

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.014

挤出反应温度与剪切应力对动态硫化 PP/EPDM 性能的影响

吴烨,李怀栋,李延报

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要:采用动态硫化的方法,在双螺杆挤出机中制备了聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体,研究了挤出反应温度与螺杆转速提供的剪切应力对动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体性能的影响。结果表明,适当提高挤出反应温度或螺杆转速可提高 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度、拉断伸长率和凝胶含量,当挤出反应温度为 200℃、螺杆转速为 600 r/min 时,热塑性弹性体的综合拉伸性能最好,拉伸强度为 19.87 MPa,拉断伸长率为 527.3%,凝胶含量为 54.69%。高螺杆转速提供的高剪切应力可在一定程度上提高 PP/EPDM 热塑性弹性体的熔融温度。

关键词:聚丙烯;三元乙丙橡胶;动态硫化;剪切应力;拉伸性能;凝胶含量;熔融温度

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0070-04

Influences of Extrusion Reaction Temperature and Shearing Stress on Properties of Dynamic Vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomer

Wu Ye, Li Huaidong, Li Yanbao

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Using dynamic vulcanization method, PP/EPDM thermoplastic elastomers were prepared in the twin screw extruder. The effects of extrusion reaction temperature and shearing stress generated by screw rotation speed on the properties of the dynamic vulcanized thermoplastic elastomers were studied. The results indicate that improving the extrusion reaction temperature or screw rotation speed properly can increase the tensile strength, elongation at break and gel content. When the extrusion reaction temperature is 200℃, screw rotation speed is 600 r/min, the comprehensive tensile properties of the thermoplastic elastomer is best, the tensile strength is 19.87 MPa, the elongation at break is 527.3% and the gel content is 54.69%. The higher shearing stress generated by higher screw rotation speed can improve the melt temperature of the thermoplastic elastomer to some extent.

Keywords: PP; EPDM; dynamic vulcanization; shearing stress; tensile property; gel content; melting temperature

聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体因兼具 PP 良好的力学性能以及加工性能和 EPDM 的耐臭氧、耐老化性能,从而深受市场青睐,已被广泛应用于汽车、家电、电线电缆、建筑等行业^[1-2]。国内对热塑性弹性体的开发研究较晚,虽发展迅速^[3],但相比于国外而言,我国生产的 PP/EPDM 热塑性弹性体综合性能与国外还有较大差距,很大程度上依赖进口。近年来,有学者通过剪切诱导^[4]分散纳米级橡胶聚集体的方法制备 PP/EPDM 热塑性弹性体,通过改变振荡频率来改善 PP/EPDM 热塑性弹性体的综合性能,但其成本较高。双螺杆挤出机高螺杆转速提供的高剪切应力可用于诱导废旧轮胎的脱硫反应、引发官能团反应以及促进聚集体的分散等^[5-6],利用高剪切应力制备 PP/EPDM 热塑性弹性体,可达到利用剪切应力引发官能团原位反应以及促进交联橡胶分散的目的,成本较低,更适用于工业推广。笔者研究了不同挤出反应温度下

螺杆转速对动态硫化 PP/EPDM 热塑性弹性体力学性能、凝胶含量、熔融温度以及相态形貌的影响,从而为 PP/EPDM 动态硫化产品的开发提供一种参考途径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: S1003,独山子石化分公司;

EPDM: 3092PM,第三单体为亚乙基降冰片烯,乙烯质量分数为 65.9%,三井化学株式会社;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC): 南京手牵手化工科技有限公司;

抗氧剂 1010、助抗氧剂硫代二丙酸二硬脂酸酯

联系人: 李怀栋,副教授,主要研究高分子材料改性、复合材料制备与成型

收稿日期: 2015-12-27

(DSTP):巴斯夫中国有限公司;

氧化锌、硬脂酸:市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:TE-20 型,中国江苏(南京)科亚公司;

塑料注射成型机:CJ80M3 V 型,震德塑料机械厂有限公司;

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市三兴江帆机械有限公司;

电子万能拉力试验机:CMT4254 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:CDR-34P 型,上海精密科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6510 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

将一定量的 PP, EPDM, DCP, TAIC, 抗氧剂 1010, DSTP, 氧化锌, 硬脂酸等在高速混合机中混合均匀,然后在双螺杆挤出机中进行动态硫化挤出造粒,从加料口到机头的 5 段温度依次设为 160, 175, 180, 180, 180 °C 或 180, 195, 200, 200, 200 °C 或 200, 215, 220, 220, 220 °C, 每组后 3 段温度为挤出反应温度,螺杆转速为 200 ~ 1 200 r/min,喂料转速恒定为 40 r/min。所得粒料干燥后通过注塑制样,注塑温度 180 °C。其中 PP/EPDM 质量比为 40/60, DCP 的质量分数为 EPDM 的 2%,氧化锌的质量分数为 EPDM 的 2.5%,硬脂酸,抗氧剂 1010, TAIC, DSTP 各适量。

1.4 测试与表征

拉伸强度、拉断伸长率按 GB/T 528-2009 测试,拉伸速度为 500 mm/min。

凝胶含量按 ASTM D2725 测定。准确称取约 0.2 g(m_0) 样品,用 100 目钢丝网包好样品并称量(m_1),将包好的样品放入索氏抽提器中,用二甲苯抽提 24 h 后,取出钢丝网,用滤纸擦干其表面溶剂,在 110 °C 烘箱中干燥至恒量(m_2)。凝胶含量用下式计算:

$$w = \left(1 - \frac{m_1 - m_2}{m_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: w ——凝胶含量, %;

m_0 ——样品质量, g;

m_1 ——钢丝网包裹样品煮沸前的质量, g;

m_2 ——钢丝网包裹样品煮沸后的质量, g。

DSC 测试:在 N_2 气氛中,将 10 mg 左右的样品放于坩埚内进行测试,初始温度为 30 °C,最终温度为 200 °C,升温速率为 10 °C/min,先将样品升温至 200 °C,恒温 5 min 以消除热历史,再降温到初始温度,然后以 10 °C/min 的升温速率将样品升温至 200 °C,测得 PP/EPDM 热塑性弹性体的熔融温度。

将试样于液氮脆断,表面喷金处理,采用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能研究

图 1 为不同挤出反应温度下螺杆转速对 PP/EPDM 热塑性弹性体拉伸强度的影响。

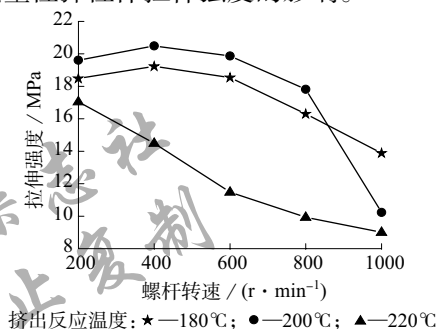


图 1 不同挤出反应温度下螺杆转速对拉伸强度的影响

从图 1 可以看出,当挤出反应温度为 180 °C 或 200 °C 时,随着螺杆转速的提高,PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,而当挤出反应温度为 220 °C 时,拉伸强度随螺杆转速的提高呈降低趋势。当挤出反应温度为 200 °C 时,材料拉伸强度总体上最高,螺杆转速达到 400 r/min 时,拉伸强度达到最大,为 20.49 MPa;螺杆转速为 600 r/min 时,拉伸强度为 19.87 MPa,仅略有下降;但当螺杆转速达到 1 000 r/min 时,拉伸强度下降幅度大于 180 °C 时的下降幅度。以上分析说明适当提高剪切应力和挤出反应温度可以促进橡胶相交联反应,有利于应力的传递,使得拉伸强度提高;而过高的挤出反应温度(如 220 °C)与螺杆转速(如 1 000 r/min),导致 PP 老化降解严重^[7],同时橡胶发生断链降解反应,不利于弹性体性能改善。

图 2 为不同挤出反应温度下螺杆转速对 PP/EPDM 热塑性弹性体拉伸伸长率的影响。从图 2 可以看出,随着螺杆转速由 200 r/min 提高至 800 r/min,3 种挤出反应温度下的弹性体材料的拉断伸长率均呈增加趋势,其中挤出反应温度为 200 °C 下的材料拉断伸长率最高,由 429.6% 提高至 555.0%,提高了 29.2%。挤出反应温度为 200 °C,螺杆转速

为 600 r/min 时,拉断伸长率为 527.3%,虽然较 800 r/min 时有所降低,但降幅较小。当螺杆转速由 800 r/min 提高到 1000 r/min 时,挤出反应温度为 180℃ 时的拉断伸长率基本不变,而 200,220℃ 下的拉断伸长率急剧下降。这说明,在较高的挤出反应温度下,过高的螺杆转速会导致橡胶颗粒的破碎与剧烈降解,降低了橡胶相弹性形变的能力,不利于拉断伸长率的提高。

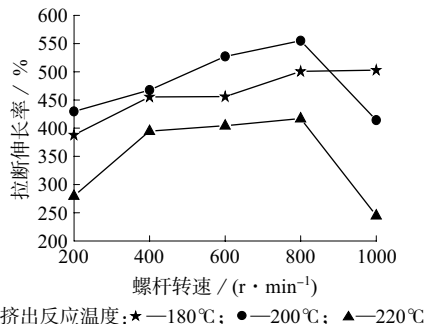


图2 不同挤出反应温度下螺杆转速对拉断伸长率的影响

综合图1和图2可以发现,当螺杆转速不高于 800 r/min 时,挤出反应温度为 200℃ 的热塑性弹性体的拉伸性能最好。在此温度下,螺杆转速为 400 r/min 时的拉伸强度最高,但拉断伸长率较低,而螺杆转速为 800 r/min 时的拉断伸长率最高,但拉伸强度较低,而螺杆转速为 600 r/min 时的拉伸性能介于两者之间,且与两者中的最大值相差较小。可以认为,挤出反应温度为 200℃、螺杆转速为 600 r/min 时,热塑性弹性体的综合拉伸性能最好。

2.2 凝胶含量分析

凝胶含量反映弹性体动态交联硫化程度,全硫化(凝胶含量为 100%)或未硫化(凝胶含量为 0%)弹性体不利于其综合性能的改善。图3为不同挤出反应温度下螺杆转速对 PP/EPDM 热塑性弹性体凝胶含量的影响。从图3可以看出,随着螺杆转速的提高,3种挤出反应温度下的弹性体凝胶含量均先增大后减小。当螺杆转速较低(200,400 r/min)时,适当提高挤出反应温度可促进橡胶相的交联反应,使凝胶含量提高;当螺杆转速较高(≥ 600 r/min)时,挤出反应温度越低,凝胶含量越高。这是因为在高剪切应力和高挤出反应温度的双重作用下,弹性体分子断链程度加剧,动态硫化过程中以降解反应为主,故材料的凝胶含量随挤出反应温度的升高而下降。可以发现,当挤出反应温度为 200℃、螺杆转速为 600 r/min 时,虽然热塑性弹性体的凝胶含量不是最高,但仍达 50% 以上,为 54.69%。

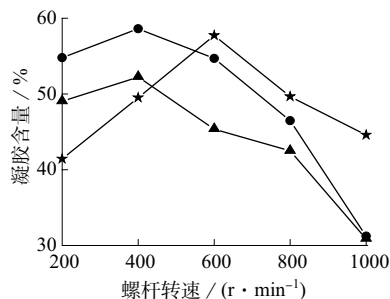


图3 不同挤出反应温度下螺杆转速对凝胶含量的影响

2.3 DSC 分析

图4为挤出反应温度为 200℃ 时,不同螺杆转速下的 PP/EPDM 热塑性弹性体的 DSC 升温曲线。纯 PP 的熔融温度为 162.22℃,而由图4可以看出,不同螺杆转速下的热塑性弹性体熔融温度均低于纯 PP,但随螺杆转速的提高,热塑性弹性体熔融温度呈先下降后上升的趋势。这是因为,螺杆转速较低(200~400 r/min)时,剪切应力较低,交联的橡胶颗粒较大,破坏了 PP 结晶部分的规整性;而当螺杆转速较高(800 或 1000 r/min)时,剪切应力增强,分散相颗粒变小,对连续相 PP 结晶部分规整性的破坏较小,从而使弹性体的熔融温度有所升高。

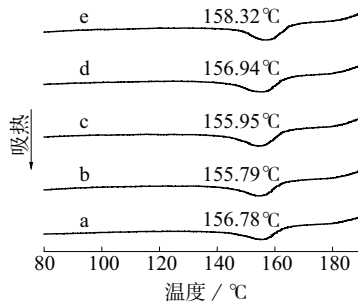
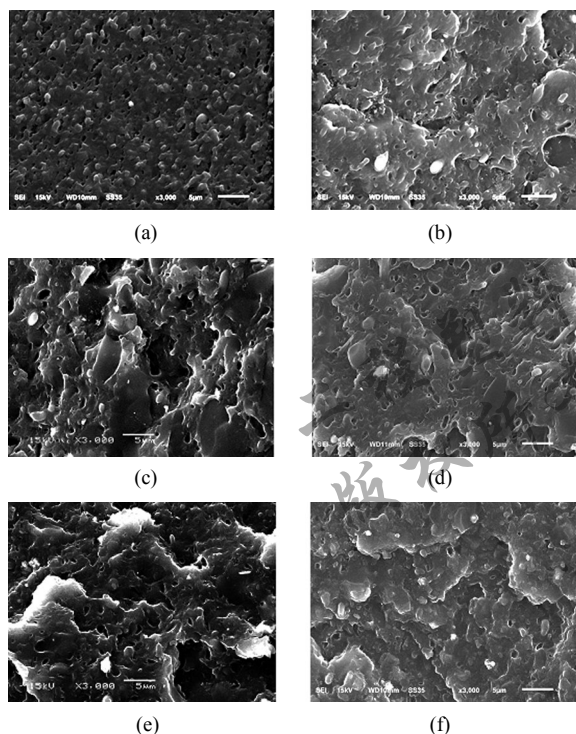


图4 不同螺杆转速下热塑性弹性体的 DSC 升温曲线

2.4 SEM 分析

图5为挤出反应温度为 200℃ 时,不同螺杆转速下的 PP/EPDM 热塑性弹性体断面 SEM 照片。由图5a可以看出,未硫化的热塑性弹性体断面类似海绵状结构,空洞及突起颗粒部分为 PP 相,PP 穿插在 EPDM 中,呈相界面模糊的双连续相^[8];由图5a和图5b对比可知,硫化后的热塑性弹性体的断面形貌发生了相转变,硫化 EPDM 成为分散相,PP 为连续相,且相界面模糊不清,呈“海-岛”结构^[9-10]。由图5b~图5f可知,硫化 EPDM 为分散相,PP 为连续相,两相间没有明显相界面,表明两者相容性较好;图5b中的分散相粒径较小,粒径在

2 μm 及其以下;图 5c 和图 5d 中的分散相粒径大,分布较宽,图 5c 中的分散相粒径在 8 μm 及其以下,图 5d 中的分散相粒径为 6 μm 及其以下,颗粒分散较均匀;图 5e 和图 5f 显示分散相粒径小于 2 μm 。由以上分析可以看出,分散相粒径随着螺杆转速的提高呈先变大后减小的趋势:粒径增大说明剪切应力促进了 EPDM 交联硫化反应,粒径减小说明高剪切应力能促使大的交联 EPDM 聚集体破裂,形成小的分散相。结合力学性能分析可以认为,EPDM 分散相的粒径不宜过小,采用适当的螺杆转速,可获得适中的 EPDM 分散相粒径及其分布,有利于弹性体应力的传递,进而提高热塑性弹性体的综合性能。



螺杆转速: a—200 r/min, 无硫化助剂; b—200 r/min; c—400 r/min; d—600 r/min; e—800 r/min; f—1 000 r/min

图 5 不同螺杆转速下热塑性弹性体的断面 SEM 照片

3 结论

(1) 适当提高挤出反应温度或螺杆转速可以提高 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸强度、拉断伸长率和凝胶含量。当挤出反应温度为 200℃、螺杆转速为 600 r/min 时,热塑性弹性体的综合拉伸性能最好,拉伸强度为 19.87 MPa,拉断伸长率为 527.3%,凝胶含量为 54.69%。

(2) 高螺杆转速所提供的高剪切应力可在一定程度上提高 PP/EPDM 热塑性弹性体的熔融温度。

参考文献

[1] 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.

[2] 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):82-86.

Jin Huaren. Development and applications of the dynamic vulcanized EPDM/PP thermoplastic elastomer wire-and-able[J]. Plastics Manufacture, 2009(Z1):82-86.

[3] 张辉,常小刚. 三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体[J]. 广州化学, 2012, 37(3):50-59.

Zhang Hui, Chang Xiaogang. Ethylene-propylene-diene monomer/polypropylene thermoplastic elastomer[J]. Guangzhou Chemistry, 2012, 37(3):50-59.

[4] Zhao Yongsheng, Liu Zhenwei, Su Bin, et al. Property enhancement of PP-EPDM thermoplastic vulcanizates via shear-induced break-up of nano-rubber aggregates and molecular orientation of the matrix[J]. Polymer, 2015, 63:170-178.

[5] 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.

[6] 司虎,丁骋,史长平,等. 轮胎胶高剪切应力诱导脱硫反应的影响因素[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2):96-100.

Si Hu, Ding Cheng, Shi Changping, et al. Effect of high shear stress coming from twin screw extruder on devulcanization of ground tire rubber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(2):96-100.

[7] 李洋,李培耀,郭兵,等. 聚丙烯热氧加速老化评估和使用寿命的研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(11):93-96.

Li Yang, Li Peiyao, Guo Bing, et al. Study on accelerated aging assessment and service life of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(11):93-96.

[8] 肖汉文,黄世强,何昌鑫. EPDM/PP 共混物的形态结构与性能[J]. 中国塑料, 2001, 15(4):25-27.

Xiao Hanwen, Huang Shiqiang, He Changxin. Morphology and properties of EPDM/PP blends[J]. China Plastics, 2001, 15(4):25-27.

[9] Wu Hanguang, Tian Ming, Zhang Liqun, et al. New understanding of morphology evolution of thermoplastic vulcanizate (TPV) during dynamic vulcanization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(1):26-32.

[10] 程思怡,邵禹通,周峰,等. 动态硫化过程中 EPDM/PP 热塑性弹性体的相态演变及流变行为[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.