不同硫化体系动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体流变性能的研究

肖 汉文　黄世强　蒋　涛
（湖北大学化学与材料科学学院, 武汉　430062）

摘要　研究了不同硫化体系、硫化剂用量及共混比对 EPDM/PP 共混物流变性能的影响。结果表明, 选择酚醛树脂硫化体系、控制酚醛树脂用量为 5 份以及 EPDM/PP 共混比为 50/50, 可以得到挤出表面最为光滑的共混物。

关键词　EPDM, PP, 共混, 硫化体系, 流变性能

由于动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体具有重要的商业价值, 因此国内外对这类热塑性弹性体流变性能的研究非常重视[1]。本课题就不同硫化体系、硫化剂用量及 EPDM/PP 共混比对共混物流变性能的影响进行了研究。

1　实验

1.1　原材料

EPDM, 牌号为 EP35, 第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB), 日本合成橡胶公司产品; PP, 牌号为 T300, 上海石化股份公司产品; 硫化剂及其它配合剂均为橡胶工业常用产品。

1.2　主要仪器和设备

160 mm×320 mm 开炼机, 上海橡胶机械厂产品; Instron-3211 型毛细管流变仪, 英国产品; V 型 LKB 超薄冷冻切片机, 瑞士产品; H-806 型透射电子显微镜(TEM), 日本产品。

1.3　试样制备

试样制备工艺流程如下:

PP 投入开炼机 $\xrightarrow{\text{EPDM、硫化剂、促进剂}}$ 动态硫化 $\xrightarrow{\text{防老剂}}$ 出片 ⟶ 返炼 ⟶ 造粒。

1.4　性能测试

将 EPDM/PP 共混物小颗粒加入料筒内, 调节流变仪温度至 200 ℃使之预热 5 min 后挤出。试验条件: 毛细管直径为 0.121 2 cm, 管长 5.13 cm, 入口角 90°, 料筒直径 0.952 9 cm, 柱塞速度分别为 0.06, 0.20, 0.60, 2.00, 6.00, 20.00 cm·min^{-1}; TEM 试样用的是用 V 型 LKB 超薄冷冻切片机于 −100 ℃左右温度下切下的超薄切片, 为了增加两相反差, 用四氧化锇与 ENB 双键反应使 EPDM 相变黑。

2　结果与讨论

2.1　硫化剂用量对共混物流变性能的影响

用不同用量酚醛树脂和硫黄硫化 EPDM/PP 共混比为 60/40 的共混物, 其表观粘度 η_a 随剪切应力 τ 变化的流动曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 曲线 3 由于共混物中橡胶相粒径最大[1], 交联密度最高, 因而表观粘度最高; 曲线 1 则由于交联密度最小, 在低剪切应力下具有较高的表观粘度, 而在高剪切应力下其表观粘度下降较快, 流动性最好; 曲线 2 则位于上述两者之间。

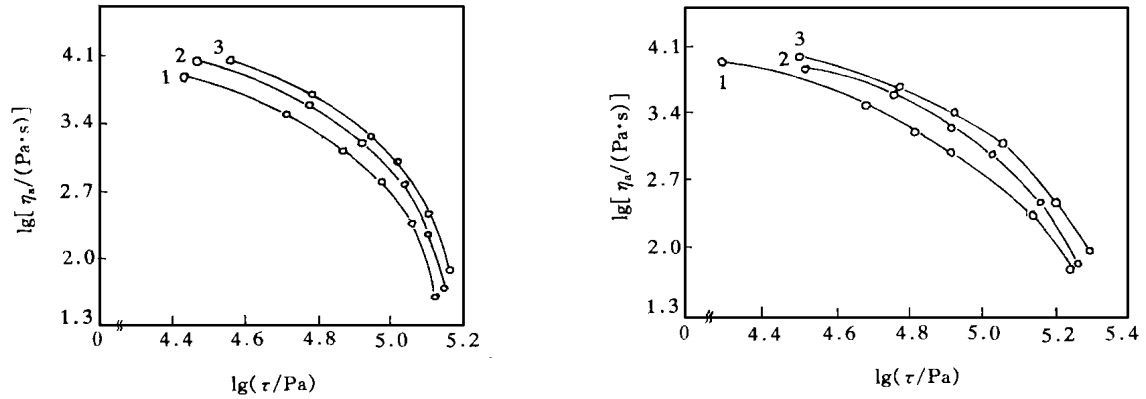
观察挤出物发现, 硫化剂用量小的 EPDM/PP 共混挤出物的表面更光滑, 这是由于橡胶相粒径和交联密度不同所致。用 5 份酚醛树脂硫化 EPDM/PP 共混比为 60/40 的共混物, 可得到表面较为光滑的挤出共混物。

2.2　共混比对共混物流变性能的影响

用酚醛树脂和硫黄硫化的不同共混比 EPDM/PP 共混物的表观粘度随剪切应力变化的流动曲线如图 2 所示。

从图 2 看出, 共混物表观粘度随 EPDM/PP 共混物中 EPDM 用量的增大而增大。这是因为当共混物中橡胶的用量增大时, EPDM/PP 两相间的分子链缠结作用增强, 使 PP 连续相的流动阻力增大, 导致共混物表观粘度提高。

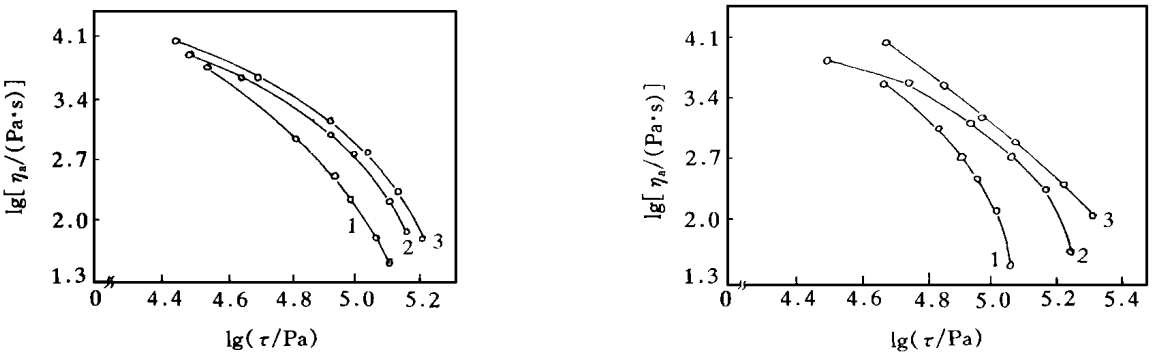
作者简介　肖汉文, 男, 36 岁。助教, 硕士。1998 年毕业于湖北大学化学与材料科学学院有机化学专业。已发表论文 6 篇。



(a)酚醛树脂硫化
酚醛树脂用量: 1—1. 2 份; 2—2. 1 份; 3—3. 0 份

(b)硫黄硫化
硫黄用量: 1—0. 48 份; 2—0. 84 份; 3—1. 20 份

图 1 不同用量硫化剂动态硫化的 **EPDM/ PP** 共混物的 η_a-τ 曲线



(a)酚醛树脂(用量为 5 份)硫化

(b)硫黄(用量为 2 份)硫化

图 2 动态硫化不同共混比 **EPDM/ PP** 共混物的 η_a-τ 曲线

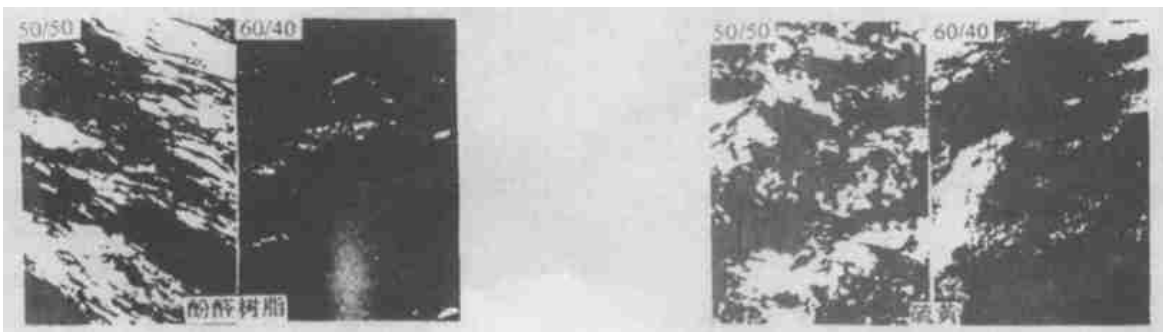
EPDM/ PP 共混比: 1—50/ 50; 2—60/ 40; 3—70/ 30

观察挤出物发现, 随着 EPDM/PP 共混物中橡胶用量的增大, 挤出物表面逐渐变得不光滑, 当用硫黄硫化的 EPDM/PP 共混物的共混比为 70/30 时, 挤出物表面已十分粗糙, 这是由于 EPDM 用量大, 发生弹性变形的橡胶相粒子多, 在流动过程中挤出物变形大所致。用 5 份酚醛树脂硫化的共混比为 50/50 的 EPDM/PP 共混物, 其挤出共混物表面最为光滑。

2. 3 硫化体系对共混物流变性能的影响

观察用酚醛树脂硫化体系(酚醛树脂 5 份, 氯化亚锡 1 份)和硫黄硫化体系(硫黄 2 份, 硬脂酸 1 份, 氧化锌 5 份, 促进剂 TMTD 1 份, 促进剂 DM 0. 5 份)硫化的 EPDM/PP 共混挤出物表面可以发现, 用酚醛树脂硫化体系硫化的 EPDM/PP 共混挤出物的表面更为光滑。黄世强等[2] 认为, 用这两种硫化体系硫化的共混物的形态结构对它们的加工性能有决定性的影响。不同硫化体系硫化相同共混比 EPDM/PP 共混物的 TEM 照片如图 3 所示。

从图3可以明显看出它们的形态结构差



(a)酚醛树脂硫化

(b)硫黄硫化

图 3 不同硫化体系硫化相同共混比 **EPDM/ PP** 共混物的 **TEM** 照片

异,这进一步证明了黄世强等人的观点。当然,共混物形态结构的不同与这两种硫化体系交联速度,橡胶相粒径、交联密度等诸多因素有关。

3 结论

(1)EPDM/PP 共混物的流动性源于具有热塑性质的 PP 连续相的流动,EPDM 相粒子对 PP 有增粘作用。当 EPDM 用量减小(EPDM 相粒径也随之减小)时,共混物的流动性增强。

(2)用酚醛树脂或硫黄这两种硫化体系硫化的 EPDM/PP 共混物的流变性能相差较大,当酚醛树脂用量为 5 份,EPDM/PP 共混比分别为 70/30,60/40 和 50/50 时,共混比为 50/50 的挤出物表面最为光滑。

参考文献

1 耿海萍,朱玉俊,伍社毛. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的流变性能. 合成橡胶工业,1985,18(6):354~356

2 黄世强,肖汉文. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体. 化工新型材料,1997,25(11):14~16

收稿日期　1999-06-20

Rheological Properties of Dynamically Vulcanized Thermoplastic EPDM/PP Elastomers with Different Curing Systems

Xiao Hanwen, Huang Shiqiang and Jiang Tao

(Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract The influence of the curing system type and level and the rubber/plastics ratio on the rheological properties of EPDM/PP blends was investigated. The results showed that the extrudate with the most smooth surface was obtained when 5 phr of phenolic resin and 50/50 blending ratio of EPDM/PP were used.

Keywords EPDM, PP, blend, curing system, rheological property