

动态硫化法制备 EPDM/聚酰胺共混型热塑性弹性体的研究

黄 华, 杨俊岭, 张隐西

(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘要:介绍了动态硫化法制备 EPDM/聚酰胺(PA)共混型热塑性弹性体的研究。试验结果表明,采用 EPDM 52、PA 35、二元乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPM-g-MAH) 13、硫黄 2 的配方胶料可以制备力学性能和耐热老化性能好的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体。扫描电镜分析表明,加相容剂 EPM-g-MAH 的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的 EPDM 相以微米级粒子形态均匀分布在 PA 连续相中。

关键词:聚酰胺;相容剂;EPDM;动态硫化;热塑性弹性体

中图分类号:T Q323. 6; T Q333. 4 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2001)11-0651-04

橡胶与聚酰胺(PA)的共混分为 2 类。一类是利用橡胶增韧 PA。这方面的典型例子是 1976 年美国杜邦公司以 EPDM 为增韧剂,开发出超韧 PA。现在,这类共混技术已经很成熟。另一类是利用 PA 增强橡胶。这类共混物有 2 种硫化方式,一种是橡胶与 PA 共混后再硫化,张祥福等^[1]研究了相容剂在 EPDM/PA 共混物中的应用;另一种即是采用动态硫化法制备热塑性弹性体,这方面研究较多的是 NBR/PA 共混体系的动态硫化^[2,3],而采用动态硫化法制备 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的报道还很少,目前仅有几篇专利^[4,5]。

本课题采用相容剂改善了 EPDM/PA 共混体系的相容性并用动态硫化法制备了 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体,还从性能、结构和形态上对这一热塑性弹性体进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

PA, 尼龙 1010/66/6 共聚比为 70/20/10, 上海赛璐璐厂产品; EPDM, 牌号 EP4045H, 日本三井化工公司产品; 二元乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPM-g-MAH), 牌号 1801, 美国埃克森公

司产品; 三元乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH), 自制; 端羧基液体丁腈橡胶, 牌号 Krynac 7. 50, 德国拜耳公司产品; 其余为橡胶工业常用原材料。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪, 德国 HAAKE 公司产品; S-2150 型扫描电镜(SEM), 日本日立公司产品。

1.3 试样制备

胶料在流变仪(模腔温度为 180 °C; 转子转速为 80 r·min⁻¹)中混炼。混炼工艺为: PA、相容剂和 EPDM 共混 4 min 后加入硫化剂, 继续混炼 8 min, 出料, 剪碎后再混炼 3 min, 出料。混炼胶在开炼机上压成 1 mm 厚的胶片待用。

1.4 性能测试

物理性能按相应国家标准测试。

SEM 分析步骤: ①试样置于液氮中低温脆断; ②试样断面在正庚烷中刻蚀 24 h; ③真空喷金试样断面; ④用 SEM 观察试样断面形态。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对 EPDM/PA 热塑性弹性体力学性能的影响

EPDM/PA 共混物是典型的不相容体系, 只有采用合适的相容剂, 才能制得有实用价值的共混型热塑性弹性体。不同相容剂对

作者简介: 黄华(1970-), 女, 江苏吴县人, 上海交通大学讲师, 博士, 从事高分子材料的聚合和加工研究。

EPDM/PA 共混型热塑性弹性体力学性能的影响见表1。从表1可以看出,采用EPM-g-MAH作相容剂的热塑性弹性体拉伸强度和扯断伸长率最高,PA相和EPDM相的相容性最好。因此,对EPM-g-MAH进一步试验。

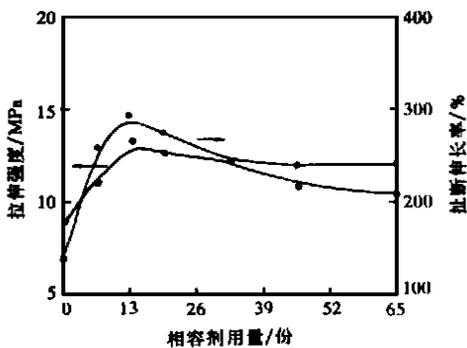
EPM-g-MAH用量对EPDM/PA共混型热塑性弹性体力学性能的影响如图1所示。从图1可以看出,相容剂用量为13份时,热塑性弹

表1 不同相容剂对EPDM/PA共混型热塑性弹性体力学性能的影响

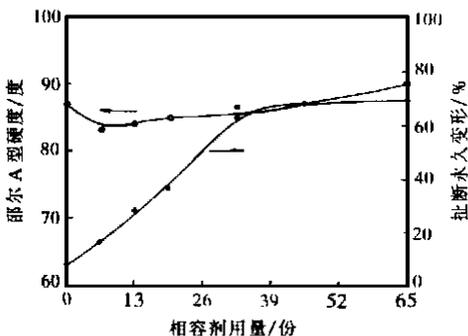
性能	EPM-g-MAH	EPDM-g-MAH	端羧基液体丁腈橡胶
100%定伸应力/MPa	7.3	7.0	—
拉伸强度/MPa	13.3	10.1	4.2
扯断伸长率/%	295	204	61
邵尔A型硬度/度	85	86	76
扯断永久变形/%	72	10	15

注:试验配方:EPDM 52;PA 35;相容剂 13;硫黄

2。



(a) 拉伸强度和扯断伸长率



(b) 邵尔A型硬度和扯断永久变形

图1 EPM-g-MAH用量对EPDM/PA共混型热塑性弹性体力学性能的影响

试验配方:EPDM+EPDM-g-MAH 65;PA 35;硫黄 2

性体的拉伸强度和扯断伸长率达到最大值。这是因为EPM-g-MAH本身不能交联,当其用量小于13份时,对EPDM相和PA相的相容作用不充分,两相的相容性不好,导致热塑性弹性体的力学性能较低;EPM-g-MAH用量大于13份时,EPDM相中不能硫化交联的EPM-g-MAH量过大,导致热塑性弹性体力学性能降低。

2.2 硫化剂对EPDM/PA热塑性弹性体力学性能的影响

分别用酚醛树脂、硫化剂DCP和硫黄作EPDM/PA共混型热塑性弹性体的硫化剂进行试验。结果得出,用酚醛树脂和硫化剂DCP作硫化剂的热塑性弹性体力学性能较用硫黄作硫化剂的热塑性弹性体低得多。在纯PA中加入与共混型热塑性弹性体所用用量相同的酚醛树脂,结果PA全部变为粉末,说明在硫化条件下PA可能与酚醛树脂反应。另外,硫化剂DCP可能会引起PA降解。因此,选用硫黄作硫化剂制备EPDM/PA共混型热塑性弹性体较好。

硫黄用量对EPDM/PA共混型热塑性弹性体力学性能的影响见图2。从图2可以看出,当硫黄用量从0增大到2份时,热塑性弹性体的拉伸强度和扯断伸长率逐渐增大;硫黄用量大于2份,热塑性弹性体的拉伸强度和扯断伸长率呈减小趋势。这是由于硫黄用量为0~2份时,随着硫黄用量增大,EPDM相的交联程度提高和分子间的作用力增大,热塑性弹性体的力学性能提高;硫黄用量超过2份后,EPDM相的交联程度过高,造成热塑性弹性体中

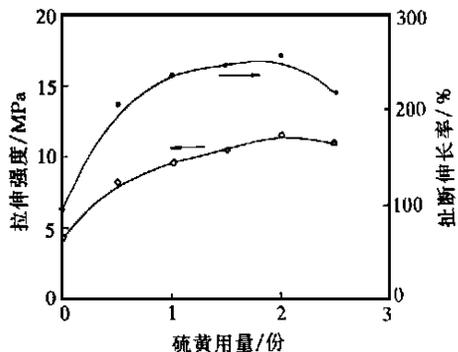


图2 硫黄用量对EPDM/PA共混型热塑性弹性体力学性能的影响

试验配方:EPDM 52;PA 35;EPM-g-MAH 13

EPDM 粒子粒径过大, 而 EPDM 在热塑性弹性体中是作为分散相存在的, 是应力集中点, 其粒子粒径过大会对热塑性弹性体(整体)造成很强的破坏性, 因此, 这时热塑性弹性体的拉伸强度和扯断伸长率减小。

2.3 PA 用量对 EPDM/PA 热塑性弹性体力学性能的影响

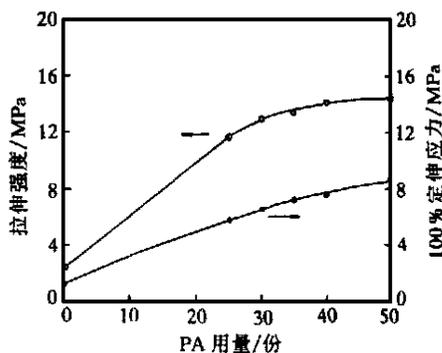
PA 用量对 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体力学性能的影响见图 3。从图 3 可以看出, 随着 PA 用量增大, 热塑性弹性体的力学性能提高; PA 用量为 40 份时, 扯断伸长率达到最大值。

2.4 EPDM/PA 热塑性弹性体的耐热老化性能

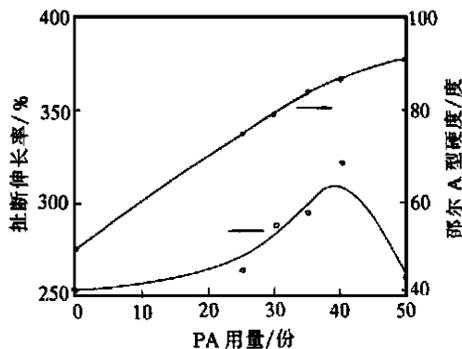
EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的耐热老化性能见表 2。从表 2 可以看出, 与 EPDM 硫化胶、纯 PA 相比, 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 120\text{ h}$ 热空气老化后, EPDM/PA 共混型热塑性弹性体仍具有较大的拉伸强度和扯断伸长率。

2.5 SEM 分析

动态硫化法制备的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体结构是交联的 EPDM 粒子相分散在 PA 连续相中, EPDM 粒子粒径的大小对热塑性弹性体的力学性能影响很大。EPDM 和 PA 极性相差悬殊, 相容性很差, 共混时需要加入相容剂。为观察相容剂的作用, 对加相容剂和不加相容剂的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体进行了 SEM 分析, 其 SEM 照片如图 4 所示(图中空洞部分为正庚烷刻蚀掉的 EPDM 相)。从图 4 可以看出, 不加相容剂的热塑性弹性体相容性很差, EPDM 相在 PA 连续相中的分散性不好, EPDM 粒子粒径大; 加相容剂的热塑性弹性体相容性好, EPDM 粒子均匀分散



(a) 拉伸强度和 100% 定伸应力



(b) 扯断伸长率和邵尔 A 型硬度

图 3 PA 用量对 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体力学性能的影响

试验配方: PA+EPDM+EPM-g-MAH 100
(EPDM/EPM-g-MAH 80/20); 硫黄 2

于 PA 连续相中, 且粒径很小, 约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

3 结论

(1) 用 PA 35、EPDM 52、EPM-g-MAH 13、硫黄 2 的配方胶料, 采用动态硫化法, 可以制备力学性能和耐热老化性能好的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体。

(2) SEM 分析表明, 加入相容剂 EPM-g-MAH 的 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的

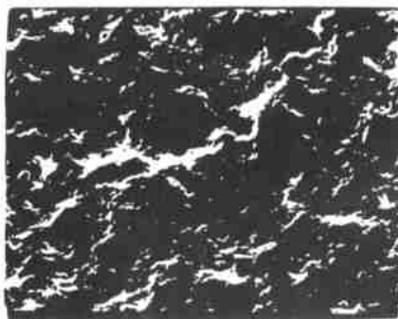
表 2 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的耐热老化性能

试 样	150 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$		150 $^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$		150 $^{\circ}\text{C}\times 120\text{ h}$	
	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
纯 PA	34.6	6.7	26.6	3.2	25.9	1.3
EPDM 硫化胶 ¹⁾	2.2	178	2.6	132	2.2	89
EPDM/PA 热塑性弹性体 ²⁾	13.5	277	13.6	209	11.4	188

注: 1) 试验配方: EPDM 100, 硫黄 2; 硫化条件: $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。2) 试验配方: EPDM 52, PA 35, EPM-g-MAH 13, 硫黄 2。



(a)无相容剂



(b)EPM-g-MAH 用量 6 份

图 4 EPDM/PA 共混型热塑性弹性体的 SEM 照片

试验配方: PA 70; EPDM + EPM-g-MAH 30; 硫黄 2

EPDM 相以微米级粒子形态均匀分布在 PA 连续相中。

参考文献:

- [1] 张祥福, 张隐西, 郑海鸥, 等. 相容剂在三元乙丙橡胶/聚酰胺共混物中的应用[J]. 橡胶工业, 1994, 41(1): 42-47.
- [2] Coran A Y, Patel R. Rubber-thermoplastic compositions. Part II. NBR-nylon thermoplastic elastomeric compositions[J].

Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53(4): 781.

- [3] Do In Hwan, Kim Byung Kyu. Thermoplastic vulcanizates (TPV). I. Elasticity estimation of PP-EPDM and nylbr-NBR TPV[J]. Komu Hakhoeki, 1994, 29(1): 48-58.
- [4] Olivier, Errol J. Polyamide thermoplastic elastomer obtained by blending[P]. USA; USP 5 525 668, 1996-06-11.
- [5] Olivier, Errol J. Polyamide thermoplastic elastomer obtained by blending[P]. USA; USP 5 397 835, 1995-03-14.

收稿日期: 2001-06-18

欢迎订阅 2002 年《橡胶市场》

《橡胶市场》是全国橡胶工业信息总站编辑出版的, 目前国内橡胶行业唯一的一份全面反映橡胶工业市场动态的综合信息刊物。它具有发行量大、发行面广、影响面大、针对性强的特点, 深受厂长(经理)、供销及科技人员的欢迎。本刊发行到整个橡胶行业及生胶、助剂、骨架材料、橡胶机械、测试仪器的生产及经销单位, 还发行至橡胶制品的经销及使用单位, 是沟通生产、经营与用户关系的桥梁和加强它们之间联系的纽带。

《橡胶市场》除保持原有的方针政策、行业发展、国内外最新价格动态、海外市场、海外消息、贸易机会、供求天地、中外合资、市场预测、市场动态、网员之窗、新品动态、调剂余缺、技术转让、企业介绍、行业动态、经营策略、行业统计信息、进出口情况统计等栏目外, 2002 年新开辟橡胶助剂、合成橡胶、橡胶机械与测试仪器和

河北衡水橡胶城供求园地等栏目, 其突出特点是针对性强、信息快、实用价值高! 《橡胶市场》为半月刊, 为满足广大读者的要求, 2002 年将改版为大 16 开本, 并增加版面, 每月 1 日和 15 日出版, 全年工本费 220 元。

订阅办法:

1. 单位及个人均可订阅, 份数不限, 订款 1 次付清。
2. 订费由银行汇款, 请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部, 开户银行: 北京工行海淀支行永定路分理处。帐号: 033009-53。邮局汇款请寄至全国橡胶工业信息总站。详细地址: 北京海淀区阜石路甲 19 号北京橡胶工业研究设计院内; 邮政编码: 100039; 电话: (010) 68182211-2150; 传真: (010) 68164371; 联系人: 赏琦 杨静。

全国橡胶工业信息总站
《橡胶市场》编辑部