

超临界二氧化碳发泡三元乙丙橡胶/低密度聚乙烯热塑性弹性体

周晓涛, 曹有名*

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:研究硫化体系和橡塑比对超临界二氧化碳发泡三元乙丙橡胶(EPDM)/低密度聚乙烯(LDPE)热塑性弹性体物理性能和微观结构的影响。结果表明:采用过氧化物硫化体系的热塑性弹性体的综合物理性能优于采用硫黄硫化体系,随着硫化剂用量的增大,拉伸强度和撕裂强度有一个最大值,硬度上升;橡塑比为40/60时,物理性能达到最佳;LDPE相与EPDM相呈现“海-岛”两相微观结构;泡孔大小均匀性较好。

关键词:三元乙丙橡胶;低密度聚乙烯;热塑性弹性体;动态硫化;超临界二氧化碳;物理发泡

中图分类号:TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)09-0523-04

自1962年以来,A. M. Gessler等^[1]和W. K. Fischer等^[2]相继对橡塑并用动态硫化技术进行了深入研究。在动态硫化过程中,橡胶的粘度较高;塑料处于熔融状态,粘度较低;在高剪切力作用下,橡胶相被剪切形成微细粒子,由此形成以橡胶粒子为分散相、塑料为连续相的两相结构^[3]。在最终产物中橡胶相微区提供弹性,热塑性树脂提供熔融温度下的塑性流动^[4]。这种结构赋予材料常温下的高弹性和高温下的可塑性以及优异的综合性能,因此得到广泛的应用,并吸引国内外很多学者进行动态硫化热塑性弹性体的研究^[5]。

弹性体发泡材料通常采用发泡剂AC化学发泡制得^[6-7]。二氧化碳作为物理发泡剂,清洁、环保、无污染,而且更适合用于熔体强度较小而利于渗透的弹性体发泡,从而制备泡孔分布均匀、孔径较小的泡沫材料。本工作通过熔融共混制得三元乙丙橡胶(EPDM)/低密度聚乙烯(LDPE)热塑性弹性体,压制标准试样,使用超临界二氧化碳作为发泡剂在高压反应釜中进行物理发泡,分析硫化体系和橡塑比对超临界二氧化碳发泡EPDM/LDPE热塑性弹性体物理性能和微观结构的影响。

作者简介:周晓涛(1989—),男,河南漯河人,广东工业大学在读硕士研究生,主要从事热塑性弹性体泡沫的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM(块料),牌号5508,荷兰DSM公司产品;LDPE,牌号LB7000,韩国LG Chem公司产品;硫黄,促进剂TMTD和CZ,广东信力材料科技有限公司产品;硫化剂DCP、助交联剂TAIC,上海沁威化工有限公司产品。

1.2 主要仪器和设备

XL-100A型冲片机,上海化工机械四厂产品;CMT4204型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;LX-A型邵尔A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;X(S)K-160型开放式炼胶机、QLB-400X400型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品。

1.3 基本配方

(1)硫黄硫化体系配方:EPDM 70,LDPE 30,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 变量,促进剂TMTD和CZ 1/2硫黄用量。

(2)过氧化物硫化体系配方:EPDM 70,LDPE 30,硫化剂DCP、助交联剂TAIC 变量。

1.4 试样制备

在开炼机上,将LDPE在120℃下混炼3 min至熔融状态,加入EPDM混炼5 min,加入促进剂混炼2 min,最后加硫化剂混炼30 s,薄通并打几次三角包,放大辊距至3 mm,打卷5次,出

片。胶料在电热平板硫化机上硫化(170 ℃×10 min),冷压 3 min,出片裁样。对试样用超临界二氧化碳作为发泡剂在高压反应釜中进行物理发泡。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

物理性能测试均按相应国家标准进行。拉伸性能试验和撕裂强度测试分别采用哑铃形和直角形试样,拉伸速率均为 500 mm·min⁻¹。

1.5.2 结构分析

采用荷兰菲利普公司的 XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM)测试,试样拉伸断面和泡沫切口断面表面进行喷金处理,测试电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 EPDM/LDPE 热塑性弹性体物理性能

2.1.1 硫化体系

2.1.1.1 硫黄硫化体系

表 1 所示为橡塑比为 70/30 时采用硫黄硫化体系制备的 EPDM/LDPE 热塑性弹性体的物理性能。

表 1 硫黄用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	硫黄用量/份					
	0.5	1	1.5	2	2.5	3
邵尔 A 型硬度/度	67	72	75	74	77	80
100%定伸应力/MPa	1.7	1.7	1.8	2.2	2.2	2.2
拉伸强度/MPa	4.2	3.0	2.9	2.9	2.8	2.8
拉断伸长率/%	609	320	260	211	202	176
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	13	9	7	8	7

由表 1 可以看出,随着硫黄用量的增大,热塑性弹性体的拉伸强度和撕裂强度下降并趋于恒定。当硫黄用量为 0.5 份时,热塑性弹性体的拉伸强度和撕裂强度最大,分别为 4.2 MPa 和 15 kN·m⁻¹。这可能是因为本研究采用的硫化体系为高促进剂体系,在硫黄用量较小时就可以达到最佳硫化状态,而随着硫黄用量增大,并没有过多的双键来产生有效交联。拉断伸长率随着硫黄用量的增大而减小。100%定伸应力在硫黄用量较小时基本不变,之后随着硫黄用量增大而增大,在硫黄用量较大时又趋于恒定。邵尔 A 型硬度随着硫黄用量的增大逐渐增大,因为硫黄用量增

大,交联键增多,导致其变硬。

2.1.1.2 过氧化物硫化体系

表 2 所示为橡塑比为 70/30 时硫化剂 DCP 用量对 EPDM/LDPE 热塑性弹性体物理性能的影响。

表 2 硫化剂 DCP 用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5
邵尔 A 型硬度/度	50	59	64	69	73
100%定伸应力/MPa	1.8	2.1	2.0	2.1	2.1
拉伸强度/MPa	4.7	6.7	5.0	3.6	3.1
拉断伸长率/%	1 215	1 144	1 040	344	278
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	23	15	13	8

由表 2 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,热塑性弹性体的硫化程度增大,从而导致硬度增大。当 DCP 用量为 1 份时,热塑性弹性体的综合物理性能达到最佳:拉伸强度 6.7 MPa,撕裂强度 23 kN·m⁻¹,拉断伸长率 1 144%,100%定伸应力 2.1 MPa。这主要是因为随着 DCP 用量的增大,虽然 EPDM 相充分交联,但 LDPE 在硫化剂 DCP 的作用下发生分子链断裂降解,相对分子质量降低,导致强度下降。

对比表 1 与 2 可知,采用过氧化物硫化体系的热塑性弹性体的综合物理性能优于采用硫黄硫化体系。

2.1.2 橡塑比

表 3 所示为不同橡塑比对 EPDM/LDPE 热塑性弹性体物理性能的影响。

表 3 不同橡塑比对硫化胶物理性能的影响

项 目	橡塑比					
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
邵尔 A 型硬度/度	55	65	67	75	87	97
100%定伸应力/MPa	1.1	1.4	1.7	2.3	3.0	3.9
拉伸强度/MPa	2.1	3.3	4.2	4.7	6.7	7.5
拉断伸长率/%	454	616	609	500	646	578
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10	11	15	17	24	28

从表 3 可以看出,随着 LDPE 用量的增大,热塑性弹性体的硬度、拉伸强度、撕裂强度和 100%定伸应力均明显增大,而拉断伸长率在橡塑比较大和较小时趋于出现 2 个峰值。这是由热塑性弹性体特殊的相畴结构所引起的,当受到外力作用

时,如果橡塑比较小,则硬的塑料相承受大部分应力,并发生塑性流动;如果橡塑比较大,则橡胶相承受大部分应力,并发生弹性形变。当 LDPE 用量较小时,EPDM 的分散相颗粒较大,且排列紧密,LDPE 的强度和流动性不能充分表现出来,因此强度较小、硬度较低。随着 LDPE 的增多,橡胶相颗粒变小,粒子排列疏松,粘度较低,此时 LDPE 的强度和流动性充分表现出来,强度增大,而随之失去高弹性。

橡塑比为 40/60 时,EPDM/LDPE 热塑性弹性体的综合性能最好:拉伸强度 7.5 MPa,撕裂强度 $28\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,拉断伸长率 578%,这可能是由于 LDPE 连续相与 EPDM 分散相互牵连作用达到最佳程度所致。

2.2 EPDM/LDPE 热塑性弹性体拉伸断面和泡沫泡孔形貌

2.2.1 拉伸断面形貌

EPDM/LDPE 热塑性弹性体的形态结构和橡胶相粒径的大小是影响材料物理性能的重要因素,其拉伸断面的 SEM 照片如图 1 所示。

从图 1 可以看出,EPDM/LDPE 硫化后,形

成了以 LDPE 为海相、EPDM 为岛相的海-岛微观结构。此种结构受机械剪切作用,橡胶相被剪切成微小颗粒。

与图 1(b)和(c)相比,图 1(a)中的 EPDM 的粒径大得多,这就可以解释 EPDM/LDPE 经过硫化后性能有大幅提高的现象。一般来说,橡胶相颗粒粒径越小,硫化后弹性体的物理性能也越好。从图 1(b)和(c)可以看出,硫化剂 DCP 硫化体系优于硫黄硫化体系。

2.2.2 泡沫泡孔形貌

不同用量硫化剂 DCP 热塑性弹性体微孔泡沫的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,泡孔的均匀性与硫化剂 DCP 用量有直接的关系。当硫化剂 DCP 用量为 0.5 份时,弹性体的熔体强度较小,放气形成泡孔后由于泡孔壁强度小,泡孔塌陷挤压。当硫化剂 DCP 用量为 1.5 份时,泡孔分布均匀,泡孔无塌陷。当硫化剂 DCP 用量为 2.5 份时,由于交联程度较大,熔体强度增大,泡沫泡孔较少,这是由于泡孔成核过程中不能克服泡孔壁的阻力而形成良好的泡孔。

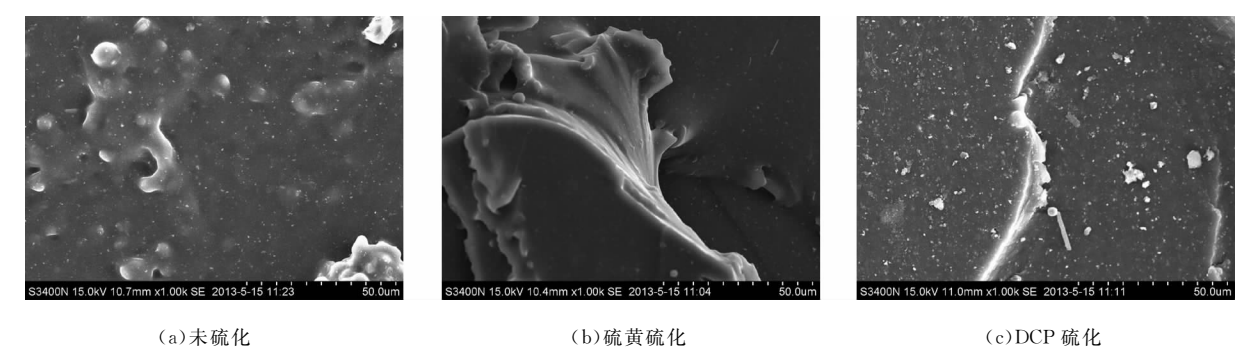


图 1 热塑性弹性体拉伸断面的 SEM 照片(放大 1 000 倍)

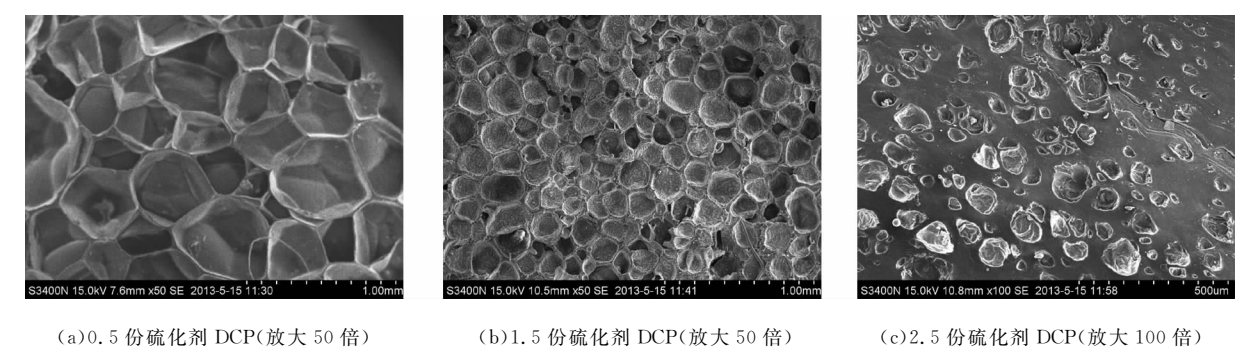


图 2 不同用量 DCP 热塑性弹性体微孔泡沫的 SEM 照片

3 结论

通过对超临界二氧化碳发泡 EPDM/LDPE 热塑性弹性体的研究,得到如下结论:

(1)采用过氧化物硫化体系的热塑性弹性体的综合物理性能优于采用硫黄硫化体系,且随着硫化剂用量的增大,拉伸强度和撕裂强度均有一个最大值,硬度提高;

(2)橡塑比为 40/60 时,物理性能达到最佳:拉伸强度 7.5 MPa,撕裂强度 28 kN·m⁻¹;

(3)扫描电镜观察结果显示,弹性体内塑料相与橡胶相形成海-岛微观结构;

(4)超临界二氧化碳发泡 EPDM/LDPE 热塑性弹性体最佳硫化剂 DCP 用量为 1.5 份,制得的泡沫泡孔大小均匀、无塌陷。

参考文献:

[1] Gessler A M, Haslett W H. Process for Preparing a Vulca-

nized Blend Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber[P]. USA:USP 3037954,1962-06-05.

[2] Fischer W K, Conn W. Thermoplastic Blend of Partially Cured Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic[P]. USA:USP 3758643,1973-09-11.

[3] 程相坤,于文娟,王兆波.高密度聚乙烯聚烯烃弹性体三元乙丙橡胶热塑性弹性体的结构与性能[J].合成橡胶工业,2011,34(5):385-389.

[4] Datta S, Naskar K, Jelenic J, et al. Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blend by Multifunctional Peroxides; Characterization with Various Analytical Techniques[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(3):1393-1403.

[5] 蒋鹏程,曹有名.动态硫化 EPDM/PP/HDPE 热塑性弹性体结构与性能的研究[J].广东工业大学学报,2010,27(4):71-75.

[6] 李垂祥,杜爱华,陈红. AC 发泡剂在橡胶相 CM 中的应用[J].弹性体,2007,17(1):36-39.

[7] 石耀刚,徐治国.发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的热分解研究[J].橡胶工业,2001,48(8):476-477.

收稿日期:2015-03-02

EPDM/LDPE Thermoplastic Elastomer Foamed by Supercritical Carbon Dioxide

ZHOU Xiao-tao, CAO You-ming

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effect of curing system and blending ratio of rubber and plastic on the mechanical properties and micro-structure of EPDM/LDPE thermoplastic elastomer (TPE) foamed by supercritical carbon dioxide was studied. The results showed that, the mechanical properties of TPE cured with peroxide curing system were better than those cured with sulfur curing system. With the increase of the addition level of curing agent, the tensile strength and tear strength had a maximum value, and Shore A hardness increased. When the blending ratio of EPDM/LDPE was 40/60, the mechanical property was at the best. It was found that the morphology of the blend was a sea-island structure in which LDPE was the continuous phase and EPDM formed the dispersed phase. In addition, the pore size distribution was uniform.

Key words: EPDM; LDPE; thermoplastic elastomer; dynamic vulcanization; supercritical carbon dioxide; physical foaming

欢迎订阅 2016 年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志