

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.011

EPDM/PP 热塑性弹性体的制备及其流变特性^{*}

刘建荣¹,洪若瑜^{1,2}

(1. 福州大学石油化工学院,福州 350108; 2. 苏州大学材料与化学化工学部,江苏苏州 215123)

摘要:以聚丙烯(PP)和三元乙丙橡胶(EPDM)等为原料,采用完全动态硫化共混技术制备 EPDM/PP 热塑性弹性体(TPV),使用毛细管流变仪对 TPV 熔体的流变特性进行测试。分别研究了剪切速率、挤出温度对黏度、剪切应力和挤出胀大比的影响,以及不同条件下熔体流过毛细管口模时流速对压力降的影响。结果表明,TPV 熔体是假塑性流体,其剪切应力随剪切速率增大而增大,随挤出温度的升高而降低;黏度随剪切速率和挤出温度的增大而降低;挤出胀大比则随剪切速率和挤出温度的增大而增大;毛细管口模的压力降也随流速和毛细管口模长度的增大而增大。

关键词:三元乙丙橡胶;聚丙烯;热塑性弹性体;动态硫化;流变特性

中图分类号:TQ334.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)05-0047-04

Preparation and Rheological Properties of EPDM/PP TPV

Liu Jianrong¹, Hong Ruoyu^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Thermoplastic vulcanizate(TPV) was prepared using polypropylene(PP) and ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) by means of dynamic vulcanization. The rheological behavior of TPV blend melts was measured using a capillary rheometer. The effects of extrusion temperature and shear rate on the rheological properties of the blend melts were studied, and the flow behavior in capillary extrusion was also investigated. The results showed that the shear stress of the blend melts increased with the increase of shear rate and decreased with the increase of extrusion temperature; the viscosity decreased with the increase of shear rate and extrusion temperature; the die swell rate increased with the increase of flow rate and extrusion temperature; the die pressure drop rose with increasing flow velocity and capillary length.

Keywords: ethylene propylene diene terpolymer; polypropylene; thermoplastic vulcanizate; dynamic vulcanization; rheology property

三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的耐热、耐候和力学性能,但硬度和加工性能较差^[1]。聚丙烯(PP)作为通用塑料中用量很大的品种之一,具有密度低、成型加工及电绝缘性能良好、耐化学药品腐蚀、弯曲强度、抗疲劳和抗应力开裂性优良,在较高温度下仍能保持其力学性能等优点,但其冲击强度及耐候性差,应用受到限制^[2]。为克服上述单一材料的缺陷,实现两者之间的优势互补,可采用橡塑共混方法制备 EPDM/PP 共混物。共混型 EPDM/PP 的发展在共混技术上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。动态硫化技术是 20 世纪 70 年代由 Fisher 首先提出,80 年代经 Coran 等加以发展成为动态全硫化技术^[3]。采用该技术制备的 EPDM/PP 热塑性弹性体(TPV)的综合性能有了很大的改善,特别是弹性、抗冲击性

能、耐油性和耐温性等方面,现已广泛应用于电子电器、汽车及建筑建材等行业^[4-5]。正是兼有塑料和橡胶的优点,EPDM/PP TPV 的制备、改性和性能研究受到了人们的高度重视^[6-7]。

虽然目前对橡塑共混工艺已经有了较多的报道^[8-9],但是关于橡塑熔体的流变特性方面的研究却很少见^[10]。研究共混物熔体的流变性能,尤其是通过口模的压力降,对其加工成型有重要的意义^[11]。以注塑加工为例,如果注射成型工艺掌控不好,常常

^{*} 国家自然科学基金项目(21246002),福建省闽江学者奖励计划项目(闽高教[2010]117号),江苏省科学自然基金项目(BK2011328),科技部创新基金项目(11C26223204581)

联系人:洪若瑜,工学博士,研究员,主要研究方向为纳米粉体和纳米杂化材料制备

收稿日期:2014-03-05

会出现许多成型缺陷,如短射、飞边、熔接痕、翘曲变形和尺寸误差等。可见熔体通过喷嘴的流率和压力降已成为影响注射成型的主要因素,故有必要进行相关的研究。

笔者采用动态全硫化技术制备 EPDM/PP TPV,通过单螺杆挤出机配合自制的毛细管口模模拟注塑机的注射出口,对熔体的流变特性进行测量。研究了剪切速率、挤出温度对黏度、剪切应力和挤出胀大比的影响,以及不同条件下熔体通过毛细管的流速对压力降的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:F401,扬子石化股份有限公司;

EPDM:美国 DOW 化学公司;

硫化剂、促进剂及其它配合剂:市售。

1.2 仪器及设备

单螺杆挤出机(配变频调速电机):无锡德林塑料机械有限公司;

毛细管口模:规格 28 mm×1 mm(1[#]), 43 mm×1 mm(2[#]), 63 mm×1 mm(3[#]),自制;

熔体压力传感器:PT124G 型,上海朝辉压力仪器有限公司;

密炼机:常州苏研科技有限公司。

1.3 试样制备及测量

将 EPDM 与 PP 进行干燥(80℃,24 h)处理,除去可能存在的水。然后将 PP 与 EPDM 按质量比 30/70 高速混合制成预混料,再将预混料、硫化剂、促进剂及其它配合剂一起混合加入双螺杆挤出机反应挤出、造粒,温度控制在 185~195℃,转速 6~10.5 r/s,得到 EPDM/PP 共混物颗粒。

使用单螺杆挤出机配合自制的毛细管口模对 EPDM/PP TPV 进行流变研究。单螺杆挤出机采用三段加热,实验中三段及机头温度分别为:(1)170,180,180℃,机头温度 180℃;(2)180,190,190℃,机头温度 190℃。由于温度对流变特性的影响很大,因此在操作过程中首先对设备进行充分恒温,并且每次测量结束后都恒温 20 min,以使物料的温度与机筒的温度保持一致。

1.4 毛细管流变仪测试原理

描述黏性流体在毛细管中流动的泊松方程为:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8QL} \quad (1)$$

式中: η ——所测流体的黏度,Pa·s;

R ——毛细管的内半径,m;

P ——流经毛细管产生的压力降,Pa;

Q ——所测液体的体积流率, m^3/s ;

L ——毛细管的长度,m。

泊松方程是建立在外力完全用于克服内摩擦力的假设上,但实际上总有一部分外力必须用来做功以转变为管中流体流动的动能,以及流体流入和流出毛细管时流束收缩或膨胀的流动阻力。从前人工作得出的经验中可以知道,对于相对测量来说,当毛细管管口加工良好且长径比足够长时,即 $L \gg R$ 时,对毛细管的进出口损失可以不做校正。但实验中不满足 $L \gg R$,因此,在实验中主要以毛细管的动能损失校正为主,采用不同长度毛细管压力差的方法来消除毛细管的入口效应和出口效应^[12],修正后的泊松方程可表示为:

$$\eta = \frac{\pi R^4 (P_2 - P_1)}{8Q(L_2 - L_1)} = \frac{C(P_2 - P_1)}{Q} \quad (2)$$

式中: C ——毛细管仪器常数,可用已知黏度的标准溶液标定获得,与毛细管直径四次方成正比、与长度差成反比;

P_1, P_2 ——毛细管 1,2 的入口压力,Pa;

L_1, L_2 ——毛细管 1,2 的长度 m。

2 结果与讨论

2.1 剪切应力与剪切速率的关系

图 1 示出不同机头温度下剪切应力随剪切速率的变化。由图 1 可看出,随着剪切速率的增加,TPV 熔体的剪切应力在较低剪切速率区($<300 \text{ s}^{-1}$)呈对数关系线性增大,随着剪切速率进一步的增加($>500 \text{ s}^{-1}$),这种趋势逐渐放缓。

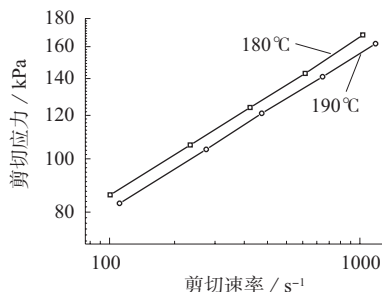


图 1 不同机头温度下剪切应力随剪切速率的变化

剪切应力和剪切速率符合幂律关系:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

式中: τ 为剪切应力; K 和 n 分别为稠度系数和非牛顿指数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。

对式(3)两边取对数,可得:

$$\lg \tau = \lg K + n \lg \dot{\gamma} \quad (4)$$

计算数据可得: 180℃时, $K=22\,835$, $n=0.2871$; 190℃时, $K=21\,882$, $n=0.2840$ 。由此也可以看出, EPDM/PP TPV 熔体属于假塑性流体。

从上述计算数据可以看出, 温度升高, K 和 n 均下降, 即剪切应力随温度升高而下降。这是因为温度升高不仅会使 EPDM 和 PP 本身的黏度下降, 还可以提高 EPDM 与 PP 的相容性, 并提高 EPDM 颗粒在 PP 中的分散性, 从而使剪切应力下降。

2.2 黏度与剪切速率的关系

图 2 示出不同机头温度下黏度随剪切速率的变化。从图 2 可看出, 黏度与剪切速率在双对数坐标系中呈线性关系, 两者之间也满足幂律关系:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

通过计算, 可以得出与 2.1 节相同的结果。从图 2 可以看出, 随着剪切速率的增大, 黏度明显减小, 熔体呈现剪切变稀效应。同时, 不同温度挤出 EPDM/PP TPV 时, 黏度随着温度的升高而降低。

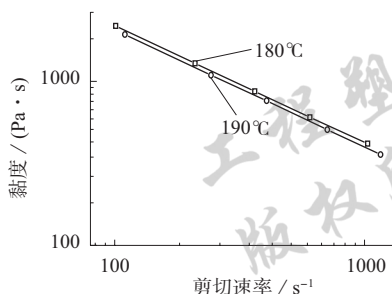


图2 不同机头温度下黏度随剪切速率的变化

2.3 压力降与流速的关系

图3是以28 mm×1 mm口模为例, 研究了机头温度在180℃和190℃时通过该口模的压力降。从图3可以看出, 压力降随流速的增大而急剧增大, 随温度的升高而降低。这主要是因为温度升高, 表观黏度下降, 在相同流速的情况下, 熔体与毛细管内壁的内摩擦力减小, 进而压力降减小。

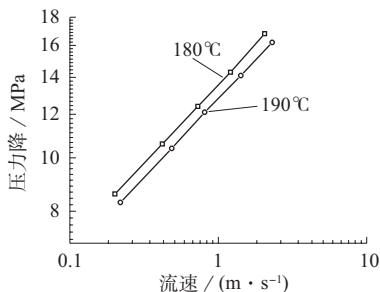


图3 不同机头温度下压力降随流速的变化

图4示出 EPDM/PP TPV 熔体在机头温度180℃下通过不同毛细管口模中的压力降变化。从图4可以看出, 通过毛细管的压力降与 TPV 熔体在毛细管中的流速也满足幂律关系; 随着毛细管口模长度的增加, 压力降变大。

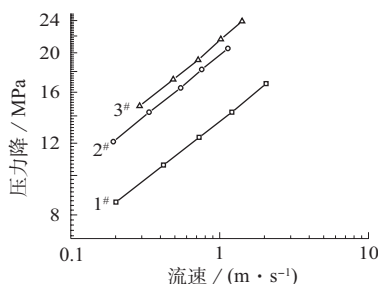


图4 毛细管不同长度时压力降随流速的变化

2.4 挤出胀大比与剪切速率的关系

由于熔体在机桶和口模中承受高压, 而 EPDM/PP TPV 具有弹性, 因此熔体在挤出过程中会产生孔口的挤出胀大现象。图5示出了不同机头温度下挤出胀大比与剪切速率的关系。由图5可看出, 随着温度的升高和剪切速率的变大, TPV 熔体的挤出胀大比增大。这主要是因为升高温度会降低熔体的黏度, 从而使其在挤出时更容易胀大; 提高剪切速率会增加熔体在毛细管中承受的压力, 从而使挤出胀大比增大。

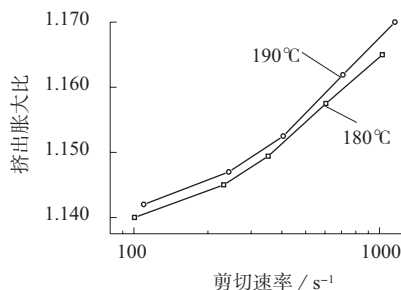


图5 不同机头温度下挤出胀大比与剪切速率关系

3 结论

采用完全动态硫化共混法制备 EPDM/PP TPV, 并通过自制毛细管口模研究 TPV 熔体的流变特性。研究发现, EPDM/PP TPV 熔体是假塑性流体, 其剪切应力随剪切速率的增大而增大, 随挤出温度的升高而降低; 黏度随剪切速率和挤出温度的增大而降低; 挤出胀大比则随剪切速率和挤出温度的增大而增大; 毛细管口模的压力降随流速和口模长度的增大而增大。对于毛细管口模压力降和挤出胀大的研究结果, 可以用于解决 TPV 注射成型中可能出现的问题。

参考文献

- [1] 李铁. 三元乙丙橡胶 (EPDM) 的应用研究及其新型共混物的制备、结构与性能 [D]. 北京: 北京化工大学, 2006: 7-12.
Li Tie. Study on applications of EPDM and preparation, structures and properties of EPDM / UFPR blends [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006: 7-12.
- [2] 邵毅, 胡宗炜, 赖逸云. EPDM / PP 热塑性弹性体的制备及性能研究 [J]. 塑料科技, 2005(2): 4-6.
Shao Yi, Hu Zongwei, Lai Yiyun. Study on preparation and properties of EPDM / PP thermoplastic elastomer [J]. Plastic Science and Technology, 2005(2): 4-6.
- [3] 高猛. EPDM / PP 热塑性弹性体的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 4-10.
Gao Meng. Study on properties and preparations of blending thermoplastic elastomer—EPDM / PP [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 4-10.
- [4] Wu J H, Li C H, Chiu H T, et al. Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM / PP elastomers using organoclay fillers: Dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2009, 22(5): 503-517.
- [5] Van Duin M. Recent developments for EPDM-based thermoplastic vulcanizates [J]. Macromolecular Symposia, 2006, 233(2): 11-16.
- [6] Antunes C F, Van Duin M, Machado A V. Effect of crosslinking on morphology and phase inversion of EPDM / PP blends [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 410-418.
- [7] 童荣柏. 动态硫化 EPDM / PP 热塑性弹性体的制备与研究 [D]. 成都: 西华大学, 2010: 2-9.
Tong Rongbai. Study on preparation and properties of EPDM / PP thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization [D]. Chengdu: Xihua University, 2010: 2-9.
- [8] 严海彪, 陈名华, 胡圣飞. 共混设备工艺对 EPDM / PP 热塑性弹性体性能的影响 [J]. 塑料, 2004, 33(2): 94-96.
Yan Haibiao, Chen Minghua, Hu Shengfei. Influences of the blending processing conditions and equipment on the properties of EPDM / PP thermoplastic elastomers [J]. Plastic, 2004, 33(2): 94-96.
- [9] Wu H, Tian M, Ning N, et al. New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV) [J]. Soft Matter, 2014, 10: 1816-1822.
- [10] Siriwardena S, Ismail H, Ishiaku U S. Rheological properties of dynamically vulcanised thermoplastic elastomer composites of polypropylene, ethylene propylene diene terpolymer and white rice husk ash: Temperature dependence [J]. Jurnal Teknologi, 2012, 39(1): 11-22.
- [11] 杨其, 黄亚江, 毛益民, 等. 剪切作用对 PP / EPDM 共混物性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(11): 40-43.
Yang Qi, Huang Yajiang, Mao Yiming, et al. The effect of shearing action on the properties of PP / EPDM blends [J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(11): 40-43.
- [12] Hong R Y, Ren Z Q, Han Y P, et al. Rheological properties of water-based Fe_3O_4 ferrofluids [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(21): 5912-5924.

红宝丽聚氨酯保温板或计划开拓北方市场

红宝丽日前表示,其主营产品之一“节能建材”聚氨酯保温板正有计划开拓北方市场,目前销售区域主要集中在江苏省及周边地区。

有知情人士对此表示,红宝丽正在尝试与一些知名房地产商合作,拓展销售规模和区域。目前取得订单情况暂时无法透露。

目前市场上的建筑外墙保温材料主要是挤塑板、岩棉、聚氨酯等,市场占比最高的是价格更低的挤塑板。聚氨酯外墙保温材料虽然更节能,但也更贵。

据称,现在市场上外墙保温板质量层次不齐,阻燃性能越好的保温板价格越高。随着 2013 年 10 月 1 日《建筑材料及制品燃烧性能分级》和《建筑外墙外保温系统的防火性能试验方法》两个新国标实施,国家发改委推进绿色节能政策,发布十二五规划,建筑保温市场将更趋于规范和具有发展前景。

目前中国聚氨酯材料在建筑保温材料市场上的份额仅 10% 左右,相比国外差距较大。在美国,为了达到节能 50%~70% 的目标,房屋保温系统所采用的保温材料由玻璃纤维普遍转向聚氨酯保温材料。中国对建筑材料燃烧性能

的要求越来越严格,聚氨酯以其阻燃性上的优点,未来有望逐渐替代无机材料和聚苯乙烯等有机材料。

据公司 2013 年半年报称,在当前国家大力推动绿色建筑节能政策背景下,公司积极开拓江苏及周边建筑保温市场的同时,也积极与山东、河北、内蒙古、宁夏、吉林等地政府部门沟通,开展高阻燃保温材料的备案工作。(慧聪网)

陶氏化学取得光伏组件封装薄膜相关专利

美国大型化学厂商陶氏化学近日宣布,该公司在美国和欧洲取得了与太阳能电池板封装薄膜相关的专利。

据陶氏化学介绍,这项专利技术可在构筑完成太阳能电池面板后,改善发电系统的发电性能等指标,不仅能提高发电效率,还可以降低发电成本。

这项专利在美国的专利号为“8581094”、“8592679”,在欧洲为“2067175”。该技术此前就在中国及菲律宾获得了专利,专利号分别为“CN101517750B”、“PH12009500505B1”。

据介绍,使用该专利技术的聚烯烃封装薄膜“ENLIGHT”具有出色的绝缘性,对潜在电势诱导衰减现象有很强耐的耐受能力,因此能够保持太阳能发电板的发电效率。这样便可降低售电量损失,增强太阳能电池板的可靠性,并提高耐久性。(慧聪网)