

沉淀法制备 EPDM-g-MAH/CaCO₃ 复合材料 及其性能表征*

章 峻¹ 潘 毅¹ 丁庆军¹ 刘保磊¹ 胡柏星¹ 沈 健^{1,2**}

(¹ 南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 南京 210093) (² 南京师范大学化学与环境学院 南京 210097)

摘 要 提供了三元乙丙橡胶(EPDM)交联的一种方法.以二甲苯为溶剂,溶液法制备马来酸酐(MAH)接枝 EPDM,然后向溶液中加入适量碳酸钙(CaCO₃),与已接枝的马来酸酐(MAH)反应.待反应完全后,滴加丙酮作为沉淀剂,沉淀物真空干燥,制得 EPDM-g-MAH/CaCO₃ 弹性体复合材料.溶解、溶胀及拉伸性能测试结果表明,复合材料样品已形成有效的交联,且材料的抗张强度、断裂伸长率和模量均得到较大幅度的提高,当 CaCO₃ 含量达到体系总重的 20% 时,复合材料呈现最佳力学性能.上述实验结果是因为碱性的 CaCO₃ 的 Ca²⁺ 可以与接枝在 EPDM 上的 MAH 发生配合反应,进而成为 EPDM 的交联中心,形成有效交联,从而促进了 EPDM 机械性能的提高,ATR-FTIR 和 TGA 的测试结果被用于证实上述观点.

关键词 沉淀法, 接枝, CaCO₃, MAH, EPDM

EPDM 是上世纪 60 年代美国 Du Pont 公司最先研制并发展起来的一种低不饱和度合成橡胶.因其低不饱和度的特点,使其同时具有普通橡胶可以硫化和二元乙丙橡胶(EPM)耐热、耐候性能好等优点.一经问世,便倍受人们的关注^[1~8].

但是由于 EPDM 所含不饱和双键较少,也同时造成了硫化速度慢、交联困难等缺点.而且,由于 EPDM 属非结晶橡胶,拉伸强度很低,只有在加入适当的补强剂后才具有实用价值^[9,10].通常,EPDM 的补强剂包括碳黑、陶土、二氧化硅、碳酸钙、滑石等,碳酸钙是其中最为经济的填充补强剂.但是,由于 EPDM 本身存在自粘性和互粘性较差的缺陷,造成填充复合材料加工困难、界面相容性差等问题.上述缺陷严重影响了 EPDM 综合性能的提高,制约了 EPDM 的使用.

通常,改善 EPDM 界面相容性的方法有偶联剂表面处理和接枝法等^[11~16].溶液法接枝 MAH 是其中研究最为深入,应用最为广泛的方法之一.

本文以溶液法将 MAH 接枝在 EPDM 上,并在接枝反应完成后,加入一定量的 CaCO₃ 颗粒,与已接枝的 MAH 发生配合反应.待反应完全后,滴加丙酮作为沉淀剂,共沉淀法直接制备复合材料. CaCO₃ 在上述体系中同时起交联剂和补强剂的作用.

和传统的共混法相比,沉淀法制样无需硫化,可直接通过酸碱反应实现化学交联补强作用,使

复合材料的力学性能得到显著地提高.本文认为,上述实验结果是由于碱性的 CaCO₃ 中的 Ca²⁺ 可以与接枝于 EPDM 上的 MAH 发生配合反应,进而成为 EPDM 的交联中心,形成有效交联.同时,由于橡胶溶液的粘度远低于熔体粘度,在高速搅拌的作用下, CaCO₃ 颗粒分布更为均匀,和 MAH 反应也更为充分.因此, CaCO₃ 颗粒作为 EPDM 的交联中心和补强剂的作用更为明显,从而有效地促进了 EPDM 力学性能的提高.而 ATR-FTIR 的结果也进一步证实了上述观点.

1 实验部分

1.1 实验原料

CaCO₃ 2500 目,南京欧米亚公司提供; BPO CP,上海生利化工厂提供(经重结晶处理); MAH A R,上海三爱思试剂有限公司提供;二甲苯 A R,南京化学试剂一厂提供;丙酮 A R,上海化学试剂公司提供; EPDM,南京扬子石化公司工业用提供; SiO₂ 2500 目,江苏省粉体技术研究中心提供.

1.2 实验设备

OMEC 公司 LS-CWM(2)型激光粒度分析仪; Instron Corporation 的 IX 型 4200 万能力学测试仪; Nexus 公司的 870 型红外光谱仪; Perkin Elmer 公司的 Pyres 1 型 TGA.

1.3 实验步骤

1.3.1 CaCO₃ 粒径的测定 2500 目的 CaCO₃

主要性能和粒径分布的测试结果如下, D25: 0.56; D50: 1.32; D75: 2.57; D90: 4.20 (μm). 纯度 $\geq 98.0\%$.

1.3.2 EPDM 接枝 MAH 称取 8.0 g EPDM 和 1.4 g MAH 溶于 200 mL 二甲苯中, 升温至 100℃, 氮气保护. 另称取 0.1 g BPO 溶解于 40 mL 二甲苯中, 缓慢滴入 EPDM 和 MAH 的混合溶液中(3 h 滴完), 继续反应 1 h.

1.3.3 复合材料样品的制备 在 1.3.2 制备的样品中分别加入 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g CaCO₃ (各配方样品比例依次为 1~5 号), 于 60℃ 下继续反应 1 h, 待反应完成后, 缓慢滴加丙酮 120 mL(6 h 滴完). 室温下真空干燥, 即可.

1.3.4 重量法测定 EPDM 接枝 MAH 的接枝率 在用 1.3.2 同样方法制得的 EPDM-g-MAH 样品中, 加入 120 mL 丙酮, 60℃ 下强力搅拌, 待沉淀完全后, 过滤、室温下真空干燥. 用以下公式样品计算接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, W_0 是反应前样品的重量, W_1 为反应后的总重量.

1.3.5 拉伸性能的测试 将 1.3.3 制得的不同 CaCO₃ 含量的复合材料样品制成宽 10 mm, 厚约 1 mm, 跨度为 15 mm 的试条, 依照 GB1040 进行拉伸测试.

1.3.6 溶胀法对复合材料交联情况的测定 取单纯接枝样品、不同 CaCO₃ 含量的复合材料样品各 6 份, 每份约 0.2 g, 精确称重(测量精度为 ± 0.0001 g), 放入二甲苯中, 35℃ 下静置, 分别溶胀 1、3、6、12、24、48 h, 取出样品, 表面用吸水纸擦干、称重(测量精度为 ± 0.0001 g), 然后置于真空烘箱内 50℃ 干燥至恒重, 再次称重(测量精度为 ± 0.0001 g). 测试各试样不同时间的溶解及溶胀情况, 溶解率越小, 溶胀率越小则样品的交联度越高. 具体公式如下:

$$\text{溶胀率}(\%) = \frac{W_4 - W_5}{W_5} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{溶解率}(\%) = \frac{W_3 - W_5}{W_3} \times 100 \quad (3)$$

式(2)、式(3)中 W_3 为测试样品溶胀前的重量, W_4 为测试样品经溶剂溶胀并擦干后的重量, W_5 为测试样品经溶胀后, 置于真空烘箱中干燥至恒重后的重量.

1.3.7 ATR-FTIR 的测试 A Nexus 870 FTIR 红外光谱仪被用于测试样品拉伸断面的全反射红外光谱, 测试范围为 650 ~ 4000 cm^{-1} .

1.3.8 对比实验样品的制备 按照上面实验的原料配比及实验方法, 以 SiO₂ 代替 CaCO₃, 重复上述实验, 并进行比较.

1.3.9 TGA 的测试 将 EPDM-g-MAH, 1~5 号样品, 以及 EPDM 和马来酸钙共混样品(重量比 8:2)在空气气氛下, 以 20 K/min 的速度从室温上升至 750℃.

2 结果与讨论

2.1 EPDM 接枝率的测定

本实验接枝反应前 EPDM 的重量 W_0 为 8.014 g, 反应后重量 W_1 为 8.936 g. 带入公式(1)可得, 本实验 MAH 的接枝率为 11.50%.

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{8.936 - 8.014}{8.014} \times 100 = 11.50(\%)$$

2.2 不同 CaCO₃ 含量样品的力学性能测试

表 1 是不同含量 CaCO₃ 样品的拉伸性能测试结果. 由下表可以看出, 当 8g EPDM 中 CaCO₃ 的加入量低于 2 g 时, 随 CaCO₃ 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率逐渐上升. 而当 CaCO₃ 的加入量超过 2 g 后, 复合材料的各项拉伸性能参数开始有不同程度的下降. 而未加入 CaCO₃ 的 EPDM-g-MAH 样品的力学性能较差. 由此可以看出, 以沉淀法制得的复合材料样品有效地提高了 EPDM-g-MAH 复合材料的力学性能, 并且当 CaCO₃ 的加入量为复合材料总质量的 20% 时, 复合材料具有最佳力学性能.

Table 1 The stretch parameter of samples

Content of CaCO ₃ in 8 g EPDM (g)	Tensile strength (MPa)	Elongation at max load (%)	Elongation at break (%)	Modulus (Aut Young) (MPa)
0.0	2.017	612.0	612.0	1.962
1.0	3.371	753.7	753.7	2.902
1.5	3.357	900.0	900.0	3.352
2.0	3.884	961.2	961.2	3.154
2.5	3.714	908.2	908.2	3.329
3.0	3.300	960.3	960.3	3.070

2.3 不同 CaCO₃ 含量样品的溶解、溶胀性能测试

MAH-g-EPDM 以及沉淀法制得的不同 CaCO₃ 含量的复合材料样品的溶解和溶胀测试结果如表 2、表 3 所示.

Table 2 The swell ratio of samples in different time

Sample	The swell ratio of samples in different time (%)					
	1 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h
EPDM- <i>g</i> -MAH	734	1101	1226	1525	1890	1970
1 g CaCO ₃ in composites	240	304	320	325	339	340
3.0 g CaCO ₃ in composites	96	111	116	118	124	122

Table 3 The solution of samples in different time

Sample	The solubility of samples in different time (%)					
	1 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h
EPDM- <i>g</i> -MAH	16.2	24.0	28.8	24.2	25.9	38.5
1.0 g CaCO ₃ in composites	0.54	2.11	2.17	2.63	2.54	2.99
3.0 g CaCO ₃ in composites	0.55	1.42	1.55	1.76	2.33	2.29

由表 2、表 3 中可以看出,加入 CaCO₃ 后,复合材料样品的溶解、溶胀能力明显低于单纯的 EPDM-*g*-MAH 样品.且随 CaCO₃ 含量的增加,复合材料的溶解和溶胀能力均有不同程度的下降.众所周知,橡胶的溶解和溶胀能力会随着交联度的上升而逐渐下降,由上述实验结果可以看出 CaCO₃ 的加入使 EPDM 产生了明显的交联,且随着 CaCO₃ 含量的增加,复合材料的交联密度呈上升趋势.

2.4 不同 CaCO₃ 含量样品的 ATR-FTIR 测试

图 1 是 CaCO₃、EPDM、EPDM-*g*-MAH 及不同 CaCO₃ 含量样品的 ATR-FTIR 谱图,由图 1 可以看出, CaCO₃ 在 1500 cm⁻¹ 附近有 C=O 的强吸收峰.对比 EPDM, EPDM-*g*-MAH 样品在 1710 cm⁻¹ 附近出现新的吸收峰,这正好对应于酸酐的 C=O 吸收峰位置,表明 MAH 已成功的接枝到 EPDM 上.而从 1~5 号样品的红外吸收曲线可以看出,该位置上的吸收峰(1710 cm⁻¹ 附近)随着 CaCO₃ 加入量的增加逐渐减弱,直至消失(样品 4、5);与此相对应,1~5 号样品对应于 CaCO₃ 在 1500 cm⁻¹ 附近的 C=O 吸收峰也随着 CaCO₃ 加入量的增加由无(样品 1、2)到有,并逐渐增强,且强度变化趋势与 1710 cm⁻¹ 处吸收峰相反.因此,可以认为在 1~5 号样品的制备中 CaCO₃ 和 MAH 发生了较为彻底的化学反应,其中样品 1、2 中 CaCO₃ 过量,因此表现为在 1500 cm⁻¹ 处尚有较弱的 CaCO₃ 的 C=O 吸收峰存在,同时 1710 cm⁻¹ 处 MAH 的 C=O 吸收峰消失,而样品 4、5 则为 MAH 过量,因此表现为 1500 cm⁻¹ 的 CaCO₃ 吸收消失,而 1710 cm⁻¹ 处的 MAH 吸收峰减弱.样品 3 中 CaCO₃ 和 MAH 的加入配比较为合适.

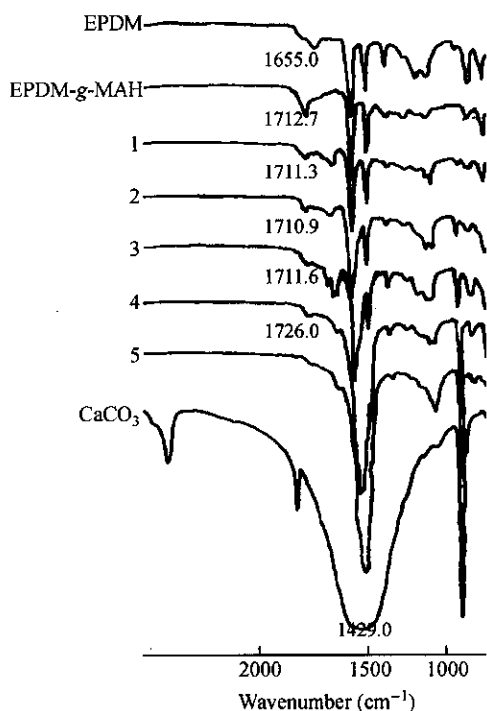


Fig. 1 ATR-FTIR spectrum of samples 1 ~ 5 and CaCO₃, EPDM, EPDM-*g*-MAH

对于上述实验结果,可以认为这是由于接枝于 EPDM 上的 MAH 具有明显的酸性,当碱性较强的 CaCO₃ 颗粒加入后,可以在溶液中之发生配合反应(如反应方程式所示),从而将不同的 EPDM 无规链段固定在同一个人 CaCO₃ 颗粒上(如图 2),进而形成交联(如图 3),而 CaCO₃ 则成为 EPDM 橡胶的交联中心,在复合材料中同时起交

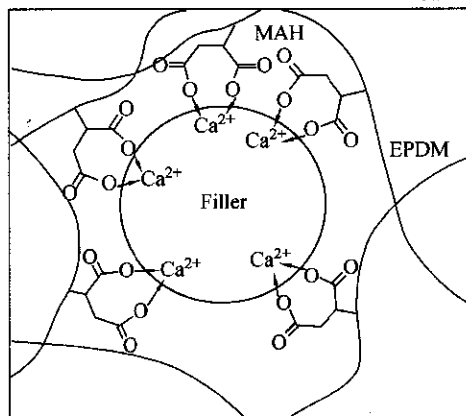
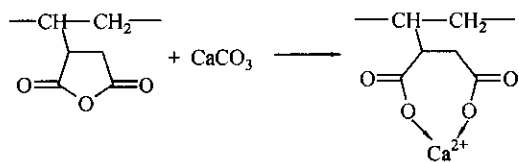


Fig. 2 Schematic illustration of adhesion between MAH (branched chain) and CaCO₃ (filler)

联剂和补强剂的作用.随着 CaCO₃ 含量的增加,EPDM 的交联密度随之上升,复合材料的拉伸性能不断上升,但是当 CaCO₃ 进一步增加,由于 MAH 含量不足,造成部分 CaCO₃ 反应不彻底,两相间界面结合减弱,从而导致复合材料力学性能的下降.而以共混法制样,由于橡胶熔体的粘度较高,且生胶在高温熔融下共混时间不宜过长,否则容易引起老化,MAH 和 CaCO₃ 的反应难以进行,无法形成有效交联,因此无法得到上述的实验结果,上述结论与前面力学和溶解、溶胀实验的测试结果也完全一致.

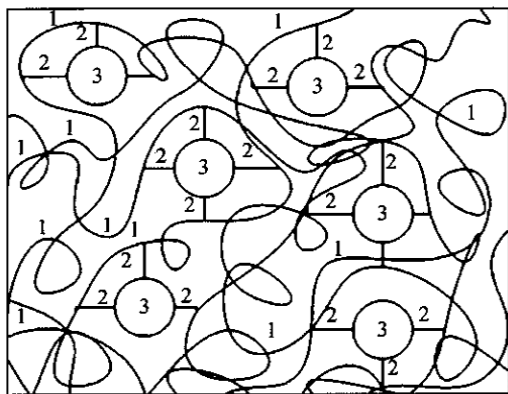


Fig. 3 Schematic illustration of crosslink in EPDM-*g*-MAH/CaCO₃ composites

1) EPDM (random coil); 2) MAH (branched chain);
3) CaCO₃ (filler)

2.5 不同 CaCO₃ 含量样品的 TGA 测试

图 4 为 EPDM-*g*-MAH 和不同碳酸钙含量的 EPDM-*g*-MAH/CaCO₃ 复合材料样品以及 EPDM 和马来酸钙共混样品在空气的气氛下从室温至 750℃ 的 TGA 分解曲线.由图 4 可以看出 EPDM-*g*-MAH 的主要热氧降解区间只有一个,集中在 385 ~ 465℃ 之间.而 1 ~ 5 号 EPDM-*g*-MAH/CaCO₃ 复合材料样品的主要热氧降解区间则有两个,分别位于 445 ~ 490℃ 和 655 ~ 700℃ 之间,且各样品彼此之间的热分解温度的差别很小,其中第一个热氧降解区间在 445 ~ 490℃ 之间,正好与经过硫化交联后的 EPDM 热氧降解区间位置基本一致.而共混样品的第一热分解区和 EPDM-*g*-MAH 的热分解区非常接近,第二热分解区和 EPDM-*g*-MAH/CaCO₃ 复合材料样品的第二热分解区基本吻合.由此可以认为,碳酸钙的加入导致了 EPDM-*g*-MAH 交联的产生,从而有效地提高了 EPDM-*g*-MAH 的热分解温度(从原先的 385 ~ 465℃ 上升到 445 ~

490℃),而第二个热氧降解区间位于 655 ~ 700℃ 之间,这与马来酸钙的分解温度区间基本一致,由此可以看出该区间是由于样品中残留的马来酸钙的分解所致.上述试验结果在一定程度上也论证了我们先前所提出的酸碱中和结构的建立和有效交联的产生,并表明经过碳酸钙处理过的样品在热性能方面已经取得了明显的提高.

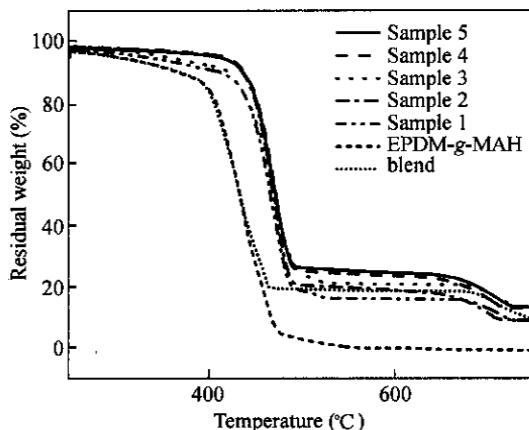


Fig. 4 The TGA of 1 ~ 5 samples, EPDM-*g*-MAH and blend sample at a rate of 20 K/min from room temperature to 750℃ in atmosphere

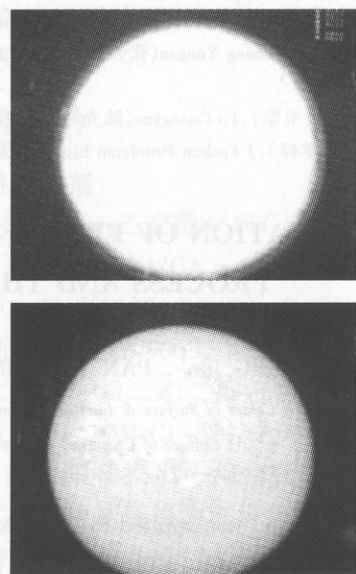


Fig. 5 Compare with two photos of EPDM-*g*-MAH/CaCO₃ (a) and EPDM-*g*-MAH/SiO₂ (b)

a) Photo of EPDM-*g*-MAH/CaCO₃; b) Photo of EPDM-*g*-MAH/SiO₂

2.6 SiO₂ 代替 CaCO₃ 进行的对比实验结果

在以 SiO₂ 代替 CaCO₃ 进行的对比实验中发现, SiO₂ 在 EPDM 中呈云雾状团聚,即产生明显的宏观相分离(如图 5 所示),且力学强度非常差.同

时,我们在实验过程中发现当 CaCO_3 加入初期,反应溶液的表面就会有大量的气泡出现,而加入 SiO_2 后无此现象发生.因此可以认为,这是因为 SiO_2 不具备和 CaCO_3 同样的碱性,无法和 MAH 发生有效的化学键合,因此在复合材料中无法起到和 CaCO_3 相同的交联、补强作用所致.这也进一步证实了我们提出的观点.

综上所述沉淀法制备的 EPDM-*g*-MAH/

CaCO_3 弹性体复合材料可以有效地提高 EPDM 的拉伸强度、模量及断裂伸长率,并且随着 CaCO_3 含量的增加,拉伸模量和抗张强度提高,断裂伸长率下降.从溶胀、溶解实验的结果可以看出, CaCO_3 的加入可以有效的促进 EPDM 的交联,且交联密度随 CaCO_3 含量的增加而增加. SiO_2 替代 CaCO_3 的对比实验则无类似的实验现象产生.

REFERENCES

- 1 Tjong S C, Li W D, Li R K Y. *Euro Polym J*, 1998, 34: 755 ~ 760
- 2 Liu X, Huang H, Xie Z Y, Zhang Y, Zhang Y Y, Sun K, Min L N. *Polymer Testing*, 2003, 22: 9 ~ 16
- 3 Ghosh P, Chakrabarti A. *Euro Polym J*, 2000, 36: 1043 ~ 1054
- 4 Ghosh P, Chakrabarti A. *Euro Polym J*, 2000, 36: 607 ~ 617
- 5 Zaharescu T, Podina C. *Polymer Testing*, 2001, 20: 141 ~ 149
- 6 Abdel-Aziz M M, Basfar A A. *Polymer Testing*, 2000, 19: 591 ~ 602
- 7 Huang H, Yang J L, Liu X, Zhang Y X. *Euro Polym J*, 2002, 38: 857 ~ 861
- 8 Roy D, Simon G P, Forsyth M, Mardel J. *Inter J Adhesion & Adhesives*, 2002, 22: 395 ~ 403
- 9 Siriwardena S, Ismail H, Ishiaku U S. *Polymer Testing*, 2001, 20: 105 ~ 113
- 10 Gwaily S E, Madani A M. *Polymer Testing*, 1998, 17: 265 ~ 287
- 11 Grigoryeva O P, Karger-Kocsis J. *Euro Polym J*, 2000, 36: 1419 ~ 1429
- 12 Tang Demin(唐德敏), Xu Xiaoci(许晓秋), Feng Jianxin(冯建新), Liang Longqin(梁龙芹), Kou Xiaodi(寇晓娣), Li Kehong(李克宏), Ren Kun(任昆). *J Tianjing University(天津大学学报)*, 1999, 32: 224 ~ 228
- 13 Yin Jinghua(殷敬华), Zhu Wen(朱文), Yang Jinghui(杨景辉). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1999, 22(2): 87 ~ 92
- 14 Huang Jian(黄健), Zhang Yuncan(张云灿), Cheng Junfeng(陈俊峰), Cui Liqing(崔立青). *China Plastic Industry(塑料工业)*, 2000, 28, (5): 13 ~ 14
- 15 Duan Yufeng(段玉丰), Lu Guangyue(陆光月), Li Fajie(李法杰), Ma Jinsong(马劲松). *China Plastic Industry(塑料工业)*, 1997, 25(1): 58 ~ 59
- 16 Li Xuefeng(李雪峰). *J Fushun Petroleum Institute(抚顺石油学院学报)*, 1997, 17(3): 22 ~ 26

PREPARATION OF EPDM-*g*-MAH/ CaCO_3 COMPOSITES BY PRECIPITATION PROCESS AND THEIR PROPERTY CHARACTERIZATION

ZHANG Jun¹, PAN Yi¹, DING Qingjun¹, LIU Baolei¹, HU Baixing¹, SHEN jian^{1,2}

(¹ Research Center of Surface & Interface Chemistry & Chemical Engineering Technology, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Chemistry & Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract A method was applied to form crosslinking networks in the ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) grafting maleic anhydride (EPDM-*g*-MAH) matrix with calcium carbonate (CaCO_3) particles. The tensile test showed that the tensile strength and the elongation at break of the EPDM-*g*-MAH/ CaCO_3 composites were improved significantly, and when the content of CaCO_3 was about 20 wt% in the composites, the maximum tensile properties were achieved. The results of swelling and solution tests showed that the composites had formed evident crosslinking structure. The results of ATR-FTIR spectrum and TGA showed that the acid-base reaction between CaCO_3 and MAH had occurred.

Key words Precipitation, Graft, Calcium carbonate, Maleic anhydride, Ethylene-propylene-diene terpolymer