

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.010

剪切速率对动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体相态结构及性能的影响^{*}

石敏

(贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 采用动态硫化法,在双螺杆挤出机中制备以聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)为基体材料的热塑性弹性体,研究螺杆转速对 PP/EPDM 热塑性弹性体相态结构及性能的影响;采用差示扫描量热(DSC)仪分析了 PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶性能,通过扫描电子显微镜(SEM)分析 PP/EPDM 热塑性弹性体的微观相态结构,并用万能试验机等对其力学性能进行测试。结果表明,随着螺杆转速的增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度降低,凝胶含量、拉伸强度和断裂伸长率先增大后减小,压缩永久变形先减小后增大,而螺杆转速对硬度的影响不明显。当螺杆转速为 180 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量、拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 56.8%,15.9 MPa 和 634%,压缩永久变形和硬度(邵 A)均达到最小值,分别为 68.8%和 88。

关键词: 聚丙烯/三元乙丙橡胶热塑性弹性体;剪切速率;相态结构;力学性能;结晶性能

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0053-05

Influences of Shear Rate on Phase Structure and Properties of Dynamic Vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomer

Shi Min

(Guizhou Material Industrial Technology Institute Guizhou, Guiyang 550014, China)

Abstract : Using dynamic vulcanization method, thermoplastic elastomers with polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) as the matrix was prepared in the twin screw extruder, and the effects of screw rotating speed on the phase structures and properties were studied. The crystallization behaviors and microstructures of PP / EPDM thermoplastic elastomers were studied by DSC and SEM respectively. Also, mechanical properties of PP / EPDM thermoplastic elastomers were tested by a test machine. The results indicate that crystallization temperature reduces with the increasing of screw rotation speed. The gel content, tensile strength and elongation at break of PP / EPDM thermoplastic elastomer first increase and then decrease with the increase of screw rotation speed. The compression set first decreases and then increases with increase of screw rotation speed. But the effect of screw rotation speed on the hardness is not obvious. When the screw rotation speed is 180 r/min, gel content, tensile strength and elongation at break reach maximum at 56.8%,15.9 MPa and 634% respectively and the minimum compression set and hardness (Shore A) can be obtained at 68.8% and 88 respectively.

Keywords : PP/EPDM thermoplastic elastomer ; shear rate ; phase structure ; mechanical property ; crystalline property

动态硫化技术制备的聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体,由于具有优良的耐臭氧、耐紫外线及优异的环保性、优良的加工等性能,成为近20年来发展的热点,被应用于电线电缆、建筑、机械制造以及医药器材等领域,尤其是在汽车行业被广泛应用^[1-2]。对PP/EPDM热塑性弹性体流变特性进行研究,其研究结果可用于解决其在注塑成型中可能出现的问题^[3];加入硫酸钙晶须可提高PP/EPDM热塑性弹性体的拉伸性能,降低压缩永久变形;加入碳酸钙和纳米二氧化硅能提高PP

/EPDM热塑性弹性体的拉伸性能、耐油性和热稳定性等^[4-6];在动态硫化前加入阻燃剂氢氧化镁能提高PP/EPDM热塑性弹性体的阻燃性能^[7]。关于PP/EPDM热塑性弹性体配方设计、硫化体系的研究以及材料的力学性能等方面的研究已有很多报道,而对于加工工艺等方面的研究报道相对少见。笔者研究了加工工艺(螺杆转速)对PP/EPDM热

^{*} 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2015]2079号)

联系人:石敏,助理研究员,主要从事聚合物材料改性研究

收稿日期:2016-10-11

塑性弹性体相态结构、凝胶含量及性能的影响,为动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体产品的开发提供数据参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EPDM : 4770P, 第三单体乙叉降冰片烯 (ENB) 为 4.9%, 乙烯含量为 70%, 美国陶氏公司;

PP : T30S, 熔体流动速率 (MFR)=3.0 g/(10 min) (230℃ / 2.16 kg), 密度为 0.91 g/cm³, 中国石油独山子石化分公司;

二-(叔丁基过氧异丙基)苯 (无味 DCP): 有效物质含量 ≥ 96%, 活性含量为 9.45%, 上海加成化工有限公司;

三烯丙基异氰酸酯 (TAIC): 白色粉末, 灼烧余量 ≤ 30%, 上海加成化工有限公司;

石蜡基油: HP6010, 运动黏度 (100℃) 为 10 mm²/s, 闪点 ≥ 200℃, 邢台铨德化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE40A 型, 长径比为 40, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: EM120-V 型, 震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型; 美特斯工业系统有限公司;

压缩永久变形测试夹具: A 型, 扬州道纯试验机械厂;

硬度计: LX-A 型, 营口市新兴试验机械厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-EM6200 型, 北京中科仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2AB 型, 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 EPDM 常温充油 60 min (EPDM 与石蜡基油质量比为 100 : 30), 待充分吸收以后与 DCP 及交联助剂 (TAIC) 按设计的质量分数 (DCP 占 EPDM 与 PP 总质量分数的 1.5%, EPDM 与 AIC 质量比为 100 : 3) 混合成预混料, 将预混料与 PP 混合均匀 (EPDM 与 PP 质量比为 100 : 66.67), 加入长径比为 40 的双螺杆挤出机中挤出, 切粒, 螺杆转速为变量, 挤出温度分区控制在 160 ~ 180℃, 将粒料于 60℃ 干燥 2 h, 在注塑机中注塑成标准试样, 按照标准要求放置, 待测试。

1.4 性能测试

DSC 分析: 取 6 ~ 7 mg 样品放入测试用坩埚中, 在 N₂ 气氛下迅速升温至 200℃, 以消除热历史, 恒温 5 min, 将样品以 10℃ / min 降温至 20℃, 恒温 5 min, 再以 10℃ / min 升温至 200℃, 结束测试。

凝胶含量测试: 采用抽提法测试。精确称取 0.8 ~ 1 g 样品 (M_1), 使用称量好的滤纸和铜网包裹住, 放置于索氏抽提器中, 以二甲苯为溶剂, 抽提 48 h, 在真空烘箱内烘干, 称量, 计算共混物中的凝胶含量。

SEM 分析: 将试样在液氮中脆断, 干燥后, 进行刻蚀并喷金处理, 然后用 SEM 观察其相态结构。

压缩永久变形测试: 按 GB/T 7759-1996 测试, 将试样放入夹具中, 压缩率为 15%, 再将夹具在温度为 70℃ 的烘箱中放置 24 h, 测试压缩前后试样高度, 计算压缩永久变形值。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试。

硬度 (邵 A) 按 GB/T 531.2-2009 测试。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 是不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的 DSC 结晶曲线。

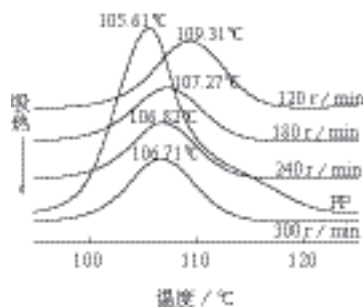


图 1 不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的 DSC 结晶曲线

纯 PP 的结晶温度为 105.61℃, 而由图 1 可知, PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度高于纯 PP 的结晶温度, 同时, 随着螺杆转速的提高, PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度逐渐降低。主要是由于添加 EPDM 后, 交联的 EPDM 颗粒可以作为成核剂^[8-9], 诱导 PP 结晶, 所以 PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度高于纯 PP。在较低转速 (120 r/min) 时, 虽然 EPDM 交联颗粒尺寸大, 但是并没有形成团聚现象, EPDM 交联颗粒作为成核剂的作用还是比较明显, PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度达到 109.31℃; 随着螺杆转速逐渐增加到 240 r/min 时, 部分 EPDM 产生一定的团聚现象, PP 分子链的

集结与排列受到团聚 EPDM 颗粒的阻碍,导致 PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度降低为 106.82℃;当螺杆转速达到 300 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体结晶温度逐渐降低为 106.71℃,结晶温度的变化不再明显。

2.2 凝胶含量

凝胶含量是橡胶交联成网状结构的一种反映,通常凝胶含量越大,组成交联网络结构的橡胶含量越大^[10]。

图 2 是动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体在不同螺杆转速下的凝胶含量。

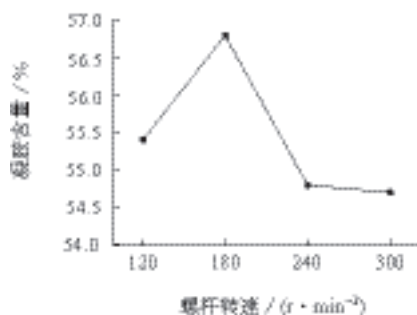


图 2 不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量

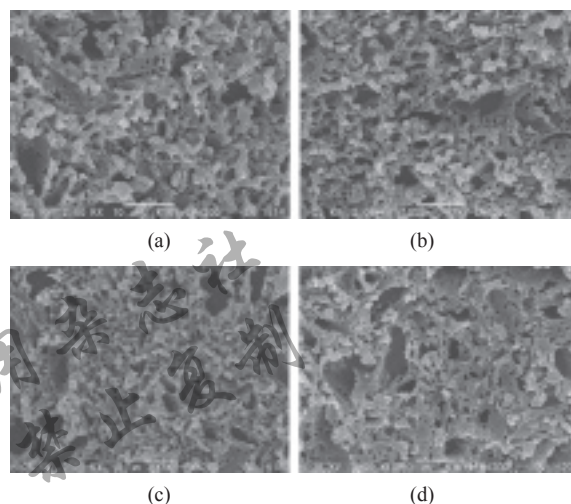
由图 2 可知,随着螺杆转速的增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量呈现先增加后降低的趋势,当螺杆转速为 180 r/min 时,凝胶含量达到最大值,为 56.8%。当螺杆转速为 120 r/min 时,虽然剪切速率较慢,但共混物在机筒里停留的时间较长,使 EPDM 硫化程度较大,凝胶含量较高,为 55.4%;当螺杆转速为 180 r/min 时,虽然共混物在机筒里停留时间减小,但由于高的剪切速率使共混物温度增加,导致 EPDM 硫化速度加快。EPDM 的硫化速度主要取决于 DCP 的用量和分解速度,而 DCP 的分解速度主要取决于熔体温度,高的共混物温度使 EPDM 交联速率增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的交联密度增大,凝胶含量达到最大值;当螺杆转速为 240 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量下降为 54.8%,随着剪切速率的进一步增大,使共混物在机筒里的停留时间进一步减小,高的剪切速率使 EPDM 硫化速率的增加补偿不了短停留时间导致的 EPDM 的硫化不足,导致硫化程度减小,凝胶含量降低;当螺杆转速为 300 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量为 54.7%,凝胶含量基本趋于稳定。

2.3 相态结构

PP/EPDM 热塑性弹性体经动态硫化后,产生

以 PP 为连续相、EPDM 交联颗粒为分散相的“海—岛”结构。剪切速率是影响 EPDM 交联颗粒粒径及分散性的重要因素,主机螺杆转速是影响物料所受剪切力和停留时间的重要因素。主机螺杆转速提高,一方面使物料所受的剪切作用加剧,橡胶相的交联速率和破碎效率增大,另一方面物料在机筒中的停留时间短,交联时间和破碎时间也相应缩短^[11]。

图 3 为不同转速下,动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体断面经刻蚀以后的 SEM 照片。



螺杆转速 / (r · min⁻¹): a—120; b—180; c—240; d—300

图 3 不同转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的 SEM 照片

由图 3 可知,当螺杆转速为 120 r/min 时(图 3a),螺杆转速低,剪切力弱,EPDM 在交联过程中所受的剪切作用小,导致 EPDM 交联颗粒粒径大,同时由于剪切力弱,EPDM 交联速率大于剪切作用对 EPDM 的破碎速率,交联的 EPDM 颗粒来不及被剪切破碎,也导致 EPDM 颗粒粒径增大。过低的转速,剪切力弱,破碎效率低,不利于分散相的分散,不利于界面结合力的加强,EPDM 粒子的分散也不均匀^[12]。当转速为 180 r/min 时(图 3b),螺杆转速增加,物料所受的剪切作用增大,EPDM 破碎效率增加,EPDM 交联颗粒粒径变小,而且由于剪切生热,熔体温度升高,交联速率增大,PP/EPDM 热塑性弹性体的交联密度增大,共混体系黏度增加,更有利于 EPDM 粒子的破碎和分散,使 EPDM 交联粒子粒径小且分散相对均匀。当进一步增加螺杆转速达到 240 r/min 时,剪切作用增强,交联 EPDM 颗粒遭受的剪切作用增强,EPDM 粒径变小,但是由于剪切速率增加,物料在机筒中的停留时间短,EPDM 颗粒被剪切的时间也相应缩短:一方面,部分交联的 EPDM 颗粒来不及被剪切实验就已经结束,另一

方面,剪切生热使物料的交联速率迅速增加,迅速交联的 EPDM 没有被及时破碎,导致一定团聚现象的产生,在图 3c 中可以看到一些较大的“岛”结构,且分散不均匀^[13]。当螺杆转速进一步增加到 300 r/min 时(图 3d)，“岛”结构和分散不均匀现象更明显,被剪切的 EPDM 交联颗粒越小,产生团聚的现象更明显。

2.4 力学性能

当螺杆转速提高时,一方面有利于 EPDM 交联颗粒的破碎和分散,另一方面过高的转速带来较强的剪切力,会使 PP 产生不同程度的降解^[14]。

图 4 是不同螺杆转速下动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸性能。

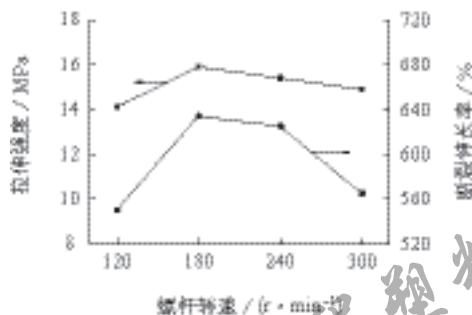


图4 不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸性能

由图 4 可以看出,随着螺杆转速增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸性能呈现先增大后减小的趋势,当螺杆转速为 180 r/min 时,拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 15.9 MPa 和 634%。当螺杆转速为 120 r/min 时,由于剪切效果小,EPDM 交联颗粒粒径大且分散不均匀,PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度和断裂伸长率较低,分别为 14.1 MPa 和 550%。当螺杆转速增加到 180 r/min 时,一方面,由于 EPDM 交联程度增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度和断裂伸长率增大;另一方面,由于螺杆转速的增加,剪切作用增强,交联 EPDM 颗粒粒径变小且分散均匀,在承受外界载荷时易于应力的传递,PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度和断裂伸长率均增大。当螺杆转速进一步增大到 240 r/min 和 300 r/min 时,高速剪切作用使 PP 发生热降解,导致 PP 的分子链断裂,而 PP 是 PP/EPDM 热塑性弹性体中提供强度的组份^[15],因此导致 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度逐渐降低,但由于剪切速率增加,EPDM 交联颗粒粒径继续减小,两者综合作用使拉伸强度的降低不明显,螺杆转速分别为 240 r/min 和 300 r/min

时,拉伸强度分别为 15.4 MPa 和 14.9 MPa。同时由于有一定的团聚现象,团聚的 EPDM 交联颗粒尺寸变大,导致在拉伸过程中形成应力集中点,产生缺陷,使断裂伸长率逐渐降低。

图 5 是不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的压缩永久变形和硬度(邵 A)。

由图 5 可知,随着螺杆转速的增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的压缩永久变形呈现先减小后增大的趋势,当螺杆转速为 180 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的压缩永久变形值最小,为 68.8%。随着螺杆转速的增加,当螺杆转速为 180 r/min 时,EPDM 的交联程度增大,交联密度增加,EPDM 形成的三维交联网络致密,当 PP/EPDM 热塑性弹性体在承受外界载荷时,抵抗变形的能力增强,材料的回弹性增加,压缩永久变形降低。当进一步增加螺杆转速至 240 r/min 和 300 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量降低,EPDM 交联密度减小,材料抵抗变形能力减弱,压缩永久变形增加。

由图 5 还可知,随着螺杆转速的增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的硬度总体上呈现先降低后增加的趋势,但是影响不明显,在转速为 180 r/min 时,硬度(邵 A)为 88,达到最低值。

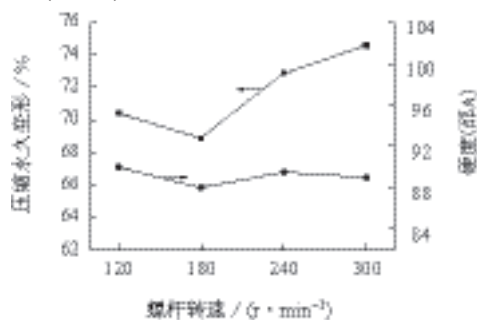


图5 不同螺杆转速下 PP/EPDM 热塑性弹性体的压缩永久变形和硬度

3 结论

(1) EPDM 的加入使 PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度增大,但随着螺杆转速的增加,PP/EPDM 热塑性弹性体的结晶温度降低,当螺杆转速达到 240 r/min 以上时,结晶温度的变化不再明显。

(2) PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量随着螺杆转速的增加呈现先增加后降低的趋势,由于剪切生热和硫化时间的相互作用,当螺杆转速达到 180 r/min 时,PP/EPDM 热塑性弹性体的凝胶含量达到最大值,为 56.8%。

(3) 当螺杆转速为 120 r/min 时,螺杆转速较低,EPDM 交联颗粒粒径大,分散不均匀;随着螺

杆转速的增加, EPDM 交联颗粒粒径变小, 当螺杆转速为 180 r/min 时, EPDM 分散比较均匀; 当螺杆转速为 240 r/min 时, 由于物料在机筒里停留时间短, EPDM 交联颗粒剪切不充分, 导致团聚, 形成较大的“岛”的结构, 且分散不均匀; 当螺杆转速为 300 r/min 时, 现象更为明显。

(4) 随着螺杆转速的提高, PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低, 压缩永久变形先降低后增加, 而螺杆转速对硬度的影响不明显。当螺杆转速为 180 r/min 时, PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 分别为 15.9 MPa 和 634%, 压缩永久变形和硬度 (邵 A) 为最小值, 分别为 68.8%, 88。

参考文献

- [1] 姜建, 邹妨, 林琳. EPDM/PP 型动态全硫化热塑性弹性体在汽车制件上的应用 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11):50-52.
Jiang Jian, Zou Fang, Lin Lin. The application of dynamically vulcanized EPDM/PP blends in auto spare parts[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11):50-52.
- [2] 陈振伟, 贺燕. 建筑门窗热塑性弹性体密封胶条的特点与应用 [J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(17):26-28.
Chen Zhenwei, He Yan. Features and applications of thermoplastic elastomer sealing strip for building doors and windows[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015, 41(17):26-28.
- [3] 刘建荣, 洪若瑜. EPDM/PP 热塑性弹性体的制备及其流变特性 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(5):47-50.
Liu Jianrong, Hong Ruoyu. Preparation and rheological properties of EPDM/PP TPV[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):47-50.
- [4] 孙贤, 费德君, 刘曦非, 等. 硫酸钙晶须对 EPDM/PP 热塑性弹性体性能的影响 [J]. 塑料工业, 2015, 43(5):102-105.
Sun Xian, Fei Dejun, Liu Xifei, et al. Effect of calcium sulfate whisker on properties of EPDM/PP thermoplastic elastomer[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(5):102-105.
- [5] 郝赫, 程凤梅, 赵文杰, 等. CaCO₃ 对 EPDM/PP 热塑性弹性体性能的影响 [J]. 弹性体, 2014, 24(6):70-73.
Hao He, Cheng Fengmei, Zhao Wenjie, et al. Effects of CaCO₃ on properties of EPDM/PP thermoplastic elastomer[J]. China Elastomers, 2014, 24(6):70-73.
- [6] 林艳梅, 卢珣, 田敏. 纳米 SiO₂ 对动态硫化 EPDM/PP 热塑性硫化胶性能的影响 [J]. 弹性体, 2012, 22(4):41-47.
Lin Yanmei, Lu Xun, Tian Min. Effect of nano-SiO₂ the properties of EPDM/PP thermoplastic vulcanizate[J]. China Elastomers, 2012, 22(4):41-47.
- [7] 臧亚南, 刘琼琼, 张雷. AT/APP/ASO 阻燃剂在 EPDM/PP 弹性体中的应用研究 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(7):184-186.
Zang Yanan, Liu Qiongqiong, Zhang Lei. Study on flame retardant AT/APP/ASO in EPDM/PP elastomers[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(7):184-186.
- [8] Jain A K, Gupta N K, Singha R, et al. Effect of dynamic crosslinking on crystallization and thermal degradation of polypropylene in polypropylene (PP)/ethylene-propylene DIENE (EPDM) rubber blends[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2002, 17(3):15-31.
- [9] Brostow W, Datashvili T, Hackenberg K P. Effect of different types of peroxides on properties of vulcanized EPDM+PP blends[J]. Polymer Composites, 2010, 31(10):1 678-1 691.
- [10] 王必勤. EPDM 发泡材料的制备及结构与性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
Wang Biqin. Preparation of EPDM foams and study on its structure and properties [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006.
- [11] 沈军, 唐颂超, 刘永, 等. 三元乙丙橡胶/聚丙烯动态硫化热塑性弹性体的相态结构 [J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5):356-359.
Shen Jun, Tang Songchao, Liu Yong, et al. Morphological structure of dynamically vulcanized thermoplastic elastomer of ethylene propylene dined monomer/polypropylene [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2006, 29(5):356-359.
- [12] 李怀栋, 钱岑. 高剪切应力对 PP/PS/EPDM 材料力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2013, 41(2):93-96.
Li Huaidong, Qian Cen. Effect of the high shear stress on mechanical properties of PP/PS/EPDM blends[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2):93-96.
- [13] 程思怡, 邵禹通, 周峰, 等. 动态硫化过程中 EPDM/PP 热塑性弹性体 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12):54-59.
Cheng Siyi, Shao Yutong, Zhou Feng, et al. Morphology structure in the process of dynamic vulcanization and rheological property of EPDM/PP-TPV[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(12):54-59.
- [14] 吴烨, 李怀栋, 李延报. 挤出反应温度与剪切应力对动态硫化 PP/EPDM 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):70-73.
Wu Ye, Li Huaidong, Li Yanbao. Influences of extrusion reaction temperature and shearing stress on properties of dynamic vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):70-73.
- [15] 李波, 何连成, 赵洪国, 等. 动态硫化 PP/EPDM/SSBR 热塑性弹性体的制备与性能研究 [J]. 橡胶科技, 2014(12):16-20.
Li Bo, He Liancheng, Zhao Hongguo, et al. Preparation and properties of dynamically vulcanized PP/EPDM/SSBR thermoplastic elastomer[J]. Rubber Science and Technology, 2014(12):16-20.