KH550改性纳米晶纤维素增强三元乙丙橡胶

汤　浩[1]　陈照峰[1]　邱宇航[1]　纪荣华[2]　胡　雅[3]

（1　南京航空航天大学材料科学与技术学院，南京　211106）

（2　太仓荣南密封件科技有限公司，太仓　216412）

（3　上海飞机设计研究院，上海　201210）

文　摘　纳米晶纤维素(NCC)由于其独特的性能被广泛应用于聚合物中,但表面羟基限制了其在疏水性聚合物中的应用。对此本文采用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)对NCC进行改性,以改善其与三元乙丙橡胶(EPDM)的相容性。傅里叶红外光谱仪(FTIR)、XRD测试结果表明:KH550可实现对NCC的改性,并能够保持原有晶体结构不被破坏,EPDM胶料的硫化和力学性能测试结果表明改性NCC的加入促进了胶料的硫化,在改性NCC添加量为6份时,EPDM硫化胶的综合力学性能最佳。

关键词　纳米晶纤维素,改性,三元乙丙橡胶,硫化性能,力学性能

中图分类号:TB333　　DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.04.009

Reinforcement of Ethylene Propylene Diene Monomer by Nanocrystalline Cellulose Modified KH550

TANG Hao[1]　CHEN Zhaofeng[1]　QIU Yuhang[1]　JI Ronghua[2]　HU Ya[3]

（1　College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing　211106）

（2　Taicang Rongnan Sealing Technology Co. Ltd., Taicang　216412）

（3　Shanghai Aircraft Design and Research Institute, Shanghai　201210）

Abstract　Nanocrystalline cellulose (NCC) had been widely used in polymers due to its unique properties, but the surface hydroxyl limitd its application in hydrophobic polymers. In this paper, NCC was modified by 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) to improve its compatibility with ethylene propylene diene monomer (EPDM). Fourier Transforminfrared spectroscopy (FTIR) and XRD test results show that NCC successfully modified by KH550 and keep the original crystal structure intact. The vulcanization and mechanical properties test results of EPDM compound show that the addition of modified NCC promotes the vulcanization and when the addition amount of modified NCC is 6phr, the comprehensive mechanical property of EPDM vulcanizate is the best.

Key words　NCC, Modificatiaon, EPDM, Vulcanization property, Mechanical properties

0　引言

三元乙丙橡胶(EPDM)综合性能优异,具有耐候性好、密度及烧蚀率低、热分解率高等优点,是固体火箭发动机良好的内绝热材料[1]。为了进一步提高EPDM的综合性能,需要在EPDM橡胶中添加各种填料,国内外学者在填料对EPDM橡胶性能的影响方面做了大量工作,白湘云[2]等研究了非石棉型有机短纤维和无机填料作为耐烧蚀填料对EPDM内绝热材料性能的影响,结果表明耐烧蚀填料的加入降低了拉断伸长率,非石棉型有机短纤维的加入提高了耐烧蚀能力。刘永兴[3]等对聚酰亚胺、芳纶和碳纤维三种纤维织物进行改性,并制备了纤维织物增强的EPDM复合材料,结果表明三种材料的拉伸强度均在30 MPa以上,耐烧蚀性能优异。李鹏等[4]研究发现改性浸胶处理芳纶短纤维并与EPDM复合,与未改性相比能显著提高复合材料的力学性能。KIM[5]等研究了纳米陶瓷颗粒对EPDM的改性作用,结果表明经改性后的EPDM橡胶,回弹性和耐久性显著提

收稿日期:2019-12-11

基金项目:江苏省科技成果转化专项(SBA2018030113);江苏高校优势学科建设工程资助项目

第一作者简介:汤浩,1994年出生,硕士研究生,主要从事高分子材料研究工作。E-mail:tanghao@nuaa.edu.cn

通信作者:陈照峰,1969年出生,教授,博士生导师,主要从事复合材料研究工作。E-mail:zhaofeng_chen@163.com

高。HAN 等[6]对比了炭黑增强和碳纳米管增强EPDM橡胶密封在内燃机冷却介质中的服役行为，结果表明碳纳米管能够显著提高EPDM的抗热降解能力、抗电化学腐蚀能力和力学性能。

目前国内外在填料对EPDM橡胶的影响方面取得了大量进展，特别是在纤维及其改性方面，但到目前为止还很少有人将纳米纤维素（NCC）作为纳米级的填料应用于EPDM中。NCC是一种从植物或微生物中提取的高度结晶的纳米生物材料，具有生物降解性、低密度、高模量、高强度等优点。NCC作为基体增强材料，具有很强的提高强度和模量的能力以及较高的承载能力[7]。但NCC属于亲水性极强的极性材料，与疏水性基体的相容性差，极易在基体中发生团聚，进而降低材料的力学性能。为了充分利用NCC作为增强体，提高其在EPDM的分散性和相容性，需要对亲水性NCC进行改性。本文采用KH550对NCC进行改性，并与EPDM进行复合，对NCC进行FIRI、XRD、接触角测试，最后测试胶料的硫化和力学性能。

1 实验

1.1 主要原料

NCC，桂林奇宏科技有限公司产品；EPDM，三井化工有限公司产品；KH550，南京创世化工助剂有限公司产品；石蜡油，中国石化产品；二苄基二硫代氨基甲酸锌（ZBEC-70）、2-巯基苯并噻唑（MBT）、二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）和硫磺购置宁波爱特米克橡胶化工有限公司；其他试剂市售。原料配方见表1。

表1 原料配方

Tab. 1 Raw material formula 份

EPDM	炭黑	石蜡油	氧化锌	硬脂酸	MBT	TMTD	ZBEC	硫磺	NCC
100	100	30	5	1.5	0.8	0.5	0.8	1.5	变量

1.2 试样制备

乙醇与去离子水以9∶1的体积比混合，在溶液中加入冰醋酸，将pH值调节到4.5左右。将硅烷偶联剂KH550（相对于NCC质量的6%）添加到溶液中。然后将混合物超声处理30 min得到水解液。将NCC加入水解液中，在75 ℃水浴中搅拌。改性4 h后将产物以1∶5的体积比加入丙酮中，得到KH550-NCC沉淀。KH550-NCC沉淀经丙酮三次再分散离心纯化。将KH550-NCC沉淀加入石蜡油中，然后在高速搅拌下以10 000 r/min均匀分散5 min，然后将所得的混有KH550-NCC的石蜡油置于40 ℃的真空烘箱中24 h。

将EPDM加入密炼机，塑炼3 min后加入炭黑、氧化锌、混有KH550-NCC的石蜡油和硬脂酸，然后在100 ℃排胶得到母炼胶。将母炼胶、硫磺和促进剂M-80、TMTD-80、ZBEC-70加入双辊开炼机中打三角包6次、薄通10次、均匀后下片混炼12 min，放置24 h消除内应力。裁剪适量的胶片，用无转子硫化仪测定胶片的正硫化时间，再在平板硫化机上硫化制样，硫化条件为160 ℃×10 MPa×T_{90}。

1.3 性能测试

用傅里叶变换红外光谱仪（Nicoletis 50）对改性前后NCC进行红外测试，扫描范围：4 000~500 cm^{-1}。用X-射线衍射仪（D8 Advance）对改性前后NCC进行分析。实验条件：铜靶，40 kV，40 mA，扫描步长2°/min，扫描范围：$2\theta=5°\sim40°$，用接触角测试仪（JY-82B）对改性前后NCC进行接触角测试。

按GB/T 16584—1996测试胶料硫化特性，测试温度为150 ℃，时间为6 min；按GB/T 528—009测试胶料定伸应力、拉伸强度和断裂伸长率；按GB/T529—2008测试胶料的撕裂强度；按GB/T531—2008测试胶料的邵氏硬度；按照GB/T 7759.1—2015测试压缩永久变形；用平衡溶胀法测定试样的交联密度[8]；用扫描电镜（S4800 Hitachi）观察胶料拉伸断面的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 改性纳米纤维素分析

未改性NCC和KH550-NCC的红外吸收光谱如图1所示。

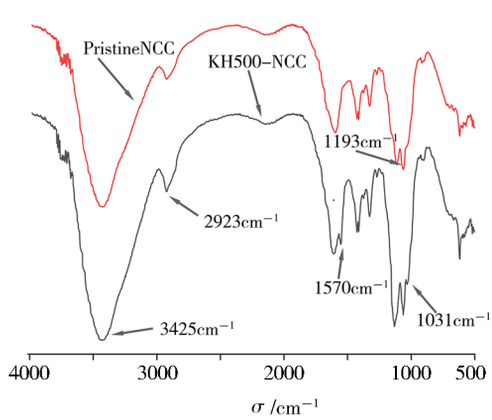


图1 未改性NCC和KH550-NCC的FTIR光谱

Fig. 1 FTIR spectra of pristine NCC and KH550-NCC

由图1知，NCC在3 425 cm^{-1}处的最大吸收峰与—OH基团的拉伸振动有关，硅烷偶联剂改性后NCC由于表面丰富的硅羟基以及结合水O—H的伸缩振动峰，吸收峰变宽且显示出羟基间的缔合。NCC在1 439 cm^{-1}附近出现CH_2的剪式振动，改性NCC在2 923 cm^{-1}处的峰强度与KH550链上—CH_2基团的C—H振动有关。在1 033 cm^{-1}处的峰值为Si—O—Si

基团的振动。在1 570 cm^{-1}处出现吸收峰为NH_2的特征峰。这些偶联剂处理后的特征峰的出现说明了KH550与NCC发生了偶联反应。

图2为未改性NCC和KH550-NCC的X射线衍射图谱，NCC在2θ为14.7°、16.2°、22.6°和34.6°附近有典型的衍射峰，这属于纤维素Ⅰ的($\bar{1}$10)、(110)、(200)和(004)的典型晶面[9]。改性前后NCC的X射线图谱没有明显的变化，这表明在改性过程中，改性反应绝大部分是在表面的无定形区域发生，没有破坏棒状NCC的晶体结构。这可能是由于NCC表面没有更多的非晶态结构可供去除，不足以对晶体结构造成影响。这就意味着棒状NCC完善的结晶结构及优异的力学性能得到了很好的保持。

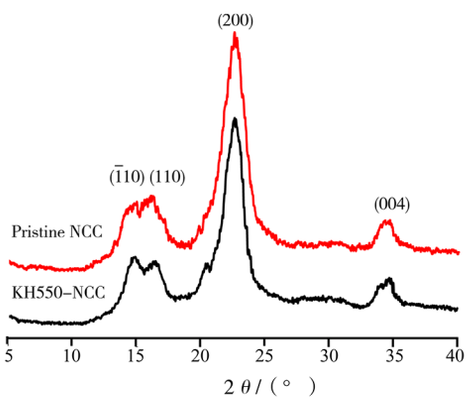
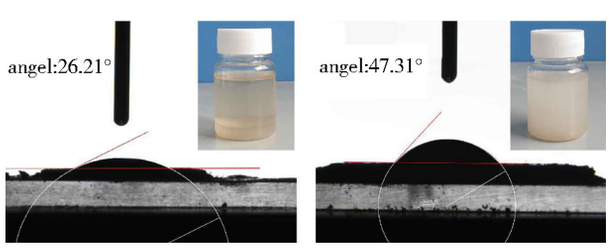


图2 未改性NCC和KH550-NCC的X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffractograms of pristine NCC and KH550-NCC

图3为未改性NCC与改性NCC的接触角及在甲苯中的分散情况，可以看到改性后的NCC的接触角由26.21°提高至了47.31°。



（a） 未改性NCC （b） 改性NCC

图3 未改性NCC与KH550-NCC的接触角及在甲苯中的分散情况

Fig. 3 Contact angle of pristine NCC and KH550-NCC and dispersion in toluene

未改性NCC由于表面羟基发生团聚而沉淀在了甲苯底部，而改性NCC在甲苯中能够稳定分散，这说明改性降低了NCC的表面极性，提高了疏水性，进而提高了NCC在EPDM基体中的分散性和相容性。

2.2 胶料硫化性能分析

表2为不同改性NCC添加量下的胶料硫化性能参数。由表2可知，改性NCC加入后，T_{s2}和T_{90}都减小了，这说明KH550-NCC的加入可以加快橡胶的硫化，提高硫化速率，这是因为KH-550为碱性偶联剂，可以通过吸附活性剂、促进剂和硫磺等从而活化，由此促使混炼胶进行硫化[10]。随着NCC用量的增大，最低扭矩M_L和最高扭矩M_H都有所提高。这是因为KH550-NCC与橡胶分子之间的强相互作用限制了橡胶分子链的运动。随着KH550-NCC添加量的增加，M_H-M_L有所增加，M_H-M_L反映了硫化胶的交联密度，NCC作为硫化胶中的物理交联点，使得硫化胶中交联密度增加。

表2 不同KH550-NCC添加量下的胶料硫化性能参数

Tab. 2 Vulcanization parameters of rubber with different amount of KH550-NCC

NCC/份数	T_{s2}/s	T_{90}/s	M_H/N·m	M_L/N·m	M_H-M_L/N·m
0	39	103	0.75	0.13	0.62
2	34	103	0.83	0.14	0.69
4	37	110	0.90	0.16	0.74
6	36	108	0.90	0.15	0.75
8	36	84	0.92	0.14	0.79
10	36	60	0.93	0.15	0.78

2.3 交联密度分析

不同KH550-NCC添加量下的硫化胶的交联密度如图4所示。

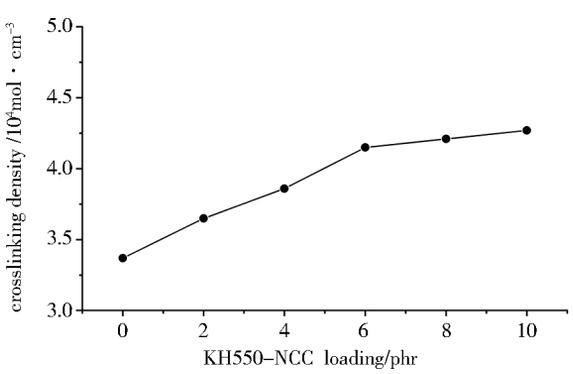


图4 不同KH550-NCC添加量下的胶料交联密度

Fig. 4 Crosslinking density of rubber with different amount of KH550-NCC

随着KH550-NCC的增加，交联密度依次增大，因为KH550-NCC与EPDM基体之间形成的界面层能够有效阻止溶剂的进入，从而表现为交联密度的增大，当溶剂进入到橡胶分子链中扩大分子链间隙时，KH550-NCC因为与EPDM之间获得较好的黏合，对橡胶形变产生很大的限制作用，此外KH550-NCC的均匀分布，使得交联网络的缺陷减少，提高了交联网络密度，使溶剂的溶胀作用降低。

2.4 硫化胶物理性能分析

不同KH550-NCC添加量下硫化胶的力学性能如图5所示。可以看出，KH550-NCC加入后，胶料的100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度均得到了提高，在应力作用于试样上时，低应力主要靠分子链自身的移动来缓解，但是由于KH550-NCC的存在，阻碍了分子链的运动，并且界面相作用越强，阻碍作用越强，需要有更大的应力来使橡胶试样发生形变。因此，加入KH550-NCC的试样的100%定伸应力得到了显著的提高。当试样发生形变无法通过自身链段运动来缓解时，应力就会传递到橡胶基体中的KH550-NCC中，而KH550-NCC由于自身的强度高，并且与橡胶之间通过硅烷偶联剂形成了较好的界面相，应力能够顺利的通过界面相传递到KH550-NCC基体上，提高拉伸强度，但当KH550-NCC添加量增加到8份时，拉伸强度反而降低了，这是因为KH550-NCC添加量过多时，易团聚，在拉伸时产生应力集中点，进而引发成为缺陷，使橡胶基体更容易受到破坏，反而降低了胶料的拉伸强度。

硫化胶的断裂伸长率下降，因为随着KH550-NCC的增加，KH550-NCC与橡胶基体的相互作用增加，限制了橡胶分子的运动，导致胶料的断裂伸长率减小。胶料的压缩永久变形随着KH550-NCC的加入而减小，因为KH550-NCC作为一种刚性填料具有很好的承载应力能力，此外由于交联密度提高，胶料内承受压缩力的交联网络结构增多，保持并恢复原有形状的能力增强，因此压缩永久变形减小。可以看出，随着KH550-NCC加入量的增加，胶料的硬度略有增加，因为KH550-NCC作为一种刚性填料加入到橡胶基体中，胶料的硬度自然得到提升，综上所述，在KH5550-NCC添加量为6份时综合力学性能最佳。

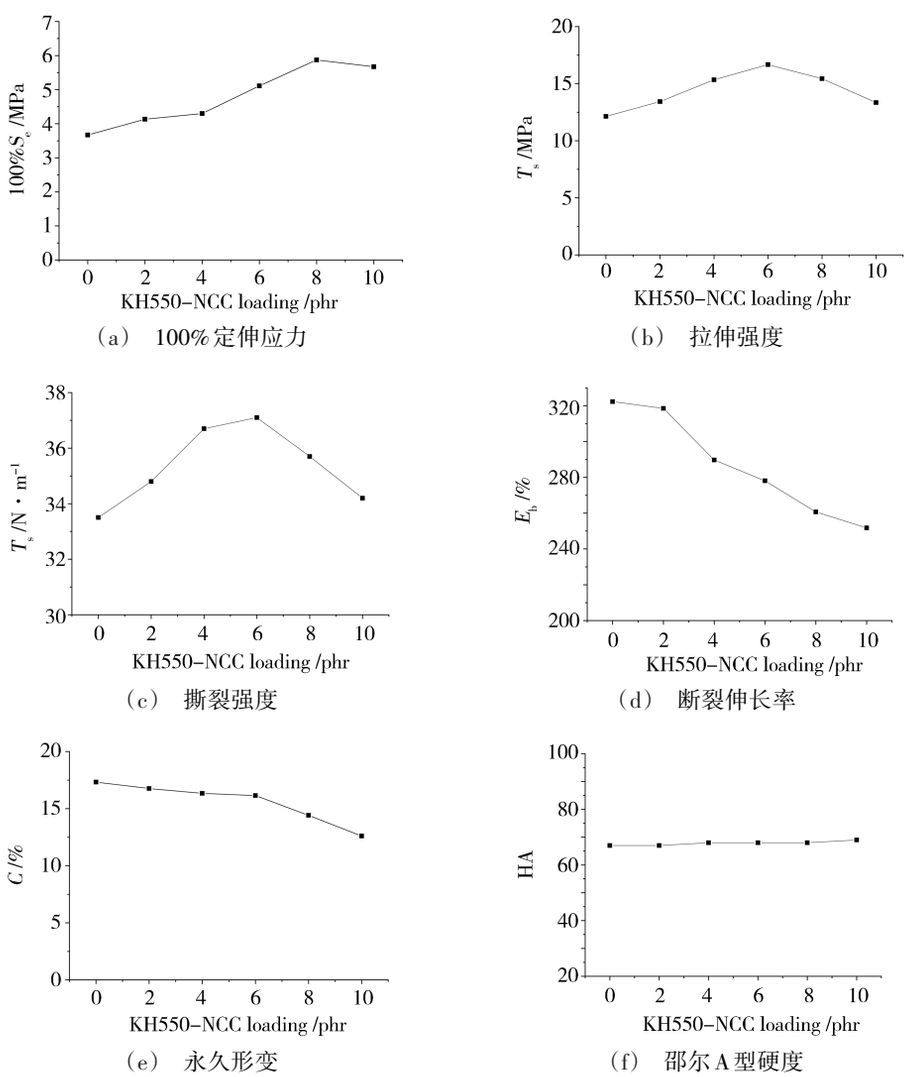
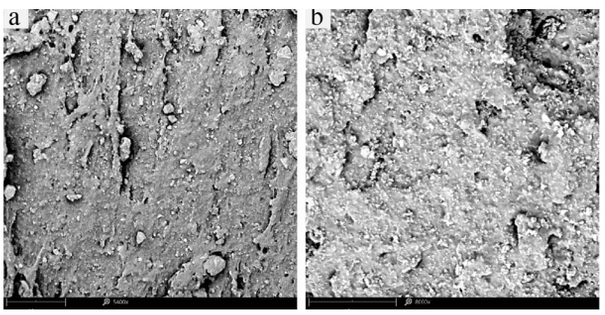


图5 不同KH550-NCC添加量下硫化胶的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of rubber compound with different amount of KH550-NCC

2.5 微观结构分析

图6为未添加NCC和添加KH550-NCC(6份)的胶料拉伸断面的SEM图片。由图6可以看出未添加NCC的胶料断面不平整,有拉伸过后胶料回缩的痕迹,而添加了KH550-NCC的胶料表面较为平滑,因为在拉伸过程中,KH550-NCC与橡胶之间的结合强度高,KH550-NCC阻碍了橡胶分子链的运动,从而在断裂时橡胶分子的应变减小,这也与随着KH550-NCC加入胶料的拉断伸长率下降一致。



(a) 未添加NCC (b) 添加6份KH550-NCC

图6 胶料拉伸断面SEM图片

Fig. 6 SEM images of tensile section of rubber

3 结论

(1)利用硅烷偶联剂KH550对NCC进行改性,提高其在EPDM中的分散性和相容性。FTIR结果表明硅烷偶联剂成功改性了NCC,XRD显示改性后的NCC的晶体结构得到了保持,接触角和分散性测试表明改性后的NCC疏水性得到了提高。

(2)将KH550-NCC作为填料加入到EPDM橡胶中,KH550-NCC的加入促进了胶料的硫化,提高了硫化速率。将KH550-NCC作为添加剂加入到EPDM中,提高了硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度,断裂伸长率和压缩永久变形有所降低,硬度略有提高,在KH550-NCC添加量为6份时,硫化胶的综合力学性能最佳。随着KH550-NCC的加入,硫化胶交联密度得到了提高。SEM图片显示未添加KH550-NCC的硫化胶断面不平整,有拉伸过后胶料回缩的痕迹,而添加了纳米纤维素的胶料表面较为平滑。

参考文献

[1] 汪建丽,王红丽,熊治荣,等. 三元乙丙橡胶绝热层在固体火箭发动机中的应用[J]. 宇航材料工艺,2009,39(2):12-14.

WANG Jianli, WANG Hongli, XIONG Zhirong, et al. EPDM rubber insulation applied in solid rocket motor [J]. Aerospace Material & Technology, 2009, 39(2): 12-14.

[2] 白湘云,王立峰,吴福迪. 耐烧蚀填料对三元乙丙橡胶内绝热材料性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2004,34(4):28-31.

BAI Xiangyun, WANG Lifeng, WU Fudi. Effects of ablative fillers on EPDM ablative insulation [J]. Aerospace Material & Technology, 2004, 34(4): 28-31.

[3] 刘永兴,赵元,张维海,等. 纤维织物增强三元乙丙橡胶绝热材料的制备及性能[J]. 宇航材料工艺,2019,49(5):48-52.

LIU Yongxing, ZHAO Yuan, ZHANG Weihai, et al. Fabrication and performances of fabrics reinforced ethylene-propylene-diene monomer insulations [J]. Aerospace Material & Technology, 2019, 49(5): 48-52.

[4] 李鹏,罗筑,钟金成,等. 芳纶短纤维的改性浸胶预处理对填充的三元乙丙橡胶材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(4):40-46.

LI Peng, LUO Zhu, ZHONG Jincheng, et al. Influence of impregnating latex pretreatment of short aramid fibers on properties of filled epdm rubber materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(4): 40-46.

[5] KIM J K, KIM I H. Characteristics of surface wettability and hydrophobicity and recovery ability of EPDM rubber and silicone rubber for polymer insulators [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(12): 2251-2257.

[6] HAN S W, CHOI N S, RYU S R, et al. Mechanical property behavior and aging mechanism of carbon-black-filled EPDM rubber reinforced by carbon nano-tubes subjected to electro-chemical and thermal degradation [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2017, 31(9): 4073-4078.

[7] NG H M, SIN L T, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers [J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 75: 176-200.

[8] 丁莹,王鹤,赵树高. 硫黄硫化体系对三元乙丙橡胶硫化特性及硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2014(4):299-303.

DING Ying, WANG He, ZHAO Shugao. Effect of sulfur curing systems on curing characteristics and properties of ethylene propylene diene monomer [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014(4): 299-303.

[9] FRENCH A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs [J]. Cellulose, 2014, 21(2): 885-896.

[10] XU S H, GU J, LUO Y F, et al. Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites [J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(1): 14-25.