

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.010

熔融挤出工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体性能影响

胡伟¹, 赵颂^{1,2}, 王磊¹, 张仕彪²

(1. 河北省产品质量监督检验研究院, 石家庄 050091; 2. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要: 研究了在原料配比、加工工艺(硫化温度、螺杆转速)、硫化体系一致的情况下,分别采用熔融挤出一步法和两步法动态硫化制得的三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)热塑性弹性体物理力学性能。实验结果表明,与一步法相比,两步法制得的试样加工流动性较好,熔体流动速率提高 1 g/10 min;力学性能较好,拉伸强度、拉伸屈服强度、冲击强度分别增加 1.95, 2.39, 1.55 MPa;交联效果较好,硬度提高 2 度、压缩永久变形降低 3.67%。

关键词: 三元乙丙橡胶/聚丙烯;热塑性弹性体;熔融挤出;动态硫化

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0049-04

The Influence of Melt Extrusion Process on the Properties of EPDM/PP Thermoplastic Elastomer

Hu Wei¹, Zhao Song^{1,2}, Wang Lei¹, Zhang Shibiao²

(1. Hebei Academy of Product Quality Supervision and Inspection, Shijiazhuang 050091, China;

2. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The physical and mechanical properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) / polypropylene (PP) thermoplastic elastomer prepared by melt extrusion one-step and two-step dynamic vulcanization were studied under the condition that the raw material ratio, processing technology (vulcanization temperature, screw speed) and vulcanization system were completely consistent. The experimental results show that compared with the one-step method, the two-step method has better processing fluidity, the melt mass-flow rate is increased by 1 g / 10 min, the mechanical properties are better, the tensile strength, yield strength and impact strength are increased by 1.95 MPa, 2.39 MPa and 1.55 MPa respectively, the crosslinking effect is better, the hardness is increased by 2 HA, and the compression permanent deformation is reduced by 3.67%.

Keywords: ethylene propylene diene monomer / polypropylene; thermoplastic elastomer; melt extrusion; dynamic vulcanization

热塑性弹性体(TPE)既具有橡胶的高弹性,又具有热塑性塑料的优良加工性,是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型弹性体材料^[1-2]。TPE 按其化学组成为苯乙烯类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类、聚烯烃类和聚氯乙烯类等,TPE 可进行多次重复加工,加工工艺主要有混炼、注塑、模压、挤出等,广泛应用于汽车配件、门窗密封、电线电缆、医药包装等领域^[3-4]。

共混型 TPE 在共混技术上的发展经历了简单机械共混、部分动态硫化共混和完全动态硫化共混 3 个阶段^[5]。采用简单机械共混难以获得理想的改

性效果。共混型 TPE 的发展方向是动态硫化共混,它已成为结晶型聚烯烃塑料与橡胶共混制备 TPE 的有效手段之一,这类产品也得到了广泛的工业应用。近年来,TPE 的产品广泛应用在多种制造领域,被称作“第三代橡胶”,动态硫化三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)热塑性弹性体是应用最广泛的热塑性弹性体^[6]。

EPDM 应用广泛,成本低,合成工艺简单,具有良好的耐候性和耐臭氧性等性能,但加工性能较差,为此通过 EPDM 和 PP 共混来进行改性。PP 是一种通用塑料,具有密度低,耐腐蚀性、耐热性和耐磨

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(16211246)

通讯作者: 赵颂,硕士,从事高性能高分子材料及精细化工材料的研究 E-mail: hbjzyzhaosong@163.com

收稿日期: 2019-11-19

引用格式: 胡伟,赵颂,王磊,等. 熔融挤出工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体性能影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(2): 49-52.

Hu Wei, Zhao Song, Wang Lei, et al. The influence of melt extrusion process on the properties of EPDM/PP thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 49-52.

性好等优异性能,然而也存在脆性大、着色性和耐候性差等缺点。EPDM、PP 两者的溶解度参数相近,EPDM 为 7.95,PP 为 8.1,且两者都属于非极性聚合物,如果没有增容剂,两者的相容性较差,因此它们的共混物形态结构成多相结构^[7]。在共混工艺相同的条件下,各组分的熔体流动性能对共混物的形态起到决定性作用,因此当 EPDM 和 PP 熔体流动性能相似时,所制备的共混弹性体相态分布较为均匀,且两组分均为连续相。以 EPDM 为主的 EPDM/PP 热塑性弹性体,既有 EPDM 的高弹性和 PP 的高强度,又适用于注射成型,具有广泛的实用性。

在对 EPDM/PP 热塑性弹性体加工时,混炼设备、共混工艺(硫化温度、硫化时间)、硫化体系等都对制品的性能有较大影响^[8-12]。

金华仁^[13]采用过氧化物硫化体系对 EPDM/PP 进行共混动态硫化,分别讨论了交联剂用量和 EPDM/PP 配比对共混物性能的影响。结果表明,EPDM 与 PP 配比为 70 : 30、交联剂用量为 1.5 份时共混物性能较好;随着 PP 用量的增加,弹性体的拉伸性能和硬度有所增加。

张盈盈^[14]用透射电子显微镜(TEM)研究了硫化工艺对 EPDM/PP 相态结构和力学性能的影响。结果表明,采用二次硫化工艺制得的热塑性弹性体具备较好的分散性,力学性能对比一次硫化制得的试样也有较大提高。

郭红革^[15]采用混炼法讨论了 EPDM/PP 配比、PP 牌号选择、硫化体系、混炼方法和软化剂用量对热塑性弹性体性能的影响,最终确定 EPDM/PP 配比为 65 / 35,PP 为 PP1303,软化剂用量 30 份时,制得的试样综合性能较好。

近些年有关 EPDM/PP 热塑性弹性体的研究较多,但大多采用混炼工艺进行加工,采用熔融挤出加工工艺较少。熔融挤出工艺较混炼工艺制备效率更高,工艺参数更为稳定。在 EPDM/PP 配比、混炼设备、硫化体系、加工温度、螺杆转速一定的条件下,分别采用一步法和两步法动态硫化制得 EPDM/PP 热塑性弹性体,并对其性能进行对比研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EPDM : 日本株式会社;

PP-T30S : 上海石化公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: GH-10 型,北京英特塑料机械总

厂;

双螺杆挤出机: SJ-45 型,上海轻工机械公司;

注塑机: XS-ZY-125 型,石家庄市二轻机械厂;

电子拉力试验机: GT-TCS-2000 型,高铁检测仪器有限公司;

冲击试验机: X CJ-4 型,承德试验机厂;

熔体流动速率(MFR)测试仪: MFI-2322S 型,承德金建检测仪器有限公司。

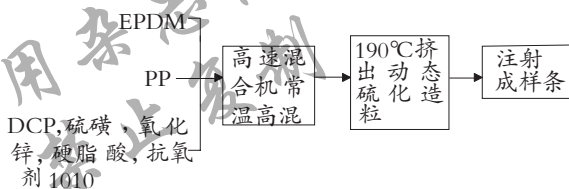
1.3 试样制备

按照表 1 的配方将 EPDM, PP, DCP, 硫磺、氧化锌、硬脂酸、抗氧剂 1010 分别按照一步法以及二步法制得试样,具体工艺如图 1 所示。

表 1 EPDM/ 热塑性弹性体配方 份

EPDM	PP	DCP	硫磺	氧化锌	硬脂酸	抗氧剂 1010
60	40	2	0.3	5	1	0.3

一步法:



二步法:

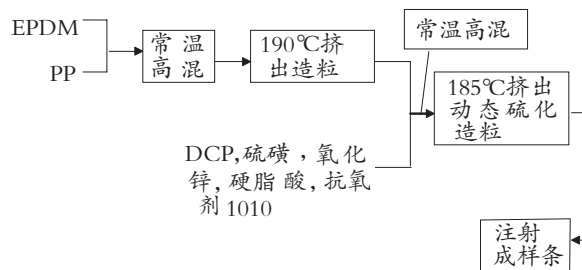


图 1 试样制备工艺流程图

一步法: EPDM, PP 和 DCP, 硫磺、氧化锌、硬脂酸、抗氧剂 1010 等加工助剂按表 1 的比例,在高速混合机中常温混合,将混合好的混配料投入双螺杆挤出机中,190℃熔融挤出,水冷后切粒。将切好的颗粒 60℃干燥 12 h,注塑成标准试样。

两步法: EPDM 和 PP 按 60 : 40 的比例进行常温高混,将混合好的混配料投入双螺杆挤出机中,190℃熔融挤出,水冷后切粒,将切好的颗粒 60℃干燥 12 h。再次将干燥好的塑性颗粒和 DCP、硫磺、氧化锌、硬脂酸、抗氧剂 1010 等加工助剂按表 1 中的比例进行常温高速混合,将混合好的混配料投入双螺杆挤出机中,185℃熔融挤出,水冷后切粒。将切好的塑性颗粒 60℃干燥 12 h,注塑成标准试样。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682.1-2018 测试, 试验温度 230℃, 负荷 2.16 kg;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率 100 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 速度 20 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043.2-2008 测试;

压缩永久变形按 GB/T 7759.1-2015 测试, 压缩率为 15%, 压缩温度为 23℃, 压缩时间 72 h;

邵氏硬度按 GB/T 531.1-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同制备工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体 MFR 的影响

MFR 是衡量材料加工流动性能的一个很重要的指标。对于一定结构的树脂熔体, 也可以用 MFR 来衡量其分子量的高低: 若熔体的 MFR 愈大, 表明其平均分子量愈低, 成型时的流动性能就愈好, 即加工性能好。反之 MFR 愈小, 其平均分子量愈大, 成型工艺性能愈差。试样的 MFR 测定结果见表 2。

表 2 不同制备工艺制得的 EPDM/PP 热塑性弹性体的 MFR

挤出工艺	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	平均值
一步法	9.06	9.10	9.16	9.37	9.45	9.23
两步法	10.07	10.18	10.25	10.30	10.30	10.22

由表 2 可以看出, 两步法硫化制得 EPDM/PP 弹性体的 MFR 大于一步法制得的试样, 即两步法硫化制得的熔体流动性能大于一步法制得的试样。由于重复加工, 导致 PP 分子链断裂, 结晶度降低, 分子量变小, 而 EPDM 粒子同样变小且均匀, PP 粒子和橡胶粒子能够较好地熔合, 因此流动性变好。由于两步法硫化的弹性体流动性变好, 所以更易于其成型加工。

2.2 不同制备工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体硬度的影响

硬度是衡量材料表面抵抗机械压力能力的一种指标。硬度的大小与材料的抗张强度和弹性模量有关。两种试样的测试结果见表 3。

表 3 不同制备工艺制得的 EPDM/PP 热塑性弹性体的硬度

挤出工艺	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	中值
一步法	86	87	87	86	86	86
两步法	87	88	88	87	88	88

由表 3 可见, 两步法制得的试样硬度略高于一步法制得的试样, 这是由于经过第一步挤出造粒后, 橡胶粒子更好地分布在 PP 塑料基体中, 在进行动

态硫化时交联效果优于一步法直接制得的试样, 使其硬度增加。

2.3 不同制备工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体力学性能的影响

不同制备工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体主要力学性能的影响见表 4。

表 4 不同制备工艺制得的 EPDM/PP 热塑性弹性体的力学性能

项目	挤出工艺	
	一步法	两步法
拉伸弹性模量 /MPa	284.6	355.7
拉伸强度 /MPa	24.71	26.66
断裂伸长率 /%	695.2	687.2
拉伸屈服强度 /MPa	15.17	17.56
屈服时变形 /mm	14.88	11.62
弯曲弹性模量 /MPa	354.4	405.9
弯曲强度 /MPa	10.78	12.33
冲击强度 /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	24.95	30.42

拉伸弹性模量与弯曲弹性模量体现了材料的刚性大小, 从表 4 可以看出, 两步法制得的试样拉伸弹性模量与弯曲弹性模量大于一步法制得的试样, 这是因为随着交联程度的增大, 交联点对分子链滑移的阻碍作用也随着增大, 因此提高了 EPDM/PP 热塑性弹性体的刚性。从这也可以看出, 两步法制得的试样交联效果要好。

塑料连续相与橡胶分散相之间界面粘合状态决定了共混材料的拉伸强度和弯曲强度, 两者的结合性越好, 其强度越大。从表 4 可以看出, 两步法制得的弹性体强度高于一步法的试样, 因此, 可以说明其界面粘合性同样优于一步法的试样。界面结合性变好的原因是经过第一步挤出造粒, 橡胶粒子的直径变小, 塑料基体的分子链断裂流动性变好, 因此橡胶粒子能够更好地分散在塑料基体中。其冲击强度的增加也是这个原因。但由于交联度的增大, 使体系分子链的线性结构减少, 体型网状结构的大分子链增加, 交联点对分子链运动的阻碍效果提高, 限制了其运动, 因此断裂伸长率降低。

结合表 4 所测得试样的拉伸屈服强度对比可以看出, 两步法制得试样的拉伸屈服强度大于一步法制得的试样, 亦即两步法制得的试样抵抗塑性变形的能力大于一步法。

2.4 不同制备工艺对 EPDM/PP 热塑性弹性体压缩永久变形的影响

压缩永久变形量的大小反映材料的 EPDM/PP 弹性好坏, 变形量越大, 弹性越差。

表 5 为不同制备制得的 EPDM/PP 热塑性弹性体压缩永久变形量的测试结果。

表5 不同制备工艺制得的 EPDM/PP 热塑性弹性体压缩

试样	永久变形量			%
	第1组	第2组	第3组	
一步法	12.05	11.76	11.90	11.91
两步法	8.24	8.14	8.33	8.24

从表5可以看出,两步法制得的热塑性弹性体压缩永久变形量小于一步法制得试样。压缩永久变形的高低主要由交联密度大小来决定,交联度越高,永久变形越小。从表5可以看出,EPDM/PP经两步法熔融挤出加工,试样的交联效果更好。

3 结论

EPDM/PP热塑性弹性体采用两步法熔融挤出动态硫化的物理性能优于一步法,具体结果如下:

(1) 两步法制得的试样MFR较大,流动性较好,分子量较小。

(2) 两步法制得的试样邵氏硬度高于一步法制得的试样。

(3) 两步法制得试样的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、拉伸屈服强度、拉伸弹性模量、弯曲弹性模量、压缩永久变形都高于一步法制得的试样,断裂伸长率略低于一步法制得的试样。

参考文献

- [1] Panigrahi H, Sreenath P R, Bhowmick A K, et al. Unique compatibilized thermoplastic elastomer from polypropylene and epichlorohydrin rubber[J]. Polymer, 2019, 183: DOI: 10.1016.
- [2] Paran S M R, Naderi G, Shokoochi S, et al. Mechanical and thermal properties of green thermoplastic elastomer vulcanizate nanocomposites based on poly (vinyl chloride) and nitrile butadiene rubber containing organoclay and rice straw natural fibers[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(9):2 017-2 026.
- [3] 何剑杰,王建国,孙东. PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2):148-153.
He Jianjie, Wang Jianguo, Sun Dong. Modification research progress of PP / EPDM thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):148-153.
- [4] 周登凤,林靖淞,罗煜,等. 环烷油对 PP / EPDM 动态硫化热塑性弹性体的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2):131-137.
Zhou Dengfeng, Lin Jingsong, Luo Yu, et al. Effects of naphthenic oil on PP / EPDM dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):131-137.
- [5] 张玲艳,吕鑫,张萍,等. 共混工艺对 EPDM/PP 性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2004(6):25-26.
Zhang Lingyan, Lyu Xin, Zhang Ping, et al. Effect of blending techniques on the properties of EPDM / PP[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2004(6):25-26.
- [6] 郝赫. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的制备与研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
- [7] Hao He. Study on preparation and properties of EPDM / PP thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [8] 杨明山. 塑料改性工艺、配方与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [9] Yang Mingshan. Modification technology, formulation and application of plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [10] 石敏,朱建华,吉玉碧,等. 石蜡油对动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2018, 46(10):57-60.
Shi Min, Zhu Jianhua, Ji Yubi, et al. Influences of paraffin oil on mechanical properties of dynamic vulcanized EPDM / PP thermoplastic elastomer[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(10):57-60.
- [11] 王蒙. 无卤阻燃 EPDM/PP 动态硫化胶的制备及性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [12] Wang Meng. Study on preparation and properties of the halogen-free flame retardant EPDM / PP dynamic vulcanizates[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [13] 王建功,陈自安,李珍,等. 硫黄硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体相反转及物理性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2):137-141.
Wang Jiangong, Chen Zian, Li Zhen, et al. Research on phase inversion and mechanical properties of sulfur vulcanized EPDM / PP thermoplastic vulcanizate[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(2):137-141.
- [14] 张伟,梁玉蓉,全宗伟,等. 熔融挤出法制备 EPDM 增韧 PP / Clay 复合材料的研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1):145-147.
Zhang Wei, Liang Yurong, Tong Zongwei, et al. Study on EPDM toughening PP / clay composite by melt-extrusion[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1):145-147.
- [15] 徐红岩. 己内酯改性丙烯酸酯对 PP / EPDM 热塑性弹性体的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):103-106.
- [16] Xu Hongyan. Effects of properties caprolactone modified acrylate on PP / EPDM thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):103-106.
- [17] 金华仁. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体电线电缆的应用及开发[J]. 塑料制造, 2009(Z1):82,84-86.
- [18] Jin Huaren. Development and applications of the dynamic vulcanized EPDM / PP thermoplastic elastomer wireand-able[J]. Plastics Manufacture, 2009(Z1):82,84-86..
- [19] 张盈盈. 动态硫化工艺对 EPDM/PP 相态结构及力学性能的影响[J]. 胶体与聚合物, 2007(3):19-20.
- [20] Zhang Yingying. Effect of preparation technology on the phase morphology and mechanical properties of EPDM / PP thermoplastic elastomers[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2007(3):19-20.
- [21] 郭红革. 动态硫化 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的研究[J]. 橡胶工业, 1998(4):3-7.
- [22] Guo Hongge. Study on dynamically cured EPDM / PP TPE[J]. China Rubber Industry, 1998(4):3-7.