

抗静电 TPV/MB-CNTs 共混改性材料的研究

阳范文 肖 鹏 宁凯军

(金发科技股份有限公司产品研发中心,广州 510520)

摘要 研究了碳纳米管母料(MB-CNTs)改性硫化热塑性弹性体(TPV)的抗静电性能。结果表明,碳纳米管(CNTs)可明显改善TPV的抗静电性能,添加15%的MB-CNTs即可达到理想的抗静电效果。混炼过程中,扭矩呈现先增大后减小的趋势。CNTs对TPV具有一定的补强效应,当MB-CNTs质量分数大于15%时,扭矩和拉伸强度随其用量的增加而增大。MB-CNTs与TPV中的聚丙烯(PP)相容性好、粘度差异小,而与交联的橡胶相不完全相容、粘度差异大,透射电子显微镜分析表明CNTs主要富集在连续的PP相,产生“逾渗”的临界用量为3%,低于在纯PP中的用量。

关键词 硫化热塑性弹性体 碳纳米管 抗静电 弹性体

硫化热塑性弹性体(TPV)是高度硫化的橡胶微粒分散在连续塑料相中而形成的一种弹性体,常温下具有热固性橡胶的性能,在高温下具有热塑性塑料的特性,具有成型加工方便、材料可循环利用、综合性能优良等优点,现已广泛应用于汽车工业、建筑建材、电子电器等领域。随着TPV应用领域的不断扩展,有关功能化改性如提高抗UV性能、改善阻燃性能、降低比重、改善与金属表面的粘结及提高抗静电性能等新产品不断得以开发^[1-2]。

将导电炭黑添加到TPV中以改善其抗静电性能的材料具有明显的“逾渗”现象,只有当其用量超过临界值并在材料中形成导电网络时,抗静电效果才能得以体现。田洪池等^[3-4]研究了TPV/导电炭黑的导电性能。随着导电炭黑用量增大,材料的体积电阻率减小,当其用量达到15份后,体积电阻率降低到 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,并趋于稳定。交联橡胶相的存在对导电炭黑粒子既产生排斥效应,又产生阻隔效应;前者对导电网络的形成有利,而后者相反。杨涛等^[5]研究了导电炭黑改性TPV,以聚乙烯蜡为分散剂,添加质量分数3%~5%的导电炭黑,材料的表面电阻率达到 $1 \times 10^{10} \Omega$,可满足抗静电的要求。唐倬等^[6]采用质量分数为4%~8%的高结构的导电炭黑,可将材料的表面电阻率降低到 $1 \times 10^3 \Omega$ 。

碳纳米管(CNTs)与导电炭黑的化学组成相同而结构不同,CNTs是一种由六边形碳原子构成的由几层到几十层的同轴圆管,呈中空筒状结构;圆筒直径为零点几个纳米到几十纳米,长度为几十纳米至微米级;这种特殊的中空结构,赋予其许多独特的性能。很多研究者对CNTs与尼龙6(PA6)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)、环氧

树脂(EP)等共混复合材料的力学性能和电性能进行了研究^[2],复合材料的强度和抗静电性能得以提高,而将其用于改性TPV的研究未见报道。笔者采用碳纳米管母料(MB-CNTs)与TPV共混改性制备抗静电弹性体,探讨CNTs对复合材料的表面电阻率、流变性能和拉伸性能的影响,为研制新型抗静电TPV改性材料提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

TPV:硬度分别为邵A59、邵A59、邵A96和邵D51(分别标记为a#、b#、c#、d#),主要组分为聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM),其中a#和b#硬度相同而交联剂不同,市售;

MB-CNTs:PP为载体,CNTs质量分数为20%,美国NANOCYL公司。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪:RC300P型,德国哈克公司;

热压成型机:XLB-D 350×350×2型,上海第一橡胶机械厂;

冲片机:CP-25型,上海化工机械四厂;

万能试验机:CMT40204(20KN)型,深圳三思科技开发有限公司;

表面电阻仪:SL-030型,斯莱德DR.SOHNEIDER PC公司;

透射电子显微镜(TEM):ZEM100CXII型,日本电子公司。

1.3 试样制备

将四种TPV分别与质量分数5%、15%、25%和

35%的 MB-CNTs 共混,采用转矩流变仪的转子混合器进行熔融共混,混合器容积为 50 cm^3 ,混炼温度 180°C ,转子转速 50 r/min ,混炼时间为 5 min 。将熔融混炼好的材料采用热压成型机压制 2 mm 厚的薄片,热压温度 180°C ,薄片制备后在自然环境下冷却 48 h 待用。

1.4 性能测试

采用表面电阻仪测量薄片的表面电阻率;

流变性能:共混过程中,记录时间-扭矩曲线;

拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T 528-2009 测试;

形态结构:试样采用液氮冷却后进行超薄切片(厚度 $40\sim 70\text{ nm}$),经四氧化钨染色处理后采用 TEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 MB-CNTs 的用量对 TPV 表面电阻率的影响

MB-CNTs 的用量对 TPV 表面电阻率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着 MB-CNTs 用量增加,TPV 的表面电阻率呈下降趋势。当其质量分数达到 15% (CNTs 的质量分数为 3%) 时产生“逾渗”,表面电阻率急剧下降;当其质量分数超过 25% 后,表面电阻率的变化趋于平缓。

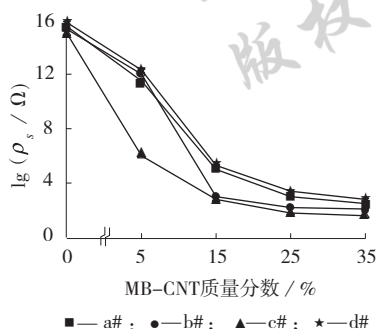


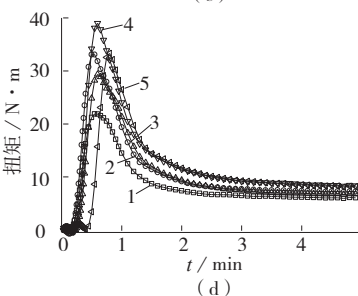
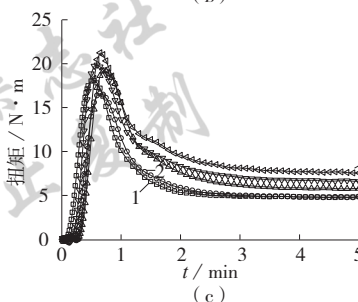
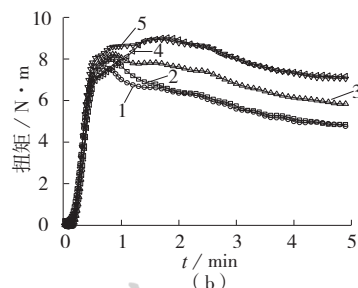
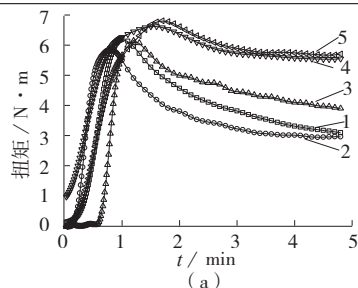
图 1 MB-CNTs 的用量对 TPV 表面电阻率的影响

由图 1 还可知,不同的改性 TPV,其表面电阻率的变化存在一定差异:MB-CNTs 的用量相同时,c# 的表面电阻率相对较低,MB-CNTs 的质量分数为 5% 时,c# 的表面电阻率下降到 $10^6\Omega$ 数量级,产生“逾渗”的 CNTs 用量低于其它材料,这可能与其配方中 PP/EPDM 的比例有关。

研究表明,CNTs 用于 TPV 的抗静电改性效果很好,添加 3% 即可达到理想的抗静电效果,用量低于一般导电炭黑 ($4\%\sim 8\%$ 的用量)。

2.2 MB-CNTs 用量对 TPV 转矩流变性能的影响

MB-CNTs 改性 TPV 的转矩流变曲线如图 2 所示。



1、2、3、4、5—未加及添加 5% 、 15% 、 25% 、 35% 的 MB-CNTs

a— a#; b— b#; c— c#; d— d#

图 2 MB-CNTs 用量对 TPV 转矩流变性能的影响

从图 2 可以看出,在熔融共混过程中,扭矩呈现先增大后减小的变化趋势。根据混合过程理论,高分子材料在熔融共混过程中经历从固体状态到固体共存状态、再到完全熔融状态三个历程。未熔融之前,颗粒之间运动阻力小,扭矩较低;随着材料开始熔融,体系的粘度逐渐增加并出现扭矩峰值;随着熔体比例进一步增加,粘度逐渐下降,扭矩降低,最终达到稳定状态。TPV/MB-CNTs 的熔融共混过程与大多数热塑性高分子材料的熔融共混历程相似,说明 TPV/MB-CNTs 共混材料具有热塑性塑料的加工特性。

然而,不同的 TPV/MB-CNTs 共混材料的流变

曲线存在一定差异: 对于硬度较低的 a# 和 b# 而言, MB-CNTs 质量分数为 5% 时, 平衡扭矩比纯料略低; 继续增加用量, 平衡扭矩依次增大; 扭矩峰值与平衡扭矩的差值较小; 硬度较大的 c# 和 d#, MB-CNTs 质量分数为 5% 时, 平衡扭矩与纯料的差异很小; 随着 MB-CNTs 用量的增加, 平衡扭矩依次增大, 扭矩峰值与平衡扭矩的差值比 a#、b# 要大。

产生上述现象的原因与 TPV 的配方和特性有关。一般而言, 增加橡胶和(或)油的含量, 减少塑料和(或)填料的含量, TPV 的硬度降低。由于低硬度 TPV 中的橡胶和油含量相对较高, 其转矩流变行为与橡胶有点相似; 当 MB-CNTs 用量较低时, 由于母料中 PP 的质量分数 80% 而 CNTs 的质量分数只占 20%, 母料中的 PP 对粘度降低的贡献大于 CNTs 对粘度增大的贡献, 故平衡扭矩略有降低; 随着其用量增大, CNTs 的补强效应占主导地位, 粘度提高, 平衡扭矩变大。高硬度的 TPV 中塑料含量较高, MB-CNTs 用量较低时, 粘度对其不敏感, 转矩变化较小; 随着其用量增加, CNTs 的补强效应占主导地位, 粘度提高, 平衡扭矩变大。这种特性对后续成型加工有一定的影响, 进行工艺参数设计和优化时应考虑这一因素。

2.3 MB-CNTs 用量对 TPV 拉伸性能的影响

MB-CNTs 用量对 TPV 拉伸性能的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 MB-CNTs 用量增加, TPV 的拉伸强度逐渐增大; 当其质量分数达到 35% 时,

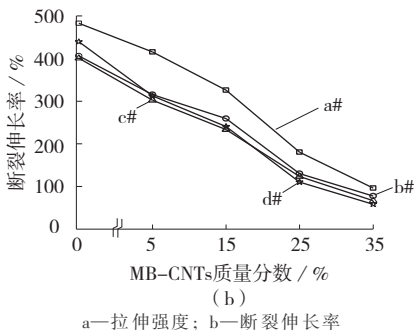
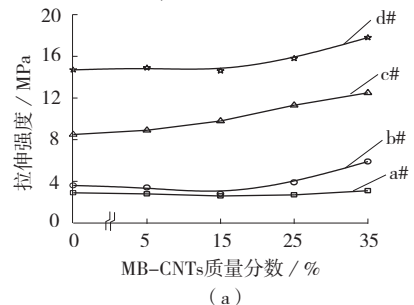
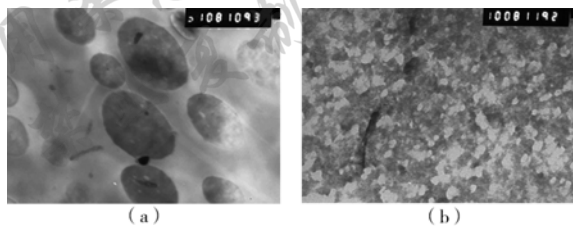


图 3 MB-CNTs 用量对 TPV 拉伸性能的影响

b#、c#、d# 的拉伸强度比纯 TPV 提高了约 20%, 说明 CNTs 对 TPV 产生了补强效应。随着 MB-CNTs 用量的增加, TPV 的断裂伸长率降低。原因是 CNTs 的补强效应引起材料的塑性形变能力下降, 导致断裂伸长率降低。

2.4 形态结构分析

向 c# 中添加质量分数 15% 的 MB-CNTs, 制得的样品采用 TEM 分析, 结果见图 4。对于 TPV 而言, 典型的相态结构是交联的橡胶相分散在塑料相中, 形成一种“海-岛”形态的相结构。从图 4a 可知, 笔者采用的 TPV 相态结构与其它文献报道的相态结构完全一致, 其差异在于添加 MB-CNTs 后, 两相的对比度没有纯 TPV 大, 连续相较暗, 并发现少量的 MB-CNTs 分散在塑料相中。由图 4b 可知, CNTs 在塑料相中形成了相互贯通的网络结构, 形成了一个导电的网络通道, 表面电阻率明显下降。

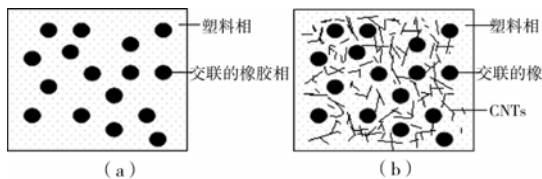


a—放大 1 万倍; b—放大 10 万倍

图 4 TPV/MB-CNTs 共混材料的 TEM 照片

2.5 CNTs 的分布与“逾渗”值降低的机理探讨

添加 CNTs 前后 TPV 的相态结构示意图如图 5 所示。由 5 可知, 由于橡胶相的高度交联, 可认为 CNTs 主要分布在连续的 PP 相中。



a—未加 CNTs; b—加 CNTs

图 5 添加 CNTs 前后 TPV 的相态结构示意图

为了比较纯 PP 与 TPV 添加 CNTs 后产生“逾渗”现象的临界用量是否相同, 向纯 PP 中添加同样比例的 MB-CNTs 进行实验。结果发现, MB-CNTs 质量分数为 25% (相当于 5% 的 CNTs) 时才能发生“逾渗”现象, 而 TPV 中只需 15% (相当于 3% 的 CNTs)。产生上述现象的原因可用图 5b 的相态结构模型进行解释: 以 PP 为载体的 MB-CNTs 与 TPV 中的 PP 相容性好、粘度差异小, 而与交联的橡胶相不完全相容、粘度差异大, CNTs 将富集在 PP 相中;

当 CNTs 达到一定体积分数后, 在 PP 相中形成连续的导电网络, 赋予材料良好的导电性能; 由于 TPV 中 PP 连续相所占的体积分数约为 30% ~ 60%, 按照达到同样体积分数就能产生“逾渗”现象的机理, 考虑到其它因素的影响, CNTs 的用量只需纯 PP 用量的 40% ~ 70% 即 2% ~ 3.5% 就会产生“逾渗”现象, 达到同样表面电阻率的用量低于纯 PP。上述理论推测与实验结果基本吻合, 说明上述模型可用于 TPV 抗静电改性配方设计理论指导, 对于拓展 TPV 在抗静电领域的应用具有一定的意义。

2.6 实际应用比较

随着欧盟 WEEE 指令的实施, 电子电器产品对部件的可回收性要求日益提高。我公司某客户要求将其导电胶条使用的热固性橡胶用可回收弹性体替代。向硬度为邵 A59 的 TPV(b#) 中添加质量分数 15% 的 MB-CNTs 制备抗静电 TPV, 将其制备的导电胶条与热固性橡胶胶条进行比较, 结果见表 1。

表 1 抗静电 TPV 胶条与导电热固性橡胶胶条比较

项 目	抗静电 TPV 胶条	热固性橡胶胶条
表面电阻率 /Ω	103	103
硬度(邵 A)	68 ~72	67 ~75
永久压缩形变 /%	28	36
成品率 /%	99	92
综合成本 /元 · 件 ⁻¹	3.7	3.9
加工方法	注射成型	模压成型
可回收性	可以	不可以

由表 1 可知, 采用 TPV 制备的导电胶条的硬度波动较小、永久压缩形变明显降低、成品率提高了 7%、单件产品的成本降低了约 5%, 综合性能优于热固性橡胶胶条, 现已开始逐步推广使用。由于笔者研制的抗静电 TPV 具有反复加工和可回收的特性, 符合 WEEE 指令的可回收要求, 故在电子电器领域具有良好的应用前景。

3 结论

- (1) MB-CNTs 用于 TPV 的抗静电改性效果很好, 添加质量分数 15% 的 MB-CNTs(相当于 3% 的 CNTs) 即可达到理想的抗静电效果。
- (2) 共混过程中, 扭矩呈先增大后减小的趋势, 表现为热塑性材料的加工特性。
- (3) 硬度不同的 TPV 与 MB-CNTs 共混材料的流变行为存在一定的差异, MB-CNTs 质量分数超过 15% 后, 添加量越大、硬度越高, 平衡扭矩越大。
- (4) CNTs 对 TPV 具有补强效应, 随其用量增加, 拉伸强度提高, 断裂伸长率下降。
- (5) TEM 分析表明, CNTs 主要分散在 PP 相中并形成导电网络, 可有效降低表面电阻率。
- (6) 由于 TPV 特殊的相态结构, MB-CNTs 母料与 PP 相容而与交联的橡胶相不完全相容, CNTs 将富集在连续的 PP 相中, 产生“逾渗”的临界用量为 3%, 低于在纯 PP 中的用量。
- (7) 抗静电 TPV 具有良好的综合性能和可回收特性, 在电子电器领域具有良好的应用前景。

参 考 文 献

[1] Andrews R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites[J] . Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004(8) : 31 ~ 37.

[2] 邱桂花, 夏和生, 王琪. 聚合物/碳纳米管复合材料研究进展[J] . 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6) : 20 ~ 24.

[3] 田洪池, 田明, 刘莉萍, 等. EPDM/PP TPV 与导电炭黑复合材料导电性的研究[J] . 橡胶工业, 2004, 51(6) : 330 ~ 334.

[4] 田洪池, 田明, 刘莉萍, 等. 炭黑/热塑性硫化橡胶复合材料导电的奇异性[J] . 复合材料学报, 2004, 21(5) : 35 ~ 41.

[5] 杨涛, 柴进东, 陈晓东. 一种抗静电动态硫化热塑性弹性体及其制备方法: 中国, 200710170575. 8[P] . 2009-05-27.

[6] 唐倬, 吴小龙, 李茂林. 一种导电动态硫化热塑性弹性体的制备方法: 中国, 200610147540. 8[P] . 2008-06-25.

RESEARCH ON TPV/MB-CNTs COMPOUND FOR ANTISTATIC ELASTOMER

Yang Fanwen, Xiao Peng, Ning Kaijun

(Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd. , Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The antistatic properties of compound by blending MB-CNTs with TPV characterized with different hardness were researched. The result showed that CNTs could improve the antistatic property of TPV, and the compound with 15% MB-CNTs or 3% carbon nanotube content showed excellent antistatic property. In blending process, torque first increased then decreased. The addition of carbon nanotube resulted in reinforcing effect. With increase of carbon nanotube content, balance torque and tensile strength increased when the MB-CNTs content exceeded 15%. In comparison with cross - linked rubber, compatibility of PP and MB-CNTs was better and viscosity more similar, which resulted in carbon nanotube content in PP phase higher than that in cross-linked rubber phase. TEM analysis showed that carbon nanotube accumulation in PP phase of TPV, the critical content of carbon nanotube in TPV was only 3% when the trickle-down effect happened, which was lower than in PP resin.

KEYWORDS TPV, carbon nanotube, antistatic, elastomer