

聚四氟乙烯改性三元乙丙橡胶的性能

杨永清, 王 锋, 王连彪

(宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 采用混炼后硫化的方法制备聚四氟乙烯(PTFE)及纳米二氧化硅(SiO_2)改性的三元乙丙橡胶(EPDM)。扫描电镜、红外光谱等表明 PTFE 与 EPDM 具有较好的相容性; 差示扫描量热法 DSC 测试表明, 复合物具有唯一的玻璃化转变温度; 当 PTFE 加入量为 5 份时, PTFE 与 EPDM 具有较好的相容性, 此时 EPDM-PTFE 的力学性能能达到最高, 其抗拉强度、断裂伸长率、硬度和撕裂强度分别为 22.42 MPa、588.91%、82.0° 和 49.60 kN/m; 热重分析和老化实验表明, 经 PTFE 改性后, 其耐老化性和耐热性能均有提高; 添加 5 份纳米 SiO_2 后, EPDM 的力学性能也得到显著提高。

关键词: 三元乙丙橡胶; 聚四氟乙烯; 力学性能; 纳米二氧化硅; 耐热性

中图分类号: TU535

文献标志码: A

Properties of ethylene propylene rubber modified by PTEE

YANG Yongqing, WANG Feng, WANG Lianbiao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 710021, China)

Abstract: EPDM modified by PTFE and nanometers SiO_2 were prepared by vulcanization after mixing. The morphology tests such as scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry show that PTFE and EPDM have good compatibility when PTFE content is 5 phr, the tensile strength, the elongation at break, the hardness and the tear strength of the composites are 22.42 MPa, 588.91%, 82.0° and 49.60 kN/m, respectively. Thermogravimetric analysis and the aging experiments show that the aging resistance and heat resistance of PTFE modified composites are improved. After adding 5 phr nanometers of SiO_2 , the mechanical properties of EPDM are also greatly improved.

Keywords: ethylene propylene rubber; polytetrafluoroethylene; mechanical property; nanometers SiO_2 ; thermal properties

三元乙丙橡胶(EPDM)以其优异的耐热性、耐候性、耐臭氧性、耐化学性和绝缘性而得到广泛应用^[1-2], 尤其在需要耐高温、高力学性能使用的场合, 如做密封垫、耐高温膜片等^[3-5]。如何在现有配方的基础上提高其综合力学性能和耐热性, 是扩大其应用的一个重大问题。目前 EPDM 改性的方法很多, 如添加特种纤维^[6]、塑料^[7]、橡胶^[8]、纳米材料^[9-10]、陶瓷^[11]等。聚四氟乙烯(PTFE)被称为

“塑料王”, 具有自润滑、不燃烧、耐高温、耐大气老化等特性^[12-13]。采用 PTFE 对 EPDM 进行共混改性, 有望提高 EPDM 的综合性能, 达到工业应用的目的。本文中考察了 PTFE 和 EPDM 的相容性, 在此基础上, 研究添加不同量的 PTFE 后, EPDM 的力学性能、热性能和抗老化性能, 得到 PTFE 改性 EPDM 的最佳用量, 并进一步研究纳米 SiO_2 改性 EPDM 的综合性能, 为进一步扩大 EPDM 的应用

收稿日期: 2019-04-04 修回日期: 2019-05-19。

基金项目: 宁夏高等学校研究基金项目 编号: NGY2017040; 宁夏大学大学生创新创业基金项目 编号: Q2018107490082。

第一作者简介: 杨永清(1978—)女, 博士, 副教授, 研究方向为功能性复合材料。E-mail: yqyang@nxu.edu.cn。

提供参考。

1 实验

1.1 原料

三元乙丙橡胶 (EPDM), 工业级, 日本 JSR 株式会社; 炭黑 (BC), N330, 工业级, 粒径为 30 nm, 高耐磨, 江西黑猫炭黑股份有限公司; 双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物 (Si-69), 工业级, 南京优普化工公司; 过氧化二异丙苯 (DCP)、三烯丙基异三聚氰酸酯 (TAIC)、氧化锌 (ZnO)、硬脂酸 (SA), 纳米二氧化硅 (SiO_2), 分析纯, 粒径为 30 nm, 橡胶专用, 国药集团有限公司; (4010NA) N-异丙基-N-苯基对苯二胺, 江苏省海安石油工厂; 聚四氟乙烯 (PTFE), 工业级, 日本大金工业株式会社。

1.2 基本配方

EPDM 100 份; BC 60 份; ZnO 5 份; SA 1 份; 耐高温石蜡油 5 份; 4010NA 1 份; DCP 3 份; TAIC 3 份; PTFE 变量(0、2.5、5、7.5、10、12.5、15 份); 纳米 SiO_2 : 变量(0、5、10、15、20、25、30 份)。

1.3 PTFE 及纳米 SiO_2 改性 EPDM 的制备

将 EPDM 在开炼机塑炼后, 加入 PTFE, 继续塑炼均匀后, 少量多次加入 BC 的一半, 然后将小料 (SA、ZnO、4010NA、石蜡油) 依次加入, 至混炼均匀, 继续加剩余的 BC 至均匀, 放置 16 ~ 24 h, 最后加入 DCP 和 TAIC, 混炼均匀、薄通后出片。

采用平板硫化机在 170 °C 下硫化混炼胶, 硫化时间为 10 min, 对硫化橡胶进行结构表征和性能测试。EPDM-PTFE 橡胶的制备如图 1 所示。

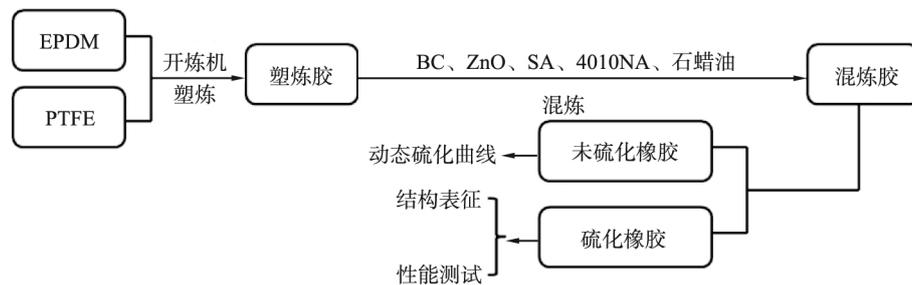


图1 PTFE 改性 EPDM 橡胶的制备

Fig. 1 Preparation of EPDM modified by PTFE

1.4 橡胶的老化试验

将改性后的 EPDM 放入烘箱, 在 150 °C 下, 老化 30 h 后取出, 测试其最大载荷、抗拉强度、断裂伸长率和硬度等性能。

1.5 实验方法

采用扫描电镜 (SEM; ZEISS EVO18, Carl Zeiss, 德国) 表征橡胶的表面形貌, 放大倍数为 500、5 000 倍; 依据 GB/T 528—1992, 采用微机控制电子万能材料机 (CTM 8050S, 协强仪器制造 (上海) 有限公司) 测试橡胶的力学性能, 拉伸速度为 500 mm/min; 依据 GB/T 531—1999, 采用邵氏硬度计测试橡胶的硬度; 热性能采用综合热分析仪 (TG-DSC; SETARAM SETSYS16, 法国塞塔拉姆公司), 在 N_2 氛围下, 以 10 °C/min 的升温速度, 在温度为 50 ~ 600 °C 的范围内进行测量。利用傅里叶变换红外光谱仪 (ATR; Spectrum Two, 美国 PerkinElmer 公司), 在 4 000 ~ 450 cm^{-1} 波数范围内, 对橡胶的分子结构进行表征。采用无转子硫化仪 (VR-3110, 上岛) 测试混炼胶的硫化特性。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

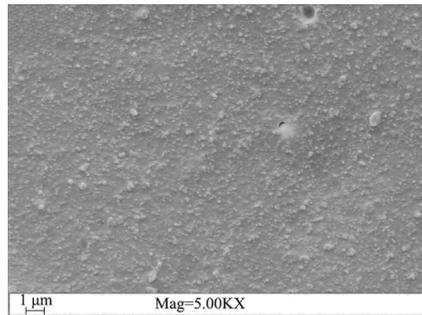
采用扫描电镜分析添加 PTFE 后, PTFE 改性 EPDM 的 SEM 图谱如图 2 所示。由图可知, 添加 PTFE 后, 试样断面平整, 界面结合紧密度、致密程度都差异不大, 橡胶基体未出现分层现象, 由此可知 PTFE 的添加, 并未对 EPDM 的结构产生明显影响, 说明 EPDM 和 PTFE 的相容性好, 两者易混炼均匀, 这一点, 从差示扫描量热法 DSC 曲线也可以得出。

2.2 红外光谱分析

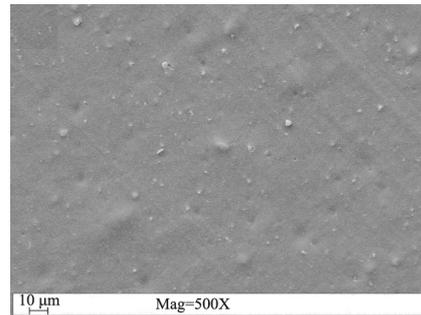
EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的红外吸收谱图如图 3 所示。从 EPDM 的红外吸收谱图可以看出, 2 914、2 845 cm^{-1} 处吸收峰较为尖锐, 分别为 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰; 在 1 372 cm^{-1} 处的吸收峰相对较弱, 是 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键的伸缩振动峰。从 PTFE 改性 EPDM 的红外谱图可知, 在 2 915、2 846、1 372、1 207、1 150 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰, 其中 2 915、2 846 cm^{-1} 处较

强的吸收峰,分别为 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰^[14]; $-\text{C}=\text{C}-$ 双键的吸收峰仍在 $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 处。在 $1\,207$ 、 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰

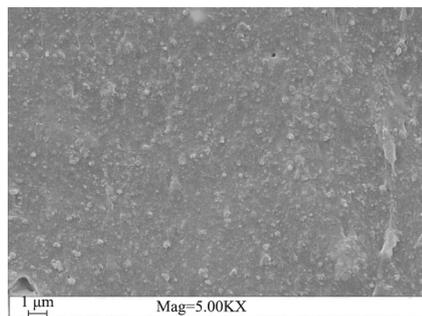
为 PTFE 中 $-\text{CF}_2-$ 基伸缩振动峰,因为 F 原子体积比 H 原子大, $-\text{CF}_2-$ 伸缩振动频率比 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动频率低很多。



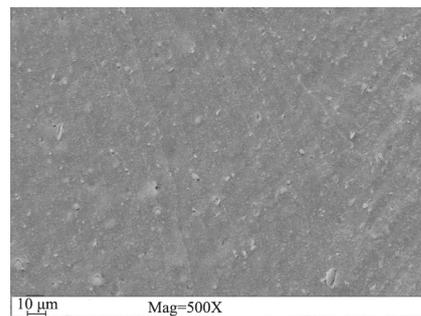
EPDM(放大 5 000 倍)



EPDM(放大 500 倍)



EPDM-PTFE(放大 5 000 倍)



EPDM-PTFE(放大 500 倍)

图 2 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of EPDM and EPDM modified by PTFE

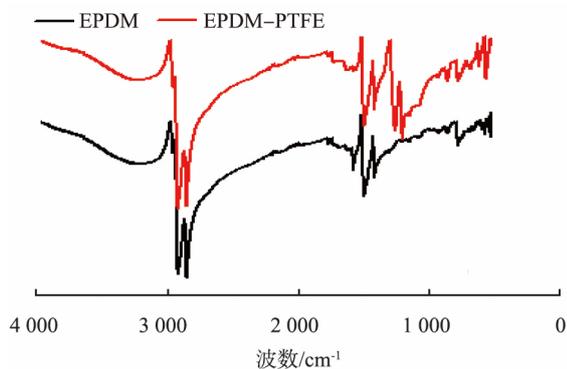


图 3 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的红外吸收光谱图

Fig. 3 FTIR of EPDM and EPDM modified by PTFE

2.3 热性能分析

采用热重分析测试 EPDM 及添加 5 份 PTFE 的 PTFE 改性 EPDM 的热性能。从图 4a 中 EPDM 的热失重(TG)曲线可以看出,当 $T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现了少量质量损失,主要是水和其他小分子物质的挥

发;在 $400\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现了一个明显的质量损失,失质量分数约为 60%,主要是 EPDM 主链降解所致,之后随着温度升高,曲线基本与温度轴平行,说明热裂解反应基本结束。图 4a 中 PTFE 改性 EPDM 的 TG 曲线,趋势与 EPDM 的相似,添加 5 份的 PTFE 后,PTFE 改性 EPDM 主碳链的降解温度($430\text{ }^{\circ}\text{C}$)高于未改性 EPDM 的($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)。从 PTFE 结构分析,其主链为线性长直链且饱和结构,具有耐臭氧、耐老化、耐候性、耐高温性能。因此,用 PTFE 改性后的 EPDM 具有更好的热稳定性。

图 4b 为 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的 DSC 曲线。由图可以看出,EPDM 的玻璃化转变温度 T_g 在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这与文献相符合^[15]。在添加了 5 份 PTFE 之后,EPDM 的 T_g 温度没有产生变化,同时在曲线上也未看到其他明显的玻璃化转变温度点,这说明添加少量 PTFE 对基体的 T_g 无影响,同时也说明 PTFE 和 EPDM 具有较好的相容性,与 SEM 图像的结果相一致。

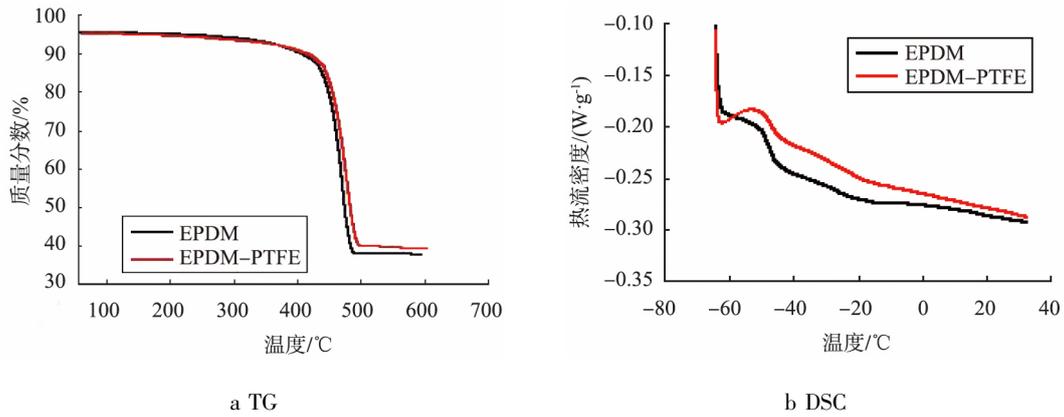


图4 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的 TG 和 DSC 曲线

Fig.4 TG and DSC of EPDM and EPDM modified by PTFE

2.4 力学性能测试

2.4.1 PTFE 添加量对 EPDM 力学性能的影响

采用万能电子拉力机,分别考察添加 2.5、5、7.5、10、12.5 份 PTFE 对 EPDM 最大载荷、抗拉强度、断裂伸长率和硬度的影响,结果如表 1 所示。从表可以看出,随着 PTFE 添加量的增大,EPDM 的抗拉强度和断裂伸率先呈现上升趋势,当 PTFE 用

量为 5 份时,抗拉强度和断裂伸长率达到最大值,分别为 22.42 MPa 和 588.91%。这是因为 EPDM 高度饱和,PTFE 主链为长直链饱和和线性结构,两者并用,并用胶的硫化性能得到提高,力学性能得到改善。随后,随着 PTFE 添加量的继续增大,抗拉强度和断裂伸长率略有下降,可能是由于 PTFE 添加量的增大,导致二者混溶性下降。

表 1 PTFE 添加量对 EPDM 力学性能的影响

Tab.1 Effect of PTFE contents on the properties of EPDM

序号	PTFE 添加量/份	最大荷重/N	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	硬度/(°)
1	0	238.42	14.67	447.64	66.2
2	2.5	383.80	20.89	439.49	75.9
3	5	344.44	22.42	588.91	82.0
4	7.5	375.50	20.66	448.75	83.2
5	10	389.95	19.90	473.27	84.8
6	12.5	431.36	21.03	537.48	85.3

随着 PTFE 添加量的增加,EPDM 的硬度呈增大趋势,这可能与 PTFE 结晶结构有关,结晶形成的物理节点增加了分子间作用力,使胶料刚性有所提升,当 PTFE 添加量为 12.5 份时,其邵氏硬度可达 85.27°。

2.4.2 PTFE 改性 EPDM 后的老化性能

对 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 做老化实验,结果如表 2 所示。由表可知,经老化后,EPDM 力学性能显著下降,抗拉强度由 14.67 MPa 下降到 7.44 MPa,断裂伸长率由 447.64% 下降到 269.52%,撕裂强度由 40.80 kN/m 下降到 31.73 kN/m;而采用 PTFE 改性 EPDM 后,相同条件下老化后的各种力学性能都高

于未改性的。说明 PTFE 对 EPDM 的抗老化性能有明显改善,这是因为 PTFE 为饱和结构,与 EPDM 并用后,提高其耐臭氧性、耐老化性。老化后,橡胶的硬度都得到了提高,说明 EPDM 属于老化硬化型橡胶。

2.4.3 纳米 SiO₂ 对 PTFE 改性 EPDM 性能的影响

在基本配方基础上通过添加 Si69 偶联处理的纳米 SiO₂ 改性 EPDM,结果如表 3 所示。由表可以看出,当纳米 SiO₂ 添加 5 份时,EPDM 的力学性能有很大的提升,其最大载荷为 396.73 N,抗拉强度为 20.21 MPa,断裂伸长率为 567.66%。

纳米 SiO₂ 是补强性填料,加入后对 EPDM 起一

定的补强作用,可使胶料的强度得到很大的提升。主要因为纳米 SiO_2 的补强性能不如 BC,所以其加入但当纳米 SiO_2 超过 5 份时,其改性效果反而下降, 入量不能过大。

表2 EPDM 与 PTFE 改性 EPDM 老化前后的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of EPDM and EPDM modified by PTFE before and after aged

序号	PTFE 添加量	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	硬度/($^\circ$)	是否老化
1	0	14.67	447.64	40.80	66.2	否
2	0	7.44	269.52	31.73	73.0	是
3	5	22.42	588.91	49.60	82.0	否
4	5	19.10	414.31	42.73	86.8	是

表3 纳米 SiO_2 添加量对 EPDM 力学性能的影响Tab.3 Effect of SiO_2 contents on the mechanical properties of EPDM

序号	SiO_2 添加量	最大荷重/N	抗拉强度/MPa	断裂伸长率%
1	0	238.42	14.67	447.64
2	5	396.73	20.21	567.66
3	10	370.44	20.31	512.94
4	15	361.01	17.83	492.34
5	20	329.83	16.25	431.43
6	25	372.33	18.76	485.51

基于上述结论,在 EPDM 基础配方上同时添加 5 份 PTFE 和 5 份纳米 SiO_2 对 EPDM 进行综合改性,如表 4 所示。

综合改性结果表明:改性后的 EPDM 抗拉强度

为 19.70 MPa,断裂伸长率为 537.94%。PTFE 和纳米 SiO_2 共同改性后,EPDM 的力学性能增加不大,改性物质添加量增多,导致基体胶含量下降,所以不如单独使用效果明显。

表4 各种补强剂加入后橡胶力学性能

Tab.4 Mechanical properties of EPDM added different additives

试样	PTFE 添加量	纳米 SiO_2 添加量	最大荷重/N	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
PTFE 改性 EPDM	5	0	344.44	22.42	447.64
SiO_2 改性 EPDM	0	5	396.73	20.21	567.66
PTFE- SiO_2 改性 EPDM	5	5	423.88	19.70	537.94

2.5 硫化性能

采用无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性,得到焦烧时间、硫化时间和硫化温度等参数,结果如表 5 所示。结果表明:最低转矩 M_L 增大,说明添加 PTFE 后,共混胶黏性增加; $M_H - M_L$ 减小,这说明

EPDM 与 PTFE 的共硫化性有差异;焦烧时间 t_{10} 减小,说明 PTFE 的加入未能改善其焦烧时间;硫化时间 t_{90} 变化不大,说明 PTFE 的加入对橡胶硫化速度没有显著影响。综上所述:PTFE 对 EPDM 的硫化性能没有显著影响。

表5 EPDM 和 PTFE 改性 EPDM 的硫化性能

Tab.5 Vulcanization properties of EPDM and EPDM modified by PTFE

胶料名称	$M_H/(N\cdot m)$	$M_L/(N\cdot m)$	$M_H - M_L$	t_{10}/min	t_{90}/min
EPDM	1.334	0.133	1.201	0.57	6.50.4
EPDM-PTFE	1.218	0.215	1.003	0.44.4	6.25.2

3 结论

采用 PTFE 和纳米 SiO₂ 改性 EPDM 结果表明: PTFE 加入量为 5 份时, PTFE 与 EPDM 具有较好的相容性; 此时, PTFE 改性 EPDM 的力学性能达到最高, 其抗拉强度、断裂伸长率、硬度和撕裂强度分别达到 22.42 MPa、588.91%、82.0°和 49.60 kN/m。加入 PTFE 后 EPDM 的热稳定性也有所提高, 老化后, 综合力学性能也优于未改性的。添加 5 份纳米 SiO₂ 后, EPDM 的力学性能得到提高, 其抗拉强度和断裂伸长率分别为 20.21 MPa 和 567.66%; 但同时采用 PTFE 和纳米 SiO₂ 改性时, EPDM 力学性能不如单独使用时高, 其抗拉强度和断裂伸长率分别为 19.70 MPa 和 537.94%。硫化性能测试表明: PTFE 对 EPDM 的硫化性能没有显著影响。

参考文献 (References):

- [1] RALLINI M, PURI I, TORRE L, et al. Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112(1): 71–80.
- [2] ZHAO Q L, LI X G, JIN G. Degradation evaluation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in artificial weathering environment by principal component analysis [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(1): 116–117.
- [3] PLACHY T, KRATINA O, SEDLACIK M. Porous magnetic materials based on EPDM rubber filled with carbonyl iron particles [J]. *Composite Structures*, 2018, 192(5): 126–130.
- [4] LI J, LIU K, GUO M F, et al. Ablation and erosion characteristics of EPDM composites under SRM operating conditions [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109(6): 392–401.
- [5] SAGAR M, NIBEDITA K, MANOHAR N, et al. A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber [J]. *Waste Management*, 2018, 74(4): 110–122.
- [6] NING N Y, MA Q, ZHANG Y Q, et al. Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 102(4): 1–8.
- [7] WANG F, HONG R Y, FENG W G, et al. Electrical and mechanical properties of ABS/EPDM composites filled with carbon black [J]. *Materials Letters*, 2014, 125(6): 48–50.
- [8] 宋雪. 烯炔复分解反应改性非极性橡胶的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [9] VALENTINI L, BOLOGNINI A, ALVINO A, et al. Lopez-Manchado. Pyroshock testing on graphene based EPDM nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 60(4): 479–484.
- [10] LI P Y, YIN L L, SONG G J, et al. High-performance EPDM/organoclay nanocomposites by melt extrusion [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 40(1): 38–44.
- [11] SU J, ZHANG J. Improvement of mechanical and dielectrical properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) /barium titanate (BaTiO₃) by layered mica and graphite flakes [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 112(7): 148–157.
- [12] HUANG L, PEI J X, JIANG H F, et al. Water desalination under one sun using graphene-based material modified PTFE membrane [J]. *Desalination*, 2018, 442(2): 1–7.
- [13] ZHENG X T, WEN X, WANG W, et al. Creep-ratcheting behavior of PTFE gaskets under various temperatures [J]. *Polymer Testing*, 2017, 60(7): 229–235.
- [14] 武晶, 韩文霞. 用红外光谱法鉴别聚合物 [J]. *橡胶参考资料*, 2005(1): 38–41.
- [15] 常冠军. 橡胶常用数据速查手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012, 35.