

应用理论

高密度聚乙烯/氯磺化聚乙烯热塑性动态硫化弹性体的性能研究

张靖, 郑成*

[安丹达工业技术(上海)有限公司, 上海 201799]

摘要:将高密度聚乙烯(HDPE)与氯磺化聚乙烯(CSM)共混制备热塑性动态硫化弹性体(TPV),并采用高密度聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)作为相容剂来改善HDPE与CSM的相容性,研究HDPE/CSM共混比和HDPE-g-MAH用量对TPV性能的影响。结果表明:随着CSM用量的增大,TPV的力学性能先降低后提高,玻璃化温度(T_g)升高,阻燃性能改善;添加HDPE-g-MAH后,TPV的力学性能提高, T_g 降低,HDPE与CSM的相容性较好,CSM粒子在体系中分散更均匀,TPV的拉伸断面更平整。

关键词:高密度聚乙烯;氯磺化聚乙烯;高密度聚乙烯接枝马来酸酐;热塑性动态硫化弹性体;相容性

中图分类号: TQ334.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)11-0857-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.11.0857



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着科技和工业生产的发展,市场对高性能材料的需求越来越迫切。热塑性动态硫化弹性体(TPV)作为一种新型聚合物材料由塑料与橡胶混合制成。TPV具有塑料的易加工性和橡胶的优良弹性,使其能够采用塑料的加工方式,例如挤出、注塑和吹塑等方法制造出符合实际应用需要的产品^[1-5]。

高密度聚乙烯(HDPE)是一种广泛使用的热塑性材料,具备优良的耐磨性能、耐寒性能和化学稳定性等特性^[6-7]。氯磺化聚乙烯(CSM)则是通过对聚乙烯进行氯化 and 氯磺化反应制得,其分子主链为饱和烃,侧基含有氯,因而具有优异的耐老化性能和良好的阻燃性能^[8-9]。将HDPE与CSM共混制备的TPV具有较佳的耐燃性能和耐环境应力老化性能,广泛应用于汽车密封件、电子电器和医疗器械等领域。此外,TPV作为热塑性材料能够有效回收利用,极大地提高了CSM的回收利用

效率。

HDPE为非极性材料,而CSM中含有较多的极性基团,两者共混时相容性较差,易出现缺陷而导致混合物的性能不佳。为改善这一情况,需要添加相容剂^[10-12]。

本工作将HDPE与CSM共混制备TPV,并采用高密度聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)作为相容剂来改善HDPE与CSM的相容性,研究HDPE/CSM共混比和HDPE-g-MAH用量对TPV性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HDPE,牌号60550AG,工业级,中国石化燕山石化公司产品;CSM,牌号TOSO-50,日本东曹株式会社产品;HDPE-g-MAH,牌号CMG 5804,佳易容聚合物(上海)有限公司产品;环氧树脂,牌号

作者简介:张靖(1987—),男,浙江金华人,安丹达工业技术(上海)有限公司工程师,硕士,主要从事新材料产业和个人安全防护设备的研究工作。

*通信联系人(zhengcheng_ecust@163.com)

引用本文:张靖,郑成.高密度聚乙烯/氯磺化聚乙烯热塑性动态硫化弹性体的性能研究[J].橡胶工业,2023,70(11):857-861.

Citation: ZHANG Jing, ZHENG Cheng. Properties of HDPE/CSM thermoplastic dynamically vulcanized elastomer[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(11): 857-861.

828,江苏三木集团有限公司产品。

1.2 配方

CSM混炼胶配方(用量/份)为:CSM 100,高岭土 50,防老剂DOTG 0.3,促进剂MBTS 0.5,促进剂DPTT 1.5,环氧树脂 6。

TPV的配方如表1所示。

表1 TPV的配方
Tab.1 Formulas of TPV

配方编号	HDPE	CSM混炼胶	HDPE-g-MAH	份 phr
1 [#]	90	10	0	
2 [#]	80	20	0	
3 [#]	70	30	0	
4 [#]	60	40	0	
5 [#]	50	50	0	
6 [#]	40	60	0	
7 [#]	60	40	5	
8 [#]	60	40	10	
9 [#]	60	40	15	

1.3 主要设备与仪器

TY-7005型密炼机、TY-7007型两辊开炼机和TY-7006型平板硫化机,江苏天源试验设备有限公司产品;MB067型气动取样机,泉州市美邦仪器有限公司产品;电热鼓风干燥箱,上海博讯医疗生物仪器股份有限公司产品;ME104型电子天平,梅特勒托利多科技(中国)有限公司产品;E44型万能拉伸试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;Q800型动态力学分析(DMA)仪,美国TA仪器公司产品;JF3型极限氧指数仪,北京智德创新仪器设备有限公司产品;S-4800型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日立(中国)有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)在室温下,将CSM与高岭土、防老剂、促进剂和环氧树脂依次加入密炼机中进行混炼,然后在开炼机上薄通下片,制得CSM混炼胶。

(2)在温度为170℃和转子转速为25 r·min⁻¹的条件下,将HDPE和HDPE-g-MAH加入密炼机中进行混炼,待HDPE与HDPE-g-MAH充分熔融后加入CSM混炼胶,混合(动态硫化)12 min后下片,制得TPV混炼胶。

(3)将TPV混炼胶置于模具中,再将模具放在平板硫化机上,在温度为170℃和压力为10 MPa的条件下预压5 min,排气5次,保温10 min,然后水

冷至室温后裁片,制得TPV硫化胶。硫化胶停放12 h后进行各项性能测试。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔A型硬度、拉伸性能(哑铃形试样)和撕裂强度(直角形试样)分别按照GB/T 531.1—2008, GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。

1.5.2 DMA分析

在氮气保护下,将试样从-100℃以5℃·min⁻¹的速率升温至60℃,测试其损耗因子(tanδ)。

1.5.3 极限氧指数

将胶样制成100 mm×10 mm×4 mm的试样,按照GB/T 10707—2008测试其极限氧指数。

1.5.4 FE-SEM分析

使用液氮将哑铃形试样拉伸脆断并对断面喷金处理,观察其断面形貌。FE-SEM的加速电压设置为15 kV,电流设置为10 μA。

2 结果与讨论

2.1 HDPE/CSM TPV性能

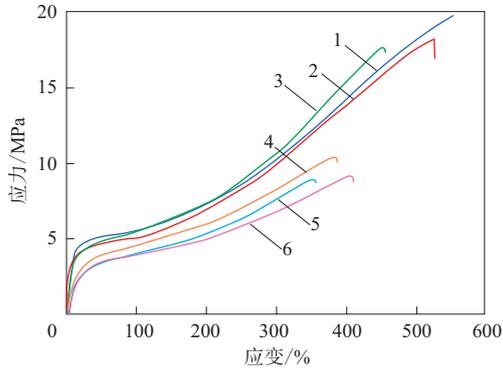
2.1.1 物理性能

HDPE/CSM TPV的物理性能如表2所示,HDPE/CSM TPV的应力-应变曲线如图1所示。

由表2和图1可以看出,随着CSM用量的增大,TPV的邵尔A型硬度减小,由96度减至79度,拉伸强度先减小后增大,由19.8 MPa降为8.6 MPa再增至8.8 MPa,拉断伸长率和撕裂强度的变化趋势与拉伸强度一致。分析认为,HDPE的流动性比CSM好,两相形成了“海-岛”结构,即以HDPE为连续的“海”相和以CSM为分散的“岛”相。HDPE作为连续相提供了主要的硬度和强度,HDPE占比高时,TPV的应力-应变曲线表现出塑料的硬而

表2 HDPE/CSM TPV的物理性能
Tab.2 Physical properties of HDPE/CSM TPV

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	96	94	91	88	85	79
拉伸强度/MPa	19.8	18.2	17.7	10.1	8.6	8.8
拉断伸长率/%	554	527	456	388	356	410
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	71	64	61	37	27	28



配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]; 6—6[#]。

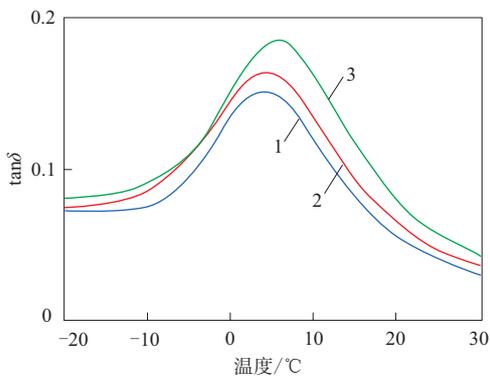
图1 HDPE/CSM TPV的应力-应变曲线
Fig. 1 Stress-strain curves of HDPE/CSM TPV

韧的拉伸行为,存在弹性形变、屈服、应力软化和大变形等阶段。随着CSM用量的逐渐增大,体系中HDPE的连续性下降,当CSM用量达到50份时,HDPE难以形成完整的连续相,而CSM在动态硫化过程中发生了交联反应,粘度迅速升高,在较大表面张力的作用下形成分散相,因此HDPE与CSM用量接近时,体系内没有占显著主导地位的连续相,导致TPV在受力时易在界面处发生应力集中而断裂,使得其力学性能迅速降低。当CSM用量进一步增大时,CSM因其较高占比而形成部分连续相,使TPV展现出橡胶的软而韧的拉伸行为。因此,随着CSM用量的增大,TPV的力学性能先降低后提高。

2.1.2 DMA分析

HDPE/CSM TPV的 $\tan\delta$ -温度曲线见图2。

由图2可以看出,HDPE/CSM共混比由80/20减至60/40时,TPV的玻璃化温度(T_g)由4.1℃升



配方编号: 1—2[#]; 2—3[#]; 3—4[#]。

图2 HDPE/CSM TPV的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 2 $\tan\delta$ -temperature curves of HDPE/CSM TPV

至5.7℃。这是因为CSM用量增大后,HDPE相与CSM相因为相容性差而增加了较多的相界面,限制了CSM分子链段的运动,使TPV的 T_g 升高。

2.1.3 极限氧指数

极限氧指数测试结果如下:HDPE 18.0%, 2[#]配方TPV 19.2%, 4[#]配方TPV 21.6%, 6[#]配方TPV 25.5%, CSM 30.1%。由此可知:HDPE的极限氧指数为18.0%,其属于易燃材料;CSM的极限氧指数为30.1%,其具有较好的阻燃性能,属于难燃材料;CSM的用量越大,TPV的阻燃性能越好,这是因为CSM中含有氯原子,TPV在燃烧过程中会释放出一定量的氯化氢等不燃气体,阻碍其进一步燃烧;当CSM用量为60份时,TPV的极限氧指数为25.5%,这表明CSM明显改善了HDPE的阻燃性能,使TPV由易燃物变为可燃物。

2.2 HDPE/CSM/HDPE-g-MAH TPV的性能

2.2.1 物理性能

HDPE/CSM/HDPE-g-MAH TPV的物理性能如表3所示。

表3 HDPE/CSM/HDPE-g-MAH TPV的物理性能
Tab. 3 Physical properties of HDPE/CSM/HDPE-g-MAH TPV

项 目	配方编号			
	4 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
拉伸强度/MPa	12.1	12.0	12.9	14.2
拉断伸长率/%	298	301	336	384
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	39	43	46

由表3可以看出:随着HDPE-g-MAH用量的增大,TPV的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大;当HDPE-g-MAH用量达到15份时,TPV的拉伸强度为14.2 MPa,拉断伸长率为384%,撕裂强度为46 kN·m⁻¹。分析认为,HDPE-g-MAH中的HDPE链段与HDPE相容性较好,MAH链段含有极性基团,与CSM相容性较好,因此HDPE-g-MAH能增进HDPE与CSM的相界面粘结,起到界面增容作用,从而提高TPV的力学性能。

2.2.2 DMA分析

HDPE/CSM/HDPE-g-MAH TPV的 $\tan\delta$ -温度曲线见图3。

由图3可以看出,随着HDPE-g-MAH用量的增大,TPV的 T_g 由5.7℃降至4.8℃。这是因为HDPE-g-MAH用量较小时,其主要分布在HDPE

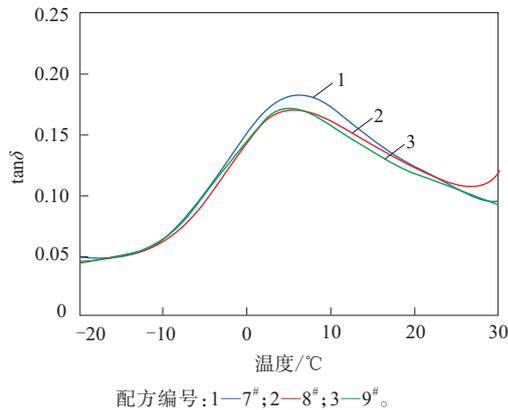


图3 HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV的 $\tan \delta$ -温度曲线

Fig. 3 $\tan \delta$ -temperature curves of HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV

与CSM相内部,形成了更多的界面,限制了CSM分子链段的运动能力,TPV的 T_g 较高;当HDPE-*g*-MAH用量较大时,其主要分布于HDPE与CSM相界面上,起到增容作用,使CSM分子链段运动能力提高,TPV的 T_g 较低。

2.2.3 微观形貌

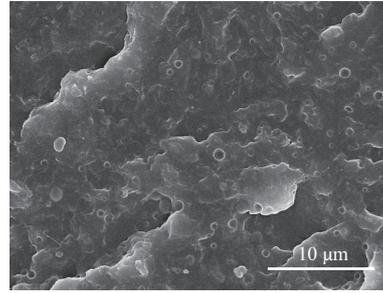
HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV拉伸断面的FE-SEM照片如图4所示。

由图4可以看出,未添加HDPE-*g*-MAH的TPV断面不平整,出现较明显的相分离状态,CSM粒子呈球状分散于体系中,且粒径分布较宽,这是因为在拉伸作用下CSM与HDPE的相界面产生了应力集中效应,两相易分离,TPV易发生断裂。当添加HDPE-*g*-MAH后,HDPE-*g*-MAH增进了CSM与HDPE的界面粘结,因此CSM粒子在加工过程中表面能更低,在体系中分散得更均匀,且粒径分布更窄,当TPV受到拉伸时,其内部受力也会更均匀,因此断面较为平整。综上所述,HDPE-*g*-MAH作为相容剂可以改善HDPE与CSM的相容性,这与HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV的物理性能和DMA分析结果相吻合。

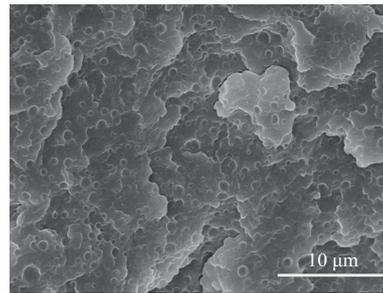
3 结论

(1) 随着CSM用量的增大,TPV的力学性能先降低后提高, T_g 升高,阻燃性能改善。

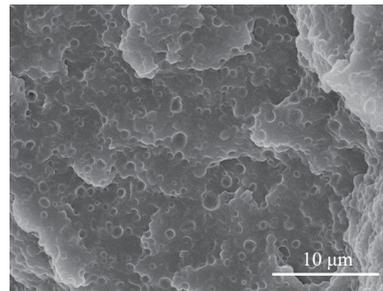
(2) 添加HDPE-*g*-MAH后,TPV的力学性能提高, T_g 降低,HDPE与CSM的相容性较好,CSM粒子在体系中分散更均匀,TPV的拉伸断面更平整。



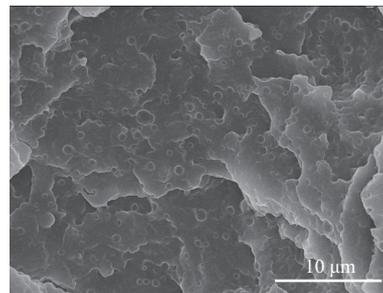
(a) 4[#]配方



(b) 7[#]配方



(c) 8[#]配方



(d) 9[#]配方

图4 HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV拉伸断面的FE-SEM照片

Fig. 4 FE-SEM photos of tensile sections of HDPE/CSM/HDPE-*g*-MAH TPV

参考文献:

- [1] 韩冰,陈汝建,高文通,等. 苯乙烯类热塑性弹性体的改性研究与应用进展[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2020, 18(1): 68-74.
HAN B, CHEN R J, GAO W T, et al. Research progress of

- modification and application of styrenicthermoplastic elastomer[J]. Journal of Nanjing Institute of Technology (Natural Science Edition),2020,18(1):68-74.
- [2] 刘丛丛,伍社毛,张立群. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 化工新型材料,2008,36(8):17-21.
LIU C C, WU S M, ZHANG L Q. Recent developments for thermoplastic elastomer[J]. New Chemical Materials,2008,36(8):17-21.
- [3] TEPPINTA W, JUNHASAVASDIKUL B, NITHI-UTHAI N. Properties of EPDM/PP thermoplastic vulcanizates produced by an intermeshing-type internal mixer comparing with a co-rotating twin-screw extruder[J]. Journal of Polymer Engineering,2019,39(2):143-151.
- [4] 张爱民,梁红文,李望明,等. 氢化苯乙烯热塑性弹性体发展展望[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(1):359-363.
ZHANG A M,LIANG H W,LI W M,et al. Development prospect of hydro styrene thermoplastic elastomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2021,37(1):359-363.
- [5] 王德禧. 热塑性弹性体的现状和发展[J]. 塑料,2004,33(2):46-52.
WANG D X. Present situation and development of thermoplastic elastomers[J]. Plastics,2004,33(2):46-52.
- [6] 程海涛,申献双. 高密度聚乙烯最新改性研究进展[J]. 塑料工业,2020,48(2):1-8.
CHENG H T, SHEN X S. Progress in the recent modification of HDPE high density polyethylene[J]. China Plastics Industry,2020,48(2):1-8.
- [7] 郑成. 功能型聚乙烯/三元乙丙橡胶/氟化石墨复合材料的制备及其性能研究[D]. 上海:华东理工大学,2021.
ZHENG C. Preparation and properties of functional polyethylene/EPDM/fluorided graphite composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology,2021.
- [8] 刘金朋,吴天昊,宋传云,等. 氯磺化聚乙烯橡胶对丁腈橡胶与三元乙丙橡胶的相容改性作用[J]. 橡胶工业,2023,70(3):189-194.
LIU J P, WU T H, SONG C Y, et al. Modification of compatibility between NBR and EPDM by CSM[J]. China Rubber Industry,2023,70(3):189-194.
- [9] 李长顺,孙洪良,谢忠麟. 气固法氯磺化聚乙烯在冶金胶辊包覆胶中的应用[J]. 2017,64(10):611-614.
LI C S, SUN H L, XIE Z L. Application of chlorosulfonated polyethylene by gas-solid phase method in rubber covering compound for metallurgy rubber roller[J]. China Rubber Industry,2017,64(10):611-614.
- [10] 王艺霏,丁雪佳,苏昱,等. HDPE-g-MAH和POE-g-MAH对HDPE/PA6混合物性能的影响[J]. 化工进展,2013,32(9):2170-2174.
WANG Y F, DING X J, SU Y, et al. Effects of HDPE-g-MAH and POE-g-MAH on the properties of HDPE/PA6 blend[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(9):2170-2174.
- [11] 阎洁,申屠宝卿,翁志学. HDPE-g-MAH对HDPE/石墨导热复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(9):44-47.
YAN J, SHENTU B Q, WENG Z X. Effect of HDPE-g-MAH on properties of HDPE/graphite thermal conductive composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2012,28(9):44-47.
- [12] 雷芳,王波群,孟鑫沛,等. 基于FDM工艺的相容剂PBAT-g-MAH在PLA/木粉复合材料中的应用[J]. 塑料科技,2023,51(8):27-32.
LEI F, WANG B Q, MENG X P, et al. Application of compatibilizer PBAT-g-MAH based on FDM technology in PLA/wood flour composites[J]. Plastics Science and Technology,2023,51(8):27-32.

收稿日期:2023-07-16

Properties of HDPE/CSM Thermoplastic Dynamically Vulcanized Elastomer

ZHANG Jing, ZHENG Cheng

[Andanda Industrial Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201799, China]

Abstract: The thermoplastic dynamic vulcanized elastomer (TPV) was prepared by blending high-density polyethylene (HDPE) with chlorosulfonated polyethylene (CSM), and high-density polyethylene grafted maleic anhydride (HDPE-g-MAH) was used as a compatibilizer to improve the compatibility between HDPE and CSM. The effect of HDPE/CSM blending ratio and HDPE-g-MAH amount on the properties of TPV was investigated. The results showed that with the increase of CSM amount, the mechanical property of TPV decreased first and then increased, the glass transition temperature (T_g) increased, and the flame retardant property was improved. After adding HDPE-g-MAH, the mechanical property of TPV improved, the T_g decreased, the compatibility between HDPE and CSM was better, the CSM particles dispersed more evenly in the system, and the tensile section of TPV was smoother.

Key words: HDPE; CSM; HDPE-g-MAH; TPV; compatibility