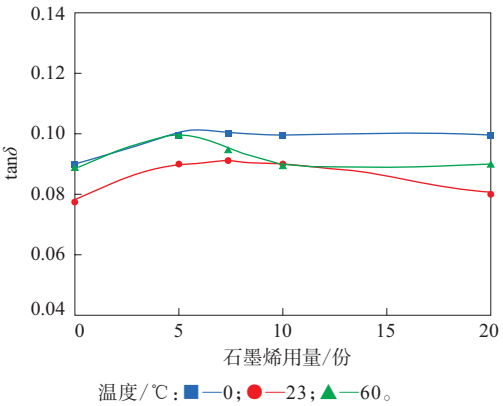

图1　不同温度下石墨烯用量对石墨烯/EPDM硫化胶tanδ的影响

从图1可以看出，石墨烯用量在0～20质量份下，不同温度下石墨烯的用量对硫化胶tanδ的影响不明显。

3 结论

(1)随着石墨烯用量的增大,混炼胶的门尼粘度提高,t_{s2}变短,t_{90}变长,混炼胶的加工性能变差。

(2)加入石墨烯后,硫化胶的硬度明显上升;随着石墨烯用量的增大,300%定伸应力和拉伸强度呈上升的趋势,在石墨烯用量在1～1.5质量份时达到最大值,后呈缓慢下降的趋势;硫化胶的裤型撕裂强度和圆弧型裂撕强度下降,在石墨烯用量在1～1.5质量份时达到最低值,然后逐渐平稳;石墨烯的加入对硫化胶的压缩永久变形性能影响不大,但能有效提高硫化胶的耐屈挠龟裂性能,在石墨烯用量在1质量份时,屈挠龟裂寿命最大。

(3)石墨烯用量在0～20质量份下,其对硫化胶的玻璃化转变温度和tanδ影响不明显。

致谢:本文蒙北京橡胶工业研究设计院谢忠麟教授级高级工程师审阅和指导,深表谢忱!

参考文献:

[1] Wang Xing,Jinrong Wu,Guangsu Huang,et al. Enhanced Mechanical Properties of Graphene/natural Rubber Nanocomposites at Low Content[J]. Polymer International,2014,9(13):1674-1681.

[2] Li Fayong, Yan Ning, Zhang Yanhu, et al. Probing the Reinforcing Mechannism of Graphene Oxide in Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Sience,2013,129(4):2342-2351.

[3] 李超群,李映虎,廖双泉,等. 乳液法制备天然橡胶/丁苯橡胶、石墨烯纳米复合材料及性能研究[J]. 广东化工,2013,40(18):18-19.

[4] 王庆念,刘寅,唐军辉,等. 石墨烯充填顺丁橡胶导电复合材料的研究[J]. 橡胶工业,2012,59(11):650-654.

[5] Singh V K, Shukla A, Patra M K, et al. Microwave Absorbing Properties of A Thermally Reduced Graphene Oxide/nitrile Butadiene Rubber Composite[J]. Carbon,2012,50(6):2202-2208.

[6] Huiqin Lian, Shuxin Li, Kelong Liu, et al. Study on Modified Graphene/butyl Rubber Nanocomposites-Part I: Preparation and Characterization Polymer Engineering and Science,2011,51(11):2254-2260.

[7] 赵笛,滕谋勇,李玉超,等. 共凝聚法制备羧基丁腈橡胶/石墨烯纳米复合材料的研究[J]. 橡胶工业,2016,63(11):661-665.

[8] 翟松涛,王渴,赵凡,等. 原位自由基聚合法氧化石墨烯接枝聚氨酯的制备及其对EVA的改性研究[J]. 橡胶工业,2017,64(6):330-334.

[9] 陆铭,王婷,王永伟,等. 石墨烯复合材料轮胎应用技术进展[J]. 轮胎工业,2017,37(9):515-52.

[10] 殷小波,曹德明. 石墨烯对载重轮胎胎面胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2014,37(4):312-314.

[11] 佚名. 意大利制造商推出全新石墨烯复合橡胶轮胎[J]. 中国自行车,2016, (5):32.

[12] Verbeck. Vor-x® Graphene is Enabling the Development of Game-changing Engineered Elastomers[EB/OL]. http://vorbeck.com/pages/products-composites-engineered elastomers.

[13] 夏和生,战艳虎,费国霞,等. 聚合物/石墨烯复合材料的原位还原制备方法[P]. 中国:CN101864098B,2012-01-04.

[14] 成都创威新材料有限公司参加德国汉诺威轮胎技术展[EB/OL]. http://www.cdcwxcl.com/New/gsdt/2016-03-08/27.html,2016-02-18.

[15] 程宝家. DSM Keltan EPDM技术讲座[A]. DSM弹性体应用技术研讨会,无锡:2004-03-16

[16] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 167-169

收稿日期:2016-08-25

Test of Graphene/EPDM Composites

GONG Jian[1,2], *CAI Shaoxiong*[2], *LIU Jinchun*[1]

(1. Qindao University of Science and Techonogy,Qingdao 266042,China;2. Jiangyin Haida Rubber And Plastic Co.,Ltd,Jiangyin 214424,China)

Abstract:The cure charactristics and physical properties of graphene/EPDM composites were tested,the composites were prepared by blending graphene/NR predispersing masterbatch (mass fraction of graphene was 0.1) with EPDM. The results showed that the hardress, modulus at 300%, tensile strength and flex cracking life of graphene/EPDM vulcanized rubber were incerased with the low amount of graphene. When the amount of graphene was 1 phr,the modulus at 300%,tensile strength and flex cracking life of graphene/EPDM vulcanized rubber were reached the maximum value. With the increase of the amount of graphene, the Mooney viscosity was increased,the t_{s2} was shortened,the t_{90} was longer, the tear strength was decreased, and the compression set,T_g and tanδ were changed insignificantly.

Key words:graphene;EPDM;composite;predispersing masterbatch