

相容剂及硫化体系对 EPDM/LDPE 热塑性弹性体性能的影响

徐雪梅, 揣成智, 王福强

(天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要:采用两种不同硫化体系通过动态硫化工艺制备 EPDM/LDPE 热塑性弹性体(TPE), 并采用 EVA 对体系进行相容。结果表明:随着 EVA 用量的增大, EPDM/LDPE 共混物的剪切粘度逐渐减小, 加工流动性提高;与硫黄硫化 EPDM/LDPE TPE 相比, 过氧化物硫化 EPDM/LDPE TPE 的物理性能较差, 耐热性能较好;当 EVA 用量为 18 份时, EPDM/LDPE TPE 的综合性能较好。

关键词:硫化体系;动态硫化;热塑性弹性体;相容剂

中图分类号:TQ334.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0601-04

热塑性弹性体(TPE)是 20 世纪 50 年代发展起来的一种新型高分子材料, 其在高温下具有热塑性塑料的可熔融加工性, 在常温下具有硫化橡胶的弹性^[1]。TPE 按其成分不同可分为:苯乙烯类、聚烯烃类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类及氯乙烯类^[2], 其中, 聚烯烃类 TPE 是发展较快的一个品种。

目前的聚烯烃类 TPE 主要是以 EPR 为基础构成的弹性体, 其中 EPR 构成分子链中的弹性段, 结晶性聚烯烃构成分子链中的刚性段^[3]。近年来, EPDM/PP TPE 是聚烯烃弹性体的主要品种之一, 可广泛采用注塑、挤出、吹塑及模压等工艺加工成型, 应用范围遍布汽车、建筑、医疗、电子、电气及机械等领域。

本工作分别采用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系制备 EPDM/低密度聚乙烯(LDPE) TPE, 研究相容剂 EVA 和硫化体系对 TPE 物理性能和耐热性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

LDPE, 牌号 I12A, 中国石化北京燕山石油化工有限公司产品; EPDM, 牌号 EP4045, 日本

三井石油化学公司产品; 乙烯-醋酸乙烯酯(EVA), 牌号 28-150, 法国阿托菲纳公司产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP), 化学纯, 上海天莲精细化工有限公司产品; 升华硫, 化学纯, 天津江天化工技术有限公司产品; 氧化锌, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司产品; 硬脂酸, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂产品; 二硫化四甲基秋兰姆(促进剂 TMTD), 天津开发区乐泰化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; SL-45 型压力成型机, 上海第一橡胶机械厂产品; 25 t 平板硫化机, 国营青岛化工机械厂产品; 仿 Z116 型橡胶冲击弹性试验机, 天津市材料试验厂产品; Rh2100 型毛细管流变仪, 英国 Bolin Instrument 公司产品; DSC141 型差示扫描量热(DSC)仪, 法国赛特拉姆公司产品; CMT4503 型万能电子拉力机和 ZWK1320-2 型热变形维卡软化点试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.3 配方

1.3.1 硫黄硫化体系

LDPE 100, EPDM 66.7, 氧化锌 3.33, 硬脂酸 0.67, 硫黄 1, 促进剂 TMTD 0.5, 促进剂 DM 0.25, EVA 变量。

1.3.2 过氧化物硫化体系

LDPE 100, EPDM 66.7, 氧化锌 3.33, 硬脂酸 0.67, 硫化剂 DCP 1.8, EVA 变量。

1.4 试样制备

将 EPDM 置于常温两辊开炼机上塑炼 7 min, 调节辊距下片, 静置 24 h; 将 LDPE 和 EVA 在 130 °C 的两辊开炼机上塑炼, 塑化后加入 EPDM 合炼 5 min 得 EPDM/LDPE 共混物; 加入硫化剂混炼 10 min, 调大辊距下片, 将压力成型机升温至 170 °C, 将混炼胶片预热 5 min, 然后在 10 MPa 下保压 5 min, 最后冷压 3 min 出片得 EPDM/LDPE TPE。

1.5 测试分析

1.5.1 流变性能

EPDM/LDPE 共混物的流变性能采用毛细管流变仪进行测试, 毛细管直径为 1 mm, 长径比为 36, 试验温度为 130 °C。

1.5.2 DSC 分析

EPDM/LDPE TPE 的 DSC 曲线采用 DSC 仪进行测试, 称取 5 mg 干燥试样, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 温度范围为 50~220 °C, 空气气氛。

1.5.3 物理性能

EPDM/LDPE TPE 的邵尔 A 型硬度按《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》(GB/T 531—1999) 进行测试; 拉伸性能按《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》(GB/T 528—2009) 进行测试; 维卡软化温度按《热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定》(GB/T 1633—2004) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

EVA 用量对 EPDM/LDPE 共混物流变性能的影响如图 1 所示。

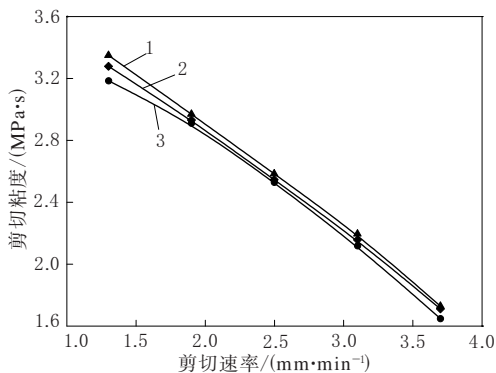
从图 1 可以看出, 随着剪切速率的增大, EPDM/LDPE 共混物的剪切粘度逐渐减小, 说明其为假塑性流体。随着 EVA 用量的增大, EPDM/LDPE 共混物的剪切粘度逐渐减小, 说明 EVA 可改善共混物体系的加工流动性。

2.2 DSC 分析

EVA 用量对 EPDM/LDPE TPE 的 DSC 曲

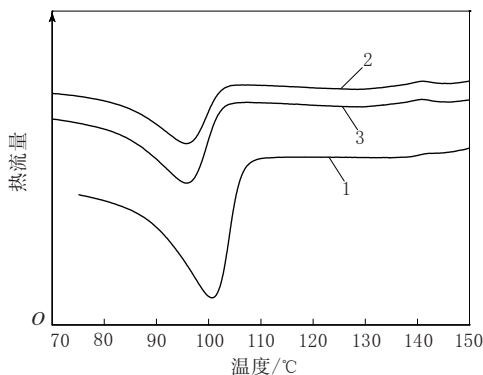
线影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出, EPDM/LDPE TPE 在 100 °C 左右呈现熔融吸热峰; 与未添加 EVA 的 TPE 相比, 加入 EVA 后 EPDM/LDPE TPE 的熔融峰所对应的温度略低, 且熔融峰的温度范围变宽。分析认为, EVA 是一种支化度较高的无规共聚物, 添加 EVA 后体系中分子链的柔顺性较好, 结晶度下降, 结晶不完善的分子链增多导致 TPE 的熔融温度降低。



EVA 用量/份: 1—0; 2—12; 3—18。

图 1 EVA 用量对 EPDM/LDPE 共混物流变性能的影响



采用硫黄硫化; 其余注同图 1。

图 2 EVA 用量对 EPDM/LDPE TPE 的 DSC 曲线影响

2.3 物理性能

分别采用硫黄和过氧化物进行硫化, EVA 用量对 EPDM/LDPE TPE 物理性能的影响如图 3~6 所示。

从图 3 可以看出, 随着 EVA 用量的增大, EPDM/LDPE TPE 的邵尔 A 型硬度减小, 这是由于 EVA 与 LDPE 具有较好的相容性, 使 LDPE 分子链柔顺性变好, 受到外力作用时更容易发生形变。EPDM/LDPE TPE 的硬度受交联密度的

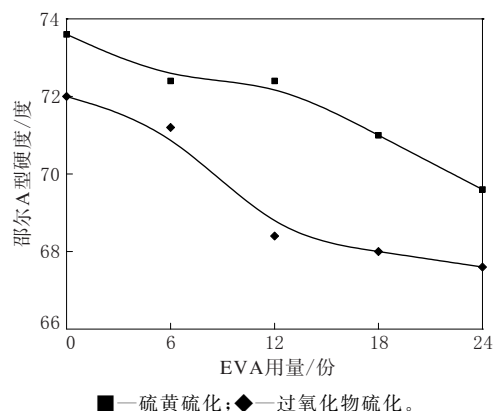


图 3 硫化体系对 EPDM/LDPE TPE 邵尔 A 型硬度的影响

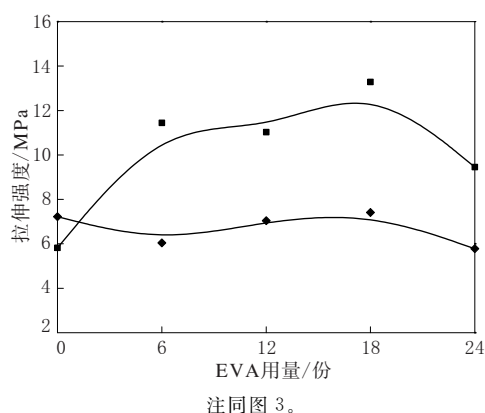


图 4 硫化体系对 EPDM/LDPE TPE 拉伸强度的影响

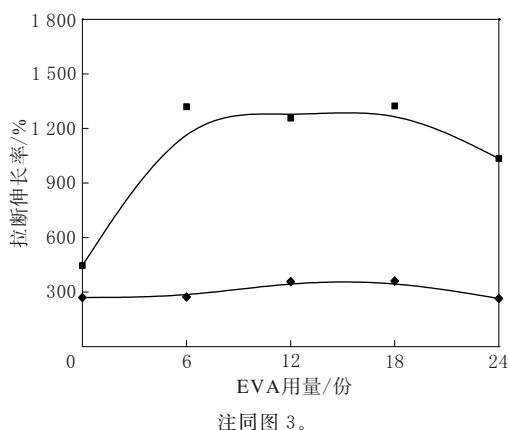


图 5 硫化体系对 EPDM/LDPE TPE 拉断伸长率的影响

影响也较大,由于硫黄硫化的 TPE 中存在的交联键为多硫键($\text{—C—S}_x\text{—C—}$),其交联密度大于过氧化物硫化的 TPE,交联密度增大,EPDM/LDPE TPE 的邵尔 A 型硬度也增大,因此硫黄硫

化 TPE 的邵尔 A 型硬度较大。

从图 4 和 5 可以看出,随着 EVA 用量的增大,采用两种硫化体系硫化的 EPDM/LDPE TPE 拉伸强度和拉断伸长率总体均先增大后减小,当 EVA 用量为 18 份时,TPE 的拉伸强度最大,由此表明 EVA 可提高 EPDM 与 LDPE 两相间界面的结合力,降低相分离程度,从而起相容作用。而过量 EVA 不能均匀分布在两相界面中,并且在 EPDM 与 LDPE 之间形成阻隔,阻碍了两相之间的相互作用,拉伸强度反而下降,说明 EVA 对 TPE 的相容作用不随硫化体系的改变而改变。从图 4 和 5 还可以看出,采用硫黄硫化的 EPDM/LDPE TPE 的拉伸强度和拉断伸长率较过氧化物硫化的 TPE 大。

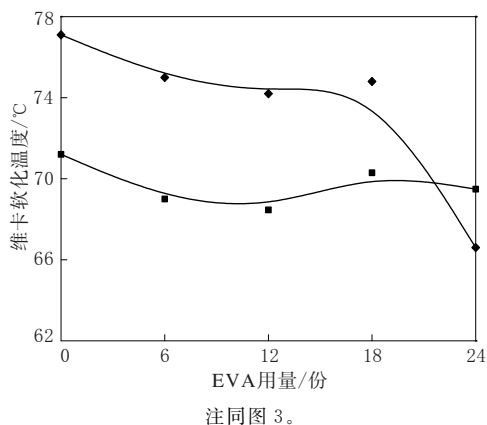


图 6 硫化体系对 EPDM/LDPE TPE 维卡软化温度的影响

从图 6 可以看出,随着 EVA 用量的增大,EPDM/LDPE TPE 的维卡软化温度呈下降趋势,当 EVA 用量为 18 份时,EPDM/LDPE TPE 的维卡软化温度较高(EVA 用量为零时除外),说明该用量下的 LDPE,EPDM 和 EVA 三者之间的互容性较好,经硫化后交联键可以均匀分布在体系中,提高了 TPE 的耐热性能。

从图 6 还可以看出,采用硫黄硫化的 EPDM/LDPE TPE 的维卡软化温度低于过氧化物硫化 TPE,说明后者的耐热性能较好。分析认为,硫黄硫化 TPE 形成多硫键($\text{—C—S}_x\text{—C—}$)或碳-硫键(—C—S—),过氧化物硫化 TPE 形成碳-碳键(—C—C—),由于碳-碳键的键能较大,化学结构较稳定,热稳定性较好^[4],3 种交联键热稳定性

大小的顺序为: $-C-C-$, $-C-S-$, $-C-S_x-C-$, 因此硫黄硫化 TPE 的热稳定性低于过氧化物硫化 TPE, 前者软化温度也较低, 与邵尔 A 型硬度结果相反。

3 结论

(1) 随着 EVA 用量的增大, EPDM/LDPE 共混物的剪切粘度逐渐减小, 加工流动性提高。

(2) 硫黄硫化的 EPDM/LDPE TPE 物理性能较过氧化物硫化的 TPE 好, 过氧化物硫化的 TPE 耐热性能较高。当 EVA 用量为 18 份时,

EPDM/LDPE TPE 的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 王亚明, 刘岚, 刘永超, 等. 聚丙烯热塑性弹性体的研究进展[J]. 塑料工业, 2006, 5(34): 20-25.
- [2] 霍尔登 G, 莱格 N R, 夸克 R, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 567-575.
- [3] 廖维三, 张中岳. 聚烯烃型热塑性弹性体[J]. 合成橡胶工业, 1983, 4(6): 251-256.
- [4] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 190-210.

收稿日期: 2011-04-12

The Influence of Compatibilizer and Curing System on Properties of EPDM/LDPE TPE

XU Xue-mei, CHUAI Cheng-zhi, WANG Fu-qiang

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: EPDM/low density polyethylene(LDPE) thermoplastic elastomer(TPE) was prepared in two curing systems by dynamic vulcanization, with ethylene vinyl acetate(EVA) as compatibilizer. The results showed that, as the addition level of EVA increased, the shear viscosity of EPDM/LDPE blend decreased and the flow properties increased. Compared with sulfur vulcanization system, the physical property of EPDM/LDPE TPE cured with peroxide was poor, but the heat resistance was better. The comprehensive properties of EPDM/LDPE TPE were better when the addition level of EVA was 18 phr.

Key words: curing system; dynamic vulcanization; thermoplastic elastomer; compatibilizer

青科大、软控和赛轮三方承建轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室

中图分类号: F27 文献标志码: D

国家发改委正式批准, 由青岛科技大学、软控股份有限公司和赛轮股份有限公司共同承建轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室, 项目总投资 6 574 万元, 其中国家安排投资 1 500 万元。

该项目的主要建设内容是: 在现有基础上, 建设轮胎新材料、轮胎先进装备设计及制造、轮胎循环利用、节能环保技术、信息工程等研发平台以及相关试验测试平台。现阶段项目建设的主要任务是开展高效低温一次炼胶、轮胎滚动阻力试验、连续化节能型轮胎裂解生产、基于物联网应用的数

字化轮胎协同制造等装备, 以及高性能热塑性硫化橡胶等轮胎关键新材料方面的研究, 促进相关重大科技成果的应用转化。

这是青岛继 2009 年获得国家科技部批准建设国家轮胎工艺与控制工程技术研究中心之后, 在橡胶轮胎行业获得的又一国家级重大建设项目。加上此前以青岛科技大学为依托建设的橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛现已成为橡胶轮胎行业体系最完备的研发应用最高平台。

该项目的建设有助于世界最新的轮胎先进装备与关键材料技术向全行业扩展, 从而推动橡胶轮胎产业的升级发展。

(软控股份有限公司 李令新)