

动态硫化 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的研究

郭红革 潘炯奎 郭红炜 王凤敏 段予忠

(青岛化工学院 266042)

摘要 研究了 EPDM/PP 共混比、不同牌号 PP、硫化体系、混炼方式和软化剂用量对动态硫化 EPDM/PP 共混物性能的影响。研究结果表明,当 EPDM/PP 共混比为 65/35,经一步混炼法制出的共混物的拉伸强度大于 8 MPa,扯断伸长率达 400%,撕裂强度为 $40 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 屈挠寿命大于 10 万次,邵尔 A 型硬度为 70~80 度。软化剂用量在 30 份以内为宜。

关键词 EPDM, PP, 热塑性弹性体, 动态硫化

热塑性弹性体(TPE)具有与硫化橡胶相似的使用性能,即硫化过程中生成交联结构。将硫化橡胶重新加热到原来成型温度,不能使之软化或热塑性流动。相反,TPE 加热到成型温度可以再次软化,废品和边角料可以重新成型加工和多次反复利用,与传统的橡胶硫化工艺相比,TPE 适用的热塑性成型工艺速度快、周期短、效率高,所需设备投资也比较少,可用真空成型、吹塑成型等传统橡胶不能使用的方法加工。

共混型 TPE 的发展在共混技术上经历了简单机械共混、部分动态硫化共混和完全动态硫化共混 3 个阶段^[1]。采用简单机械共混难以获得理想的改性效果。共混型 TPE 的发展方向是动态硫化共混,它已成为结晶型聚烯烃塑料与橡胶共混制备 TPE 的有效手段之一,这类产品也得到了广泛的工业应用。

EPDM 应用广泛,成本低,合成工艺简单,具有良好的耐候性和耐臭氧性等性能,但加工性能较差^[2]。为此人们通过 EPDM 和 PP 共混来进行改性。PP 是一种通用塑料,

具有密度低,耐腐蚀性、耐热性和耐磨性好等优异性能,然而也存在脆性大、着色性和耐候性差等缺点。以 EPDM 为主的并用胶料,既有高耐热 PP 与高抗冲击 EPDM 结合的性能,又适于注射成型,具有广泛的实用性。

本课题对 EPDM/PP 共混物采用的共混比、共混工艺条件、工艺方法等进行了探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, ESPRON 505A, 日本三井株式会社提供; PP5014, 韩国三星公司提供; PP1303, 北京燕山石化公司产品; 粉末状 PP, 青岛石油化工厂产品; 其它助剂均为市售工业品。

1.2 基本配方

EPDM 母料配方: EPDM 100; 中超耐磨炭黑 5; 氧化锌 5; 碳酸钙 10; 硬脂酸 1; 环烷油 变量; 硫化剂 变量。

PP 母料配方: PP 100; PE 蜡 5; 抗氧化剂 1; 防老剂 1.5; 硬脂酸锌 1。

EPDM 与 PP 的共混比为 75/25, 70/30, 65/35, 60/40 和 55/45。

1.3 共混物的制备

通常制备共混型热塑性弹性体的混炼方式可分为两种:一是采用橡胶母炼胶与塑料

作者简介 郭红革,女,28岁。讲师。1996年毕业于青岛化工学院橡胶工程学院,获硕士学位。已发表论文 5 篇。

母料相共混的两步混炼法;另一种是将物料依次加入的一步混炼法。

(1) 两步混炼法。

EPDM $\xrightarrow{\text{低温塑炼}}$ 填料、软化剂 $\xrightarrow{\text{混炼}}$ 硫化剂 $\rightarrow$ EPDM 母炼胶。
 PP $\xrightarrow[170 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{高温塑炼}}$ PE 蜡、防老剂 $\xrightarrow{\text{混炼均匀}}$ 模压 $\rightarrow$ 试样。
 EPDM 母炼胶 $\rightarrow$ 试样。

(2) 一步混炼法。

PP、EPDM、填料、软化剂 $\xrightarrow[170 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{高温混炼均匀}}$ 硫化剂、防老剂 $\xrightarrow[\text{模压}]{\text{动态硫化}}$ 试样。

1.4 性能测试

胶料的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形用 XL-250A 型拉力机,按 GB/T 528—92 进行测试;撕裂强度按 GB/T 529—91 进行测试;压缩永久变形按 GB 7759—87 进行测试。

压缩永久变形 K 按下式进行计算:

$$K = [(h_0 - h_2) / (h_0 - h_1)] \times 100\%$$

式中 h_0 为压缩前试样高度; h_1 为压缩后试样高度, $h_1 = 4.72$; h_2 为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温压缩 22 h, 自然冷却 30 min 恢复后的试样高度。

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92, 采用 XHS 型邵尔橡塑硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 共混条件及共混比的选择

由于动态硫化是在熔体混炼期间进行的,故要求混炼温度高于树脂组分的熔点,通过 DSC 实验,测得所选用的 PP1303 的熔点为 $173\text{ }^{\circ}\text{C}$, PP5014 为 $169\text{ }^{\circ}\text{C}$, 粉末状 PP 为 $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。选用的 EPDM 中第 3 组分为亚乙基降冰片烯 (ENB), ENB 的 α 碳原子含有 2 个活泼氢,通常在 $160 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不发生硫化返原,达到 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始呈现硫化返原现象,初步确定共混温度为 $170 \sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

用硫黄硫化体系硫化 EPDM 的硫化曲线如图 1 所示。

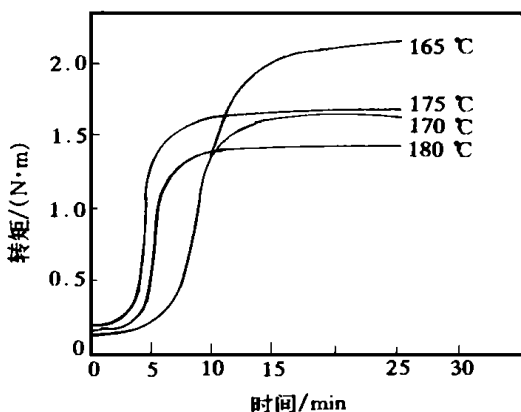


图 1 不同温度下硫黄硫化 EPDM 的硫化曲线

按常规,最适宜硫化时间是达到最大交联程度的 90% 的时间^[3]。但据文献介绍,物理性能达到最佳的硫化时间为 t_{70} 。本试验在不同温度下达到 t_{70} 的时间均在 10 min 左右,只是转矩不同,转矩高低代表胶料流动性的好坏,转矩低即流动性好。因此,混炼温度要控制在 $175 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 动态硫化时间为 10 min。

动态硫化的 EPDM 和 PP, 当 EPDM/PP 共混比达 75/25 时,仍可形成以橡胶为分散相的海岛结构^[4]。本试验选取 EPDM/PP 共混比为 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45 进行动态硫化共混。试验结果见图 2。

从图 2 可以看出,共混物的拉伸强度和硬度随 PP 用量的增大而增大;扯断伸长率在 PP 用量为 35 份 (即 EPDM/PP 共混比为 65/35) 时出现峰值,这可能是因为在某一特定剪切条件下,在此共混比时 EPDM 的交联和分散速率相匹配,使 EPDM 分散相颗粒粒径最小的缘故。

2.2 PP 种类的选择

分别选用 3 种不同牌号的 PP 与 EPDM 共混制得热塑性弹性体,测定其物理性能,结果见表 1。

比较 3 种 PP 的辊上加工性能和物理性能发现, PP1303 脱辊性好,综合性能也较好。EPDM/PP 热塑性弹性体的性能与其塑料相

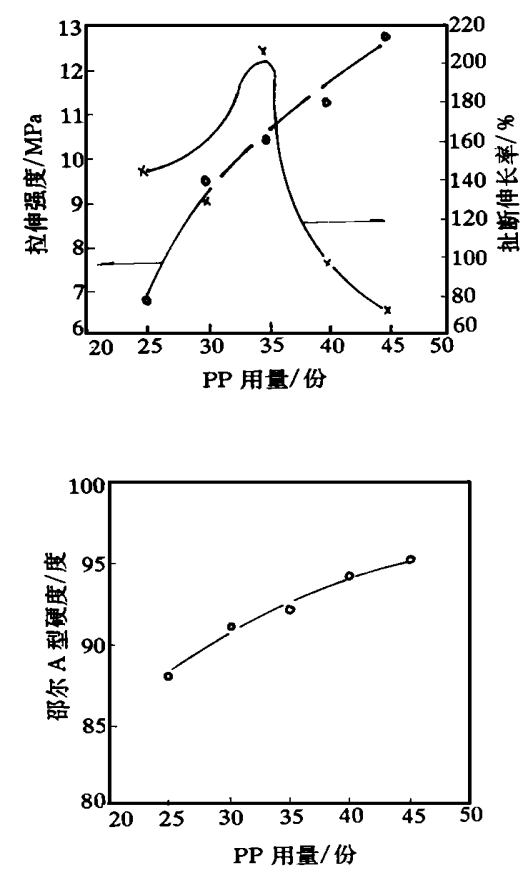


图 2 EPDM/PP 共混物不同橡塑比的性能

表 1 不同牌号 PP 制得的 EPDM/PP 共混物的物理性能

项 目	粉末状 PP	PP5014	PP1303
熔融指数/[$\text{cm}^3/(10\text{ min})^{-1}$]	1.96	2.81	1.13
邵尔 A 型硬度/度	93	96	90
拉伸强度/MPa	10.20	9.67	9.06
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	52.5	48.1	40.1
扯断伸长率/%	320	140	363
压缩永久变形/%	35	36	38

的熔融指数有关,对于确定结构的 PP,其熔融指数的大小,既表征聚合物流动性能好坏,也反映其相对分子质量的大小。熔融指数小(即相对分子质量高)的 PP 制备的热塑性硫化胶(TPV),由于基体本身拉伸强度高,扯断

伸长率大,因而 TPV 的性能也好。从橡胶相分析上看,用熔融指数小的 PP 制备的 TPV 橡胶相粒径小,这也是使 TPV 扯断伸长率大、拉伸强度高的原因之一,与我们的试验结果相吻合。

2.3 混炼方式的影响

两种混炼方式对共混体系性能的影响如表 2 所示。

表 2 混炼方式对共混体系性能的影响

项 目	硫化体系及共混方式			
	硫黄		硫黄共硫化剂 TAIC	
	一步	二步	一步	二步
邵尔 A 型硬度/度	83	85	85	84
拉伸强度/MPa	12.15	10.90	10.30	8.91
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	50.1	50.3	54.9	53.8
扯断伸长率/%	478	440	457	400
屈挠寿命/万次	> 10	—	> 10	—

从表 2 可以看出,加入共硫化剂的共混体系其拉伸强度稍差,撕裂强度较好,扯断伸长率相差不大。一步共混法不但性能稍好,而且可简化操作工艺流程、降低成本。因此,下面的试验均采用硫黄硫化体系与硫黄硫化体系加共硫化剂的一步混炼法。

2.4 软化剂用量对共混体系的影响

本试验主要是制备软质 EPDM/PP 的 TPV 材料,通过加入一定量的软化剂来降低硬度。软化剂用量与共混体系性能的关系如图 3 所示。

由图 3 可知,随着软化剂用量的增大,其硬度和扯断永久变形有所改善,拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率均明显降低,因此,软化剂用量要控制在 30 份以内。

2.5 返炼对共混物性能的影响

热塑性弹性体之所以受到重视,是因为它能重复使用,不需要再硫化,可采用塑料的成型方法进行加工,边角余料可以再利用。为了考察所优选出的共混物是否具有热塑性和可重复加工性,将其在原加工温度下反复回炼,模压成型,测其物理性能。试验结果见表 3。

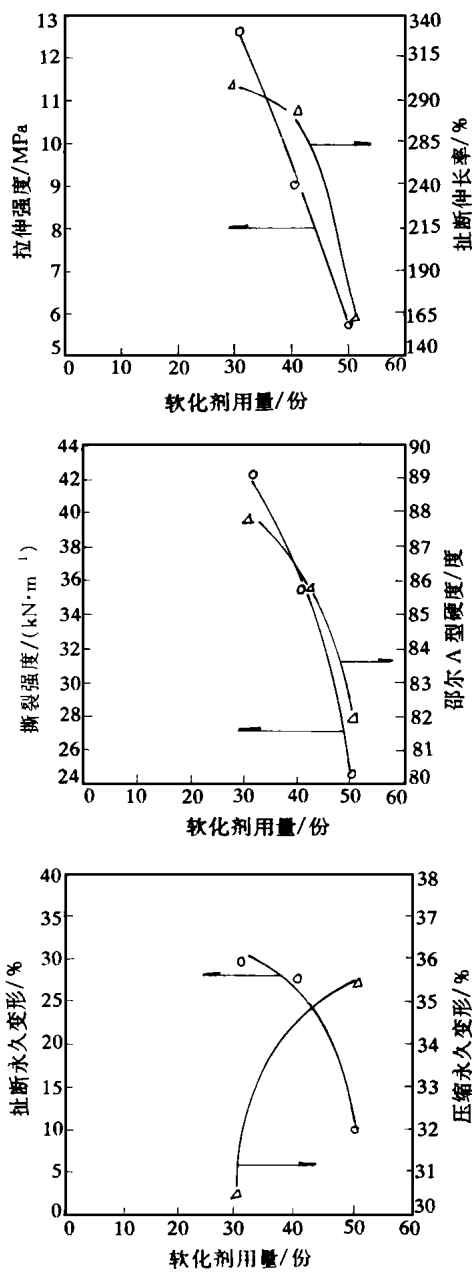


图 3 不同软化剂用量对共混物物理性能的影响

共混物经 3 次返炼均可模压成型。经过第 1, 2 次返炼, 材料的拉伸强度增大, 这是因为 EPDM/PP 两相分布趋于均匀, 两相渗透性加强, EPDM 颗粒逐渐细微化, 返炼 3 次后拉伸强度的下降可能是由于动态硫化时间较长, PP 的相对分子质量减小这一因素变得突出造成的。而其它性能变化不大, 则说明共

表 3 返炼对材料性能的影响

性 能	返炼情况			
	未返炼	返炼 1 次	返炼 2 次	返炼 3 次
邵尔 A 型硬度/度	88	86	86	86
拉伸强度/MPa	8.92	9.55	10.21	9.07
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36.30	35.34	32.81	35.34
扯断伸长率/%	340	310	300	380
扯断永久变形/%	28	25	25	32
压缩永久变形/%	40.0	36.5	37.5	38.0

混物具有热塑性。

共混比为 65/35 时, 共混物材料的拉伸应力-应变曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在应力-应变曲线上没有屈服现象, 所得材料具有典型的弹性特征。

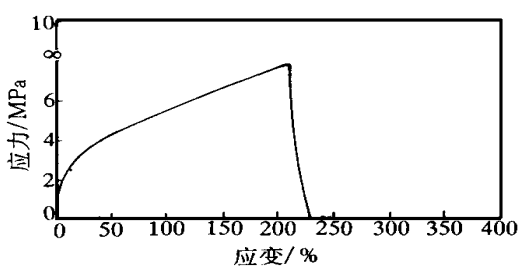


图 4 共混物材料的应力-应变曲线

3 结论

当 EPDM/PP 共混比为 65/35 时, 材料的物理性能最佳, PP 采用北京燕山石化公司的 PP1303 可获得较好的综合性能; 软化剂用量应控制在 30 份以内; 所制得的 EPDM/PP 共混物经返炼后, 性能变化不大, 说明共混物具有热塑性弹性体的特征。

参考文献

- 1 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 北京: 北京科学技术出版社, 1991. 335 ~ 337
- 2 姜诚玉. 乙丙橡胶的合成与加工工艺. 北京: 化学工业出版社, 1981. 354 ~ 360
- 3 霍玉云, 赵葆卫, 关锐峰. 三元乙丙橡胶硫化特性的研究. 特种橡胶制品, 1990(2): 16 ~ 24
- 4 耿海萍, 朱玉俊, 伍社毛. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的分散粒径的研究. 合成橡胶工业, 1995 18(1): 23 ~ 25

Study on Dynamically Cured EPDM/PP TPE

Guo Hongge, Pan Jiongxi, Guo Hongwei, Wang Fengmin and Duan Yuzhong

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The influence of blending ratio, PP type, curing system, mixing method and softener level on the properties of EPDM/PP TPE was investigated. The results showed that the tensile strength was greater than 8 MPa, the elongation at break was 400%, the tear strength was 40 kN·m⁻¹, the flex fatigue life was more than 100 kc and the hardness (Shore A) was 70~80 when the EPDM/PP was blended with the ratio of 65/35 and prepared with the one step mixing method; 30 phr of softener was suitable.

Keywords EPDM, PP, TPE, dynamic vulcanization

国外简讯 9 则

△美国 FDA 将继续保持对植入硅橡胶隆胸的限制。因为仍有妇女状告硅橡胶植入物引起乳腺癌和其它疾病。

RPN, 1997-11-03, P3

△罗纳-普朗克公司在上海多功能技术广场的一期工程投入使用。一期工程共耗资 2 400 万美元, 包括一个硅橡胶生产厂, 4 个化学药品应用试验室, 两个仓库和一个行政大楼。

RPN, 1997-11-03, P4

△大陆公司计划投资 59 万美元与荷兰 Rigida 公司合作生产一种性能可靠的无内胎自行车轮胎, 这种轮胎已由这两家公司申请了专利。

RPN, 1997-11-24, P3

△据美国妇女保健公司宣布, Reality 女用避孕套已进入加拿大市场。该公司声称这是他们自己新的革命化选择战略目标的一部分。目前该产品已在美国和其它 5 个国家销售。

RPN, 1997-12-01, P3

△洛德公司最近投资 850 万美元为其在伊利的工业制品分公司设立和装备了一个新的设计和研究开发中心。中心实验室装备了

液压动力加工车间。

RPN, 1997-12-01, P4

△据 Freedonia 集团公司估算, 世界橡胶加工助剂的年平均需求量将增长 3.6%, 到 2001 年将达到 38.6 万 t, 而促进剂 2001 年需求量将达到 26.1 万 t。亚洲仍将是增幅最大的地区。

RPN, 1997-12-01, P4

△罗纳普朗克计划将其欧洲的沉淀法白炭黑生产能力提高 40%, 该公司计划增加一条生产线, 将其在欧洲的年生产能力从 7 万 t 提高到 10 万 t。约有 2/3 的新增生产能力将在 1999 年中期投产。

RPN, 1997-12-01, P4

△杜邦道和日本 Showa 公司将于 1998 年 1 月在日本开办一个新合资公司销售合成橡胶, 杜邦道拥有 65% 的股份。新公司名为杜邦道弹性体日本公司。

RPN, 1997-12-08, P4

△为加强在亚洲的地位, 德国萨计划在未来 18 个月内将其在台湾 Ta Yuan 联合白炭黑工业公司的沉淀法白炭黑的生产能力提高 30%。目前亚洲市场对白炭黑的需求量为 25 万 t。

ERJ, 178[7], 14 (1997)