

胶粉/聚丙烯热塑性弹性体的研究进展

张振秀, 赵晓培, 李亚楠, 夏立建, 辛振祥

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:概述热塑性弹性体(TPE)的分类及用途,重点介绍胶粉/聚丙烯(PP)TPE 的研究进展状况。采用胶粉与天然橡胶(NR)并用、过氧化物为硫化剂或相容剂、动态硫化等方法可以提高胶粉/PP TPE 的性能,PP 的熔融指数、胶粉粒径、螺杆结构和挤出参数等对胶粉/PP TPE 的性能均有影响,胶粉部分脱硫以及加入生胶包覆胶粉粒子可以进一步提高胶粉/PP TPE 的性能。对胶粉/PP TPE 发泡性能及应用的研究具有广泛的经济和社会意义。

关键词:胶粉;聚丙烯;热塑性弹性体

中图分类号:X783.3;TQ334.2

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2014)12-0761-06

热塑性弹性体(TPE)于 1950 年诞生于 BF Goodrich 实验室,1993 年热塑性聚氨酯橡胶实现了商业化,这是 TPE 家族的第 1 个成员^[1]。TPE 是一种类似于橡胶的材料,主要用来替代天然橡胶(NR)、合成橡胶(SR)以及一些硬热塑性塑料和金属材料,特别是高性能热塑性共聚酯弹性体和热塑性硫化弹性体(TPV)在室温下具有传统硫化橡胶的功能和特征^[2]。此外,在熔融状态下,TPE 还可以像热塑性塑料一样进行重复加工。大多数 TPE 满足 ASTM D 1566《橡胶》的要求,即:(1)大变形的迅速恢复能力;(2)拉断伸长率大于 100%;(3)拉断永久变形小于 50%;(4)在沸腾的有机溶剂中是不溶的。

TPE 至少由两种聚合物相组成,即一个硬的热塑性塑料相和一个软的弹性体相,如共混聚丙烯(PP)与三元乙丙橡胶(EPDM)经动态硫化后制备得烯烃类 TPE。TPV 的性能更接近于传统的硫化橡胶,影响 TPV 性能的另一个关键因素是橡胶相的交联密度,橡胶相高度交联的 TPV 表现出较高的物理性能,使其可以在很多方面替代传统的硫化橡胶^[3]。本文重点介绍胶粉/PP TPE 的研究进展状况。

1 TPE 的分类

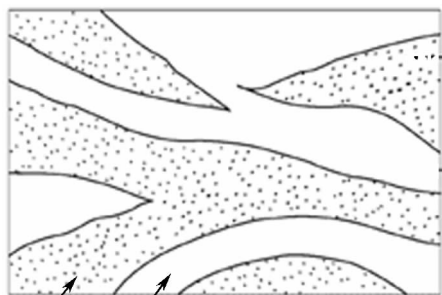
TPE 根据其化学结构及形态可以分为 3 类:(1)三嵌段共聚物(软),如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)和苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)等;(2)多嵌段共聚物,如热塑性聚氨酯(TPU)和聚酰胺弹性体(TPA)等;(3)聚烯烃类 TPE 或 TPV,如 PP/EPDM 不交联、部分交联或完全交联共混物。图 1 示出了某些 TPE 的相排列结构。

多数 TPE 为相分离体系,每相均有各自的性能特征、玻璃化温度(T_g)或熔点(T_m),在较宽的温度范围内测量 TPE 模量时有 3 个明显的区域:在较低温度下,材料表现为硬而脆;随着温度的升高,弹性体相变软,TPE 表现出传统硫化橡胶的行为;随着温度的进一步升高,模量基本保持不变直到硬段变软,到达变软的温度后,TPE 变为流体。TPE 使用温度下限取决于橡胶相的 T_g ,使用温度上限取决于硬段的 T_g 或 T_m 。总之,TPE 的拉伸强度、撕裂强度、耐化学和流体性能、加工温度、连续使用温度、与油墨和粘合剂以及其他粘结基质材料的粘合性能等受硬段影响较大,而软段则对制品的硬度、弹性、压缩永久变形、拉断永久变形和最低使用温度贡献较大。

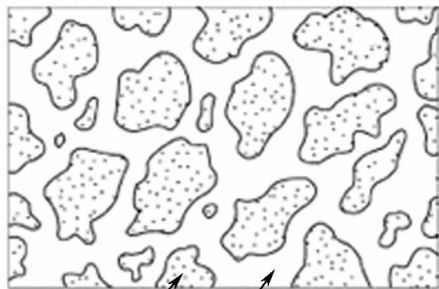
TPV 的微观形态可以理解为细小而高度交联的橡胶粒子分散在连续的热塑性塑料基体中,橡胶相粒子的大小是 TPV 材料性能的决定性

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273098)

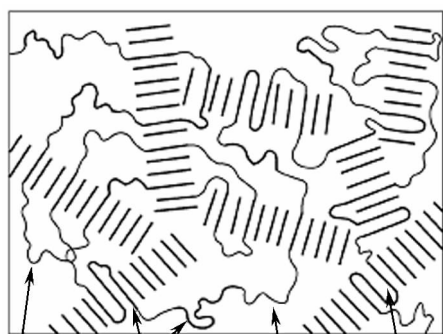
作者简介:张振秀(1975—),男,山东青岛人,青岛科技大学讲师,博士,主要从事橡塑共混、微孔发泡和超疏水材料制备等研究工作。



(a) 烯烃类 TPE



(b) TPV



(c) 嵌段共聚物

图1 TPE的相排列结构示意图

因素,随着橡胶相粒子尺寸的减小,TPV的拉伸性能提高。

2 TPE的用途

全球每年对TPE的需求量约为300多万t,销量主要集中在美国、西欧、日本和中国,中国市场更具潜力^[4]。

TPE具有易加工性、弹性以及良好的手感,广泛应用于汽车、电子、电器和工具等产品。TPE材料也可以与废旧材料并用,如通过利用熔融共

混和动态硫化技术,热塑性塑料与脱硫橡胶共混可以制备一种新型TPE材料;精细胶粉与合适的热塑性塑料和相容剂通过动态反应可以制备一种新型廉价的TPV材料。

3 胶粉/PP TPE的发展现状

采用胶粉作为分散相与PP共混制备TPE,对废旧轮胎的循环利用很有意义。1989年S. Al-Malaika等^[5]研究的NR/胶粉/PP共混体系为较早的含有胶粉的TPE,他们发现胶粉与NR并用可以提高PP基共混物的物理性能,而以过氧化物为硫化剂,通过动态硫化可以进一步提高其性能。H. Michael等^[6]采用动态稳定(dynamic stabilization)熔融反应共混的方法,用烷基过氧化物作相容剂制备胶粉/PP TPE合金,根据其假设,通过共硫化可以在胶粉与PP基体之间形成一层作用力很强的界面,尽管这种TPE合金的加工性能和物理性能同商业化的TPV在相同的硬度范围内仍有较大的差距,但与胶粉/PP共混物相比,其性能提高非常明显。因此,与商业化的TPV相比,这种弹性体具有良好的性价比和商业用途。H. S. Liu等^[7]采用相同的方法,以半衰期长的叔丁基氢过氧化物为硫化剂制备PP/废旧EPDM TPE,由于硫化EPDM仍然含有双键,因此可以通过利用这些双键的反应活性将PP接枝到EPDM胶粉粒子表面,从而增强了PP与废旧EPDM之间的相容性。他们通过研究胶粉粒径、PP的熔融指数、胶粉含量以及相容方法等对PP/废旧EPDM TPE性能的影响发现,PP的熔融指数和胶粉粒径是影响共混物性能的主要因素,各因素对PP/废旧EPDM TPE性能的影响如图2所示^[7]。

J. K. Kim等^[8]研究了螺杆结构和挤出参数对PP/废旧EPDM(并用比为75/25)TPE性能的影响,结果表明,在连续挤出过程中,采用超声波对共混物进行处理会使共混物性能进一步提高。日本丰田研发中心的F. M. Kenzo等^[9]成功开发出一种新型连续化生产TPE的挤出装置,这项技术包括3个过程,即废旧EPDM脱硫、脱硫EPDM与PP共混和共混物动态硫化(见图3)。脱

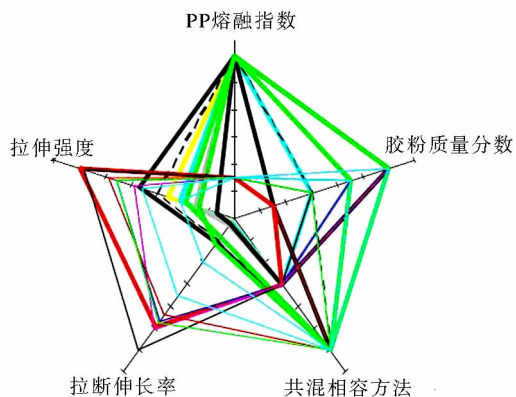


图 2 各因素对 PP/废旧 EPDM TPE 性能的影响

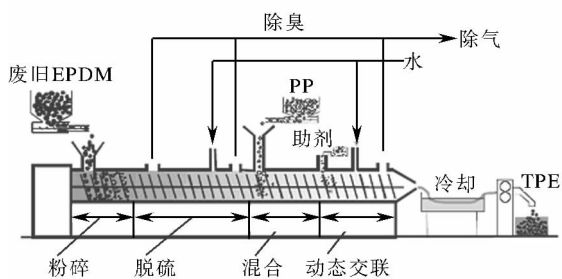


图 3 在双螺杆挤出机中动态硫化制备 TPE 的过程示意。动态硫化过程是通过控制双螺杆挤出机的剪切力、反应温度和压力来选择性打断硫化 EPDM 的交联键，使其动态脱硫；脱硫 EPDM 与 PP 在挤出机的共混段进行熔融共混；最后在挤出机末段加入硫化剂进行动态硫化制得 TPV。这种 TPV 可以媲美商业化产品，并且具有相同的硬度，F. M. Kenzo 等基于这项技术已经成功制造出汽车用密封条产品。

C. Jacob 等^[10]研究了动态硫化 PP/EPDM TPV，探讨了用废旧 EPDM 部分替代 EPDM 生胶的可能性（废旧 EPDM/EPDM 为变量，从 0/100 到 45/55），橡塑比固定为 70/30，硫化剂 DCP 用量为 1 份，在 Brabender 塑炼机内于 180 °C 下实现动态硫化，最后在热压机上硫化成型，条件为 200 °C/5 MPa。结果表明：用少量废旧 EPDM 部分替代 EPDM，动态硫化 PP/EPDM TPV 性能起初有所下降，这是由于交联度较小的缘故；随着胶粉用量的增大，交联密度提高，TPV 的性能开始提高。可见，TPV 的性能取决于共混物的形态、交联密度和胶粉的含量。

PP 与胶粉直接共混性能不太理想。S. H.

Lee 等^[11]采用动态反应技术及相容剂来增强 PP 与胶粉之间的相容性，考察了动态反应条件下相容剂对共混物材料的力学性能、形态及热性能的影响，并解释了动态反应与动态硫化机理的不同以及相容剂的作用机理。PP 与胶粉两相不相容的聚合物经过简单的物理共混，体系中存在大的胶粉粒子以及界面结合力差，导致力学性能较差；为了提高共混物的力学性能，需要通过相容剂和反应功能基团来有效降低粒子尺度并提高与基体材料的粘合性能。PP/胶粉/SEBS-*g*-马来酸酐(MA)经动态反应后，提高了共混物的硬度、拉伸强度、模量和回弹性，动态反应过程中 PP、胶粉及相容剂之间的界面作用机理如图 4 所示。

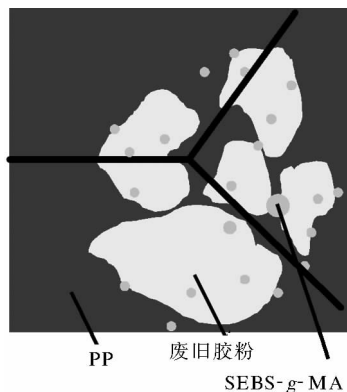


图 4 胶粉/PP/SEBS-*g*-MA 界面作用机理示意

J. K. Kim 等^[12]以 MA 接枝 PP 和废旧轮胎胶粉(并用比为 35/65)为基本材料，考察螺杆结构(见图 5)及加工参数对废旧轮胎胶粉/PP TPV 性能的影响，结果见图 6。从图 6 可以看出，利用螺杆结构 C 和 D 制备的 TPV 性能优于螺杆结构 A 和 B 制备的 TPV，这是由于螺杆结构 C 和 D 具有较长的动态反应时间，有利于胶粉较好地分散及 MA 基团与胶粉表面羟基的充分反应，因此力学性能较好，且螺杆结构 C 和 D 制备的 TPV 断裂表面光滑，PP 与胶粉表面的界面结合很好(见图 7)。此外，螺杆转速对 TPV 的力学性能有较大的影响，螺杆转速过低时，较低的剪切速率不利于动态反应；转速过高时，会导致动态反应时间较短，从而使材料的性能降低。采用 SEBS-*g*-MA 为相容剂，可进一步改善 PP 与胶粉的界面结合力。S. H. Lee 等^[11]在紫外辐射和苯甲酮作为光敏引发剂的条件下，用丙烯酸对胶粉进行了

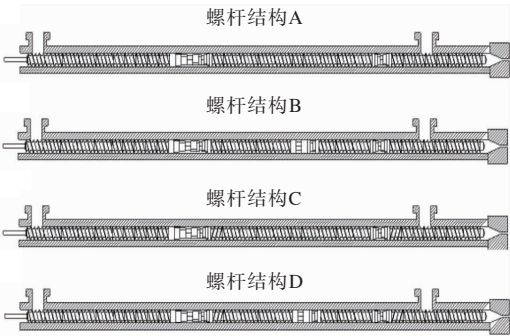


图5 螺杆结构

表面改性,改性后的胶粉表面能明显增大,意味着胶粉表面活性增大,从而使胶粉积聚减少,改性

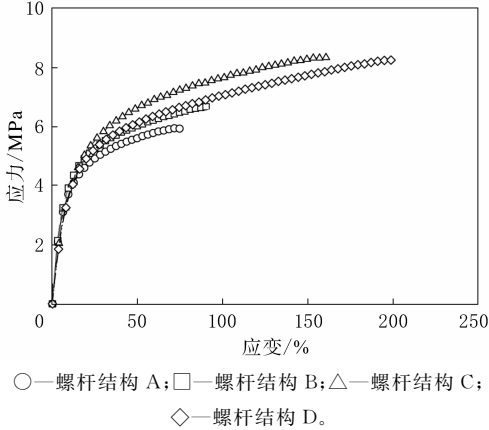
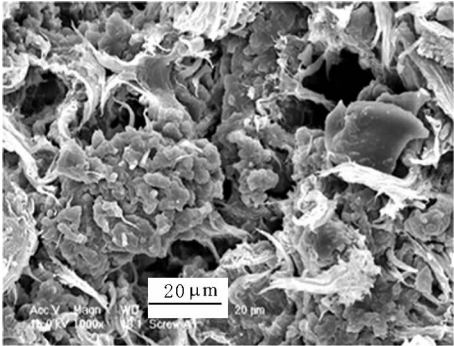
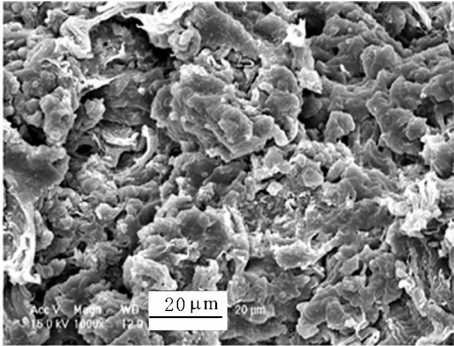


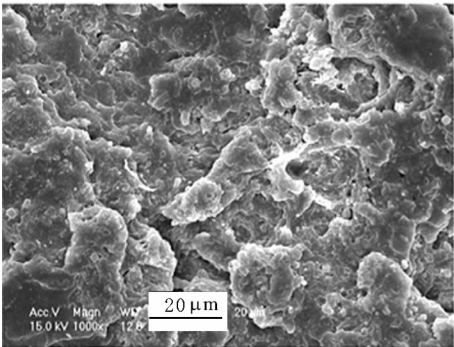
图6 与螺杆结构对应的共混材料的力学性能



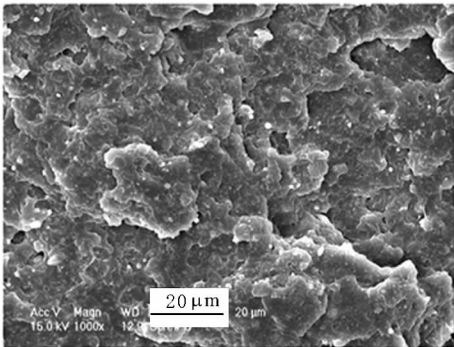
(a)螺杆菌结构A



(b)螺杆菌结构B



(c)螺杆菌结构C



(d)螺杆菌结构D

图7 不同螺杆结构制备的 TPV 材料的 SEM 照片(放大 1 000 倍)

胶粉与 MA 基团反应使得 PP-g-MA 与胶粉的相容性增大,材料的力学性能提高。

通常为了能够提高基于胶粉的 TPE 的性能,胶粉应该部分脱硫,并且加入生胶包覆胶粉粒子会使胶粉与聚烯烃有更好的相容性,特别是 PP。在热沥青中,胶粉可以被活化使得沥青和胶粉之间具有更好的相容性。此外,沥青与聚烯烃具有很好的相容性,因此可以利用沥青改善 PP 与胶

粉的界面相容性。E. Lievana^[13] 利用沥青作为胶粉再生剂处理胶粉,研究结果表明,与未经沥青处理的胶粉相比,经沥青处理过的胶粉与 PP 共混制备的 TPE 性能明显更好,这是因为沥青作为再生剂可能吸收胶粉中的硫黄或与其反应,此外,沥青发挥了增塑作用。S. L. Zhang 等^[14] 研究了沥青含量和相容剂 (SEBS-g-MA, EPDM-g-MA 和 SEBS) 对 PP/胶粉 TPE 力学性能的影响,结果表

明:随着沥青用量的增大,共混物的拉断伸长率提高,拉伸强度降低;采用相容剂 SEBS-*g*-MA 的共混物具有较优的综合力学性能。

为了取得更具有附加值的产品,辛振祥等^[15-16]采用超临界二氧化碳作为发泡剂、以压力释放法对 PP/胶粉 TPE 的发泡性能进行了研究。结果表明:胶粉的加入严重破坏了 PP 均匀的泡孔结构,这是因为 PP 与胶粉不相容,较弱的界面结合力以及胶粉的成核剂作用使 PP/胶粉简单共混物发泡体具有双孔结构[见图 8(a)],且泡孔的均匀性被破坏;MA 接枝 PP/胶粉共混发泡体具有均匀的泡孔结构[见图 8(b)],这是因为共混物反应挤出过程中胶粉分子链上的羟基基团与 MA 基团产生了化学反应,从而使基体材料与胶粉有强的界面结合力,改善了两者的相容性;成型工艺条件和废轮胎胶粉含量对泡孔结构和发泡共混物的力学性能有很大的影响,微孔 PP/废轮胎胶粉共混物比纯 PP/废轮胎胶粉共混物的泡孔尺寸小、密度大;化学发泡剂含量对泡孔形状、发泡体密度和拉伸强度影响较大,且微孔 PP/废轮胎胶粉共混物的拉伸强度主要取决于发泡体密度和发泡体表层厚度。从经济和环保的角度出发,基于轮胎胶粉的微孔 TPE 新材料不仅具有质

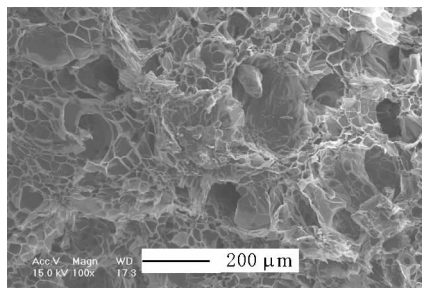
量小、价格低的特点,而且还能够节约原料,因此对其发泡性能及应用的研究具有广泛的经济和社会意义。

4 结语

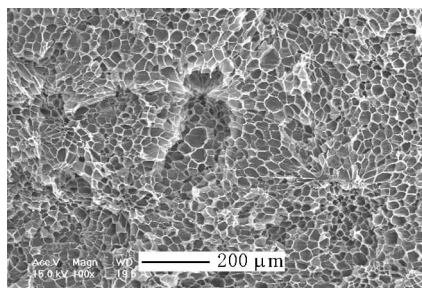
TPE 是一种环境友好、附加值高的新材料,集合了橡胶的弹性、易于热塑性转化和设计灵活等优点,可以替代橡胶和塑料用在汽车密封条、密封圈、安全气囊和护套等方面。在胶粉/PP TPE 配方中用尽可能多的胶粉替代橡胶可以达到降低成本的目的,同时对废旧橡胶进行了循环利用,保护了环境,具有重要的社会和经济意义。

参考文献:

- [1] Kolycheck E G. TPU: The First Commercial TPEs[J]. Rubber World, 1993, 208(4): 281.
- [2] Herman F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology [M]. Michigan: John Wiley & Sons Inc, 1986: 114.
- [3] Rabe R L. Understanding TPE(Part 1)[R]. USA: RTP Company, 2009: 98.
- [4] Freedonia. Industry Market Research for Business Leaders, Strategist and Decision-Makers[R]. USA: Freedonia, 2005: 304.
- [5] Al-Malaika S, Amir E J. Thermoplastic Elastomers. Part III. Ageing and Mechanical Properties of Natural Rubber-Reclaimed Rubber/Polypropylene Systems and Their Role as Solid Phase Dispersants in Polypropylene/Polyethylene Blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 1989, 26(8): 31-41.
- [6] Michael H, Scholz H, Menning G. Blends from Recycled Rubber and Thermoplastics[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1999, 52(7): 510-511.
- [7] Liu H S, Richard C P, Mead J L, et al. Development of Novel Applications of Crosslinked Elastomer Scraps in Thermoplastics[A]. Proceedings 'ANTEC 2000', Volume III, Special Areas[C]. Orlando/Florida, USA: 2000: 2884-2888.
- [8] Kim J K, Lee S H, Hwang S H. Experimental Investigation of the Morphology Development and Mechanical Properties of Waste Ethylene Propylene Diene Monomer/Propylene Blend in Modular Intermeshing Corotating Twin-screw Extruder [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(11): 2276-2282.
- [9] Kenzo F M, Matsushita. Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste[J]. Technical Journal; R & D Review, 2003, 38(1): 39-47.
- [10] Jacob C, De P P, Bhowmick A K, et al. Recycling of EPDM



(a) PP/胶粉(用量比 50/50)



(b) MA 接枝 PP/胶粉(用量比 50/50)

图 8 PP/胶粉 TPE 的泡孔结构

- Waste. II. Replacement of Virgin Rubber by Ground EPDM Vulcanizate in EPDM/PP Thermoplastic Elastomeric Composition[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(13):3304-3312.
- [11] Lee S H, Maridass B, Kim J K. Dynamic Reaction inside Co-Rotating Twin Screw Extruder. II. Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(5):3209-3219.
- [12] Kim J K, Lee S H, Paglicawan, et al. Effects of Extruder Parameters and Compositions on Mechanical Properties and Morphology of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene/Waste Tire Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(1):19-29.
- [13] Lievana E. Recycling of Ground Tyre Rubber and Polyolefin Wastes by Producing Thermoplastic Elastomers[D]. Kaiserslautern: University of Kaiserslautern, 2005.
- [14] Zhang S L, Xin Z X, Zhang Z X, et al. Characterization of the Properties of Thermoplastic Elastomers Containing Waste Rubber Tire Powder[J]. Waste Management, 2009, 29: 1480-1485.
- [15] 辛振祥, 张振秀, 张保生. 聚丙烯/废旧轮胎胶粉共混物的微孔发泡研究[A]. 全国高分子学术论文报告会[C]. 天津: 中国化学会, 2009: 763.
- [16] Xin Z X, Zhang Z X, Kaushik P, et al. Study of Microcellular Injection-molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend[J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 589-593.

收稿日期: 2014-06-10

我国乙丙橡胶技术不再依赖引进

中图分类号: TQ333.4 文献标志码: D

2014年10月20日, 吉林石化公司承担的乙丙橡胶工业化技术开发及新产品工业化试验项目, 通过了中国石油科技管理部组织的专家验收。该项目编制完成了具有自主知识产权的 $2.5 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 乙丙橡胶成套技术工艺包, 开发出了双峰分布和长链支化乙丙橡胶新产品, 并取得了工业化大装置的开车成功等系列成果。这一重大技术项目的顺利结题, 结束了我国乙丙橡胶生产完全依靠引进技术的历史。

乙丙橡胶是当今世界上的第三大合成橡胶品种, 长期以来, 依靠引进技术生产的吉林石化公司一直是国内唯一的乙丙橡胶生产企业, 对引进技术进行消化吸收、开发新产品和自主技术创新成为业界的主攻方向。然而, 由于乙丙橡胶工艺流程长、操控难度大、技术复杂, 研发困难重重。

2008年起, 吉林石化公司历时两年建成了 $200 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 乙丙橡胶中试装置, 装置包括催化剂和稳定剂制备单元、聚合反应单元、水洗失活单元、闪蒸提浓和挤出造粒单元, 拥有了与大生产装置同流程的研发平台, 为乙丙橡胶自主技术的研发和工业化应用打下了基础。2010年至今, 吉林石化公司 $200 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 乙丙橡胶中试装置打通了装置工艺流程, 实现了装置稳定运行。同时开展了稳定运行技术、湿法后处理工艺以及双峰分布、长

链支化乙丙橡胶研究等多项关键技术的研究工作, 开发出钒-铝催化体系聚合物低凝胶含量控制技术、反应器内催化剂均匀分布控制技术、乙丙胶液微量水脱除技术、钒-铝催化体系高门尼粘度聚合物反应控制技术等项新技术, 完成了长链支化和双峰分布乙丙橡胶新产品开发。

中国石油科技管理部统筹研发、生产、设计等各方面力量, 在吉林石化公司组织下, 开展了乙丙橡胶模试/中试及工业化试验和工艺技术研究工作, 全面掌握了乙丙橡胶核心技术。在充分消化吸收引进技术的基础上, 结合现有乙丙橡胶装置多年生产实践经验, 依托连续模试和中试装置, 项目组编制完成了 $2.5 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 乙丙橡胶成套技术工艺包。

目前, 长链支化和双峰分布乙丙橡胶新产品已在上海生产厂家完成应用测试, 厂家依据宝马汽车、通用汽车、大众汽车配套制品实际生产配方, 对制品加工性能、基本物理性能、硫化性能等进行了全面考察, 新产品达到国外同类高档乙丙橡胶的指标要求。长链支化和双峰分布乙丙橡胶新产品生产技术也在吉林石化乙丙橡胶装置(B线)成功应用。

吉林石化研究院总工程师蔡小平博士表示: 在掌握了乙丙橡胶核心生产工艺技术后, 乙丙橡胶新产品的研发将是研究团队今后工作的重点。

(摘自《中国化工报》, 2014-10-24)