

产品应用

热塑性硫化胶的制备 性能及应用

伍社毛, 余庆彦, 田洪池, 韩吉彬, 张立群

(北京化工大学先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 概述了热塑性硫化胶的制备方法及其工艺, 介绍了热塑性硫化胶的结构特点, 并对其性能进行了总结。结合加工特点, 对其在不同领域的应用进行了叙述。

关键词: 热塑性硫化胶; 动态硫化

热塑性弹性体 (TPE) 是 20 世纪 50 年代开发的一种高分子材料, 该材料不仅具有传统橡胶的高弹性能, 还可采用热塑性塑料的加工设备和加工方法进行加工, 并且其废角料可被回收和再利用, 成功解决了橡胶加工和回收再利用的世界难题, 因此它常被称为第三代橡胶, 近年来发展迅猛。热塑性硫化胶 (TPV) 作为一种共混型 TPE, 其性能优于共聚型 TPE 而接近于传统硫化橡胶, 因此自 1981 年美国孟山都公司 (现为 Advanced Elastomer System 公司) 实现动态全硫化 EPDM/PP 热塑性硫化胶 (商品名为 Santoprene) 工业化生产以来, 对该类材料的研究一直非常活跃。本文主要对 TPV 的制备技术、结构性能及应用领域进行阐述。

1 TPV 的制备

1.1 动态硫化

制造 TPV 的关键是动态全硫化技术。动态硫化技术是指将热塑性树脂与橡胶熔融共混的同时, 橡胶相在交联剂作用下发生化学交联, 并借助强烈的机械剪切作用, 交联橡胶相被破碎成大量微米级颗粒, 分散在连续的热塑性树脂基体中的过程。该技术是由 Gessler 在研究氧化锌部分硫化氯丁橡胶改性 PP 冲击性能时首次发现的。随后, Fisher 和 Coran 等人对此技术进行了更深入的研究, 并提出了动态全硫化概念, 其中全硫化是指橡胶相的交联密度至少为 $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ (溶胀法测定) 或 97% 的橡胶被交联。

研究表明, 要得到性能优异的 TPV 材料, 必

须满足以下条件: (1) 塑料和橡胶两种聚合物的表面能相匹配; (2) 橡胶缠结的分子链长度较小; (3) 塑料要有一定的结晶度。对于橡塑组分间溶解度参数相差较大的共混物, 直接进行动态硫化很难得到具有应用价值的 TPV 材料, 因此, 通常需采用加入增容剂的方法, 改善组分的相容性, 最终制备性能优异的 TPV 材料。

由于动态硫化过程涉及共混物相界面作用、热力学参数控制、动力学过程、动态交联反应、橡胶的剪切分散、橡塑共混物的相反转等问题。因此, 动态硫化通常要求有适当的温度场和剪切场。其中共混温度必须高于塑料相的熔点或软化温度, 以保证流动性, 但是又不能过高, 以免聚合物大分子发生氧化降解; 适当的剪切场可以保证橡胶相的粒子破碎, 在相反转时形成均匀的微米级颗粒分散相。因此, 动态硫化过程对共混设备及制备工艺等提出了极高的要求。

目前, 制备 TPV 的设备主要有开炼机、密炼机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机等。实验室研究一般采用开炼机, 由于其混炼剪切作用较低, 所制备的 TPV 材料性能较差。密炼机具有温度和剪切可控的优点, 并且可通过监测密炼机搅拌轴的转矩或电机消耗功率, 跟踪硫化反应进行的程度, 判定橡胶相的交联与破碎过程以及橡胶与塑料的混合情况等。但是密炼机也存在转速低、温度难以精确控制及存在缝隙藏料等缺点, 所以很难满足制备高性能 TPV 材料的要求。双螺杆挤出机作为一种高效共混设备, 可提供最佳的温度场及高剪切、强混合作用, 能充分满足橡塑反应共

混要求;并且挤出机机筒温度可实行分段调节,可有效地控制物料在机筒中的动态硫化过程,便于橡胶相的熔融、硫化和分散;此外,送料段机筒上可设若干个投料口,使得橡塑组分和各种助剂可按顺序、定量加入,更利于混合与化学交联反应的控制;同时螺杆具有高的转速,能产生高的剪切应力,从而使分散相橡胶粒径大大减小。因此,采用双螺杆挤出机可制备出性能优良、流动性好的TPV材料。

1.2 制备工艺

制备TPV的典型工艺是熔融共混工艺,即先将塑料和橡胶投入高温混合器中熔融共混,然后在共混物中加入填料、软化剂等助剂混合均匀,最后加入硫化剂进行动态硫化。该工艺制备存在硫化剂不能在橡胶相有效进行分散的缺点,制备的材料性能相对较差。后来,又出现了母料法共混工艺,即预先将橡胶与配合剂在常温下共混制成母炼胶,然后再在密炼机中与树脂高温共混进行动态硫化,该方法成功解决了配合剂在共混物中的有效分散问题。

近年来,北京化工大学经过多年的开发,成功发明了橡塑预混工艺,该工艺的特点是可制备出具有优良加工性能的软品级TPV。该技术的关键是首先将少量橡胶和塑料共混,然后将剩余橡胶制成母胶,最后进行动态硫化。优点是大大提高了橡塑共混效率,使得动态硫化时橡胶相粒子更加细化并且分布更为均匀,制备的TPV材料物理性能和加工性能优良。目前,采用该工艺已经成功开发出了8大系列200多个品种的TPV产品,产品性能达到了国际先进水平。

2 TPV的结构与性能

2.1 TPV的结构

TPV的结构呈以塑料为连续相,大量的交联橡胶粒子为分散相的海岛结构(如图1)。根据配方和制备工艺的不同,其海岛结构的微观形态略有差异。在动态全硫化之前,依据共混原理,组分含量高的橡胶倾向于形成连续相。随着动态硫化程度的提高,橡胶的粘度随之增大,此时尽管树脂含量低,但粘度小,粘度成为决定相态的主要因素。在混合设备的高温、高剪切作用下,发生硫化

的橡胶不能形成静态硫化胶那样的网络结构,而是被打碎成非常小的粒子,这些小粒子内部仍是交联网络结构。通常,交联的橡胶粒子的粒径为 $1\sim 2\mu\text{m}$,大量的交联橡胶粒子周围被少量的塑料相所包围,呈现特殊的海岛相结构。



图1 TPV的SEM照片

2.2 TPV的性能

由于TPV具有的特殊海—岛相结构,决定了其具有优良的综合性能。一方面,TPV具有传统硫化橡胶的高弹性和使用性能;另一方面,TPV可以采用热塑性塑料的成型加工方法进行加工,并且废次品和边角料可以进行多次加工利用。对TPV性能进行总结,其具有以下性能特点:兼具有热塑性塑料的加工便利性和硫化橡胶的高弹性;免硫化,制品成型工艺简单,加工生产效率高、能耗低;性能范围宽广,硬度可在邵尔A型硬度25度~邵尔D型硬度50度间进行调节;材料可多次加工和回收利用,大大节约了石油资源;与共聚型热塑性弹性体相比,TPV具有更高的耐热性和耐寒性,使用温度范围宽广。

TPV的性能因配方和制备工艺而异。一般而言,橡塑比较低,共混物的耐溶剂性和加工流动性较好,强度较高,但永久变形增大,弹性变差。通常,可采用加入填充油的办法改善材料的弹性、耐低温性及加工流动性。此外,增强剂也有助于橡胶相的分散,通过将适量的增强剂和填充油并用,可以改善共混物的抗疲劳性和压缩永久变形性能。

3 TPV的应用

由前文叙述可知,TPV的性能独特,因而常作为传统硫化橡胶的替代产品应用在多个领域。目

前, TPV已应用于除轮胎之外的橡胶制品行业。下面就其不同行业的应用进行概述。

3.1 汽车行业

汽车行业是 TPV的最大应用行业。汽车配件具有种类多、总量大的特点, 而 TPV可采用多种加工形式如挤出、共挤出、注塑等手段来满足不同制品的要求。因此, 在汽车向高性能、轻量化和环保发展的今天, TPV作为传统硫化橡胶的替代产品成为必然, 如用于汽车密封系统应用的有挡风玻璃密封条和侧边反射镜、遮阳蓬的密封材料等; 用于汽车发动系统的空气通风管、防尘罩、防震坐垫和轴套等; 用于车厢内部部件的各种把手和手柄, 如档位手柄、窗户摇柄、门把手等; 还可用于汽车前盖附件及车身内部部件如油管等。

3.2 建筑行业

建筑行业是目前 TPV应用中的另一个主要领域。由于 TPV具有耐候性和耐化学药品性优良的特点, 因此, 在全球范围内 TPV已经逐渐被视为门、窗、天窗等密封材料的首选。目前主要应用于民用建筑的门窗密封条、城市大型建筑的建筑伸缩缝、屋顶材料及止水材料等。产品多采用挤出成型进行加工, 与传统硫化胶产品相比, TPV制品在安装时具有伸长小、成本低、尺寸精确的优点, 并且可快速热火焊, 安装效率大大提高。最近还出现了发泡型 TPV密封材料新技术的应用, 其对成本的降低具有十分重要的意义。

3.3 电子行业

电子行业主要包括日常消费类电子产品和工业应用电子产品等。在日常消费电子产品领域主要应用于以下产品: 具有舒适手感的计算机鼠标滚轮; 耐化学品并耐热的打印机纸张输送辊轴和扫描仪盖子; 触摸感良好的手机按键、照相机的手柄; 防震优良的音箱振动部件及照相机防震支架等。这些消费电子产品具有种类繁多并且形状复杂多样的特点, 通常采用注塑、挤出、共挤出等多种加工方式进行加工。

在工业应用类电子产品领域中, 如电线电缆、电力传输和电气配件等, TPV也逐渐被加以应用。用于电线、电缆行业, TPV材料具有使用温度高, 在潮湿环境下绝缘性好, 并且无卤, 对环境污染小

等优点。而 TPV产品制备的电气配件还具有接头部位密封性好、易嵌入等优点。

3.4 医疗卫生行业

高品质 TPV在医疗卫生领域的应用主要是为了解决原来天然橡胶和硅橡胶制品存在的问题, 相对于天然橡胶类产品, 它是不含过敏物质和亚硝胺等有害成分的新性能产品, 而相对于硅橡胶产品, 它是性能相当但价格相对较低的替代产品。但用于医疗领域的 TPV是特殊的 TPV级别, 需要对产品进行严格控制, 必须从配方的优化、原料的选配和处理、生产工艺的控制等方面进行严格管理。目前, AES公司已经开发出医用级 TPV产品。

3.5 其他

TPV还应用在个人日常消费制品行业, 如牙刷套、文具用品等领域, 产品具有外观和着色性好、设计灵活、耐热、耐化学药品、耐蒸汽、抗清洗剂等优点。

此外, 最近开发出的新型 TPV材料也可用于一些具有挑战性的工业品和消费品领域。如杜邦公司开发的工程热塑性硫化橡胶 (ETPV), 具有优良的耐油和耐热性能, 可应用于火花塞护套、卡车制动软管和燃油通气软管等。瑞翁化学公司开发的超级热塑性硫化橡胶是以聚酰胺 6 为基体, 以交联聚丙烯酸酯橡胶为分散相的 TPV具有显著的耐热油浸渍性, 可在 150 °C 下使用超过 3 000 h。

4 结语

总的来说, TPV有着广阔的应用前景。随着高分子材料加工设备的不断进步和增容技术手段的提高, 越来越多的共混体系可以采用动态硫化技术进行加工, 这必将会导致一系列性能优良、成型加工方便、设计灵活的热塑性弹性体材料出现, 在应用领域中传统的硫化橡胶将越来越多地被 TPV所取代, 这对于提高生产效率、降低成本、节约能源和保护环境等都具有十分重要的意义。

参考文献: 略