

剪切作用对 PP/EPDM 共混物性能的影响

杨 其 黄亚江 毛益民 曾邦禄 王鹏驹

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 研究了聚丙烯/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(PP/EPDM)共混物动态硫化过程中, 剪切作用对其力学性能的影响。通过改变密炼机转子转速, 得到了一系列 PP/EPDM 共混物, 采用扫描电子显微镜、小角激光散射技术对试样进行微观分析。结果表明, 不同转子转速对应于不同形态结构; 剪切作用有一最佳值, 对应于 EPDM 增韧 PP 的效果最佳; 剪切作用对其拉伸强度影响不大。

关键词 聚丙烯 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 剪切 动态硫化 力学性能

动态硫化聚丙烯(PP)/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)共混物是增韧 PP 最成功的范例, 具有韧性好、质量轻、价格低、综合性能优良及易成型加工等优点^[1~3]。所谓“动态硫化”是指在 PP 与 EPDM 共混过程中加入硫化剂, 在高温、高剪切作用下完成硫化。在动态硫化过程中, EPDM 中的二烯上的双键被化学交联剂打开, 形成具有反应活性的 EPDM 链自由基, 这些自由基再进行链增长反应, 形成交联的 EPDM, 并在高温、高剪切作用下不断地被剪碎、拉断, 形成较小的颗粒分散于 PP 连续相中^[4, 5]。

PP/EPDM 共混物的动态硫化是一个集物理熔融共混、化学引发交联和剪切细化分散为一体的复杂过程, 高分子材料的性能除取决于组成、组分性能和化学交联体系外, 还与加工工艺有关^[6]。但现有的研究中绝大多数集中在组分配比、组分的相互影响、硫化体系、第三组分(如填料等)等方面^[7~10], 而研究工艺条件却很少见^[11~13]。对聚合物共混物而言, 在聚合物组分选定之后, 其在加工中形成并保留(冻结)在制品中的相结构将决定着制品的使用性能。剪切是影响聚合物共混物相结构的最主要因素之一, 因此开展剪切条件下聚合物熔体(流体)相结构形态及其对制品性能影响的研究, 掌握其变化和控制规律及其对制品性能影响的关系, 是实现高分子材料性能设计、充分发挥材料潜在性能的必要条件, 也是开发新的成型方法和理论的基础^[14, 15]。笔者采用扫描电子显微镜(SEM)、小角激光散射(SALS)技术, 研究了动态硫化过程中剪切作用及硫化温度对 PP/EPDM 共混物性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 1400, 北京燕山石化公司;

EPDM: EP35(ENB 类), 日本 JSR 公司;

硫磺(S): 分析纯, 温州永嘉长虹化工厂;

促进剂 TMTD: 工业级, 市售;

促进剂 M: 工业级, 市售;

硬脂酸(Hst): 工业级, 市售;

氧化锌(ZnO): 分析纯, 西安化学试剂厂;

正庚烷: 分析纯, 杭州炼油厂。

1.2 设备与仪器

Haake 流变仪: SYS40 型, 德国 Haake 公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德材料试验机厂;

悬臂梁冲击试验机: Izod 型, 承德材料试验机厂;

电子万能材料试验机: AG-10TA 型, 日本岛津制作所;

SEM: X-650 型, 日本日立公司;

SALS 仪: 自制。

1.3 试样制备

试样的制备工艺流程如图 1 所示, 将 PP、EPDM 及硫化助剂等按一定配比混合后, 在流变仪中进行密炼, 然后由平板硫化机压制出试样。

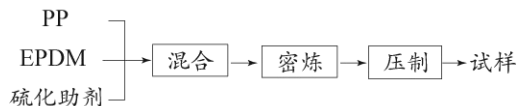


图 1 PP/EPDM 共混物试样制备工艺流程

1.4 性能测试及微观观察

(1) 力学性能测试 冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试。

(2) 断面形貌观察 将不同试样的低温冲击断面真空镀金, 用 SEM 进行观察并拍照。

(3) 光散射观察 将试样在烘箱内于 200°C 下熔融 5 min, 再用玻璃片压制成膜, 在空气中自然冷却后进行小角激光散射观察。

2 结果与讨论

2.1 剪切作用对 PP/EPDM 共混物冲击强度的影响

图 2 示出剪切作用对 PP/EPDM 共混物冲击强度的影响。由图 2 可看出, 当密炼机转子转速为 15 r/min 时, PP/EPDM(80/20) 共混物的冲击强度较低, 仅为 12.3 kJ/m^2 ; 随着转子转速的增大, 即随着剪切作用的增强, 共混物的冲击强度呈线性增加, 当转子转速增加到 45 r/min 时, PP/EPDM 共混物的冲击强度达到最大值 22.2 kJ/m^2 。当继续增大密炼机转子转速时, 共混物的冲击强度反而降低。PP/EPDM(90/10) 共混物也表现出同样的变化规律, 说明剪切作用对 PP/EPDM 共混物冲击性能的影响很大, 在一定的剪切作用下, PP/EPDM 共混物会出现最佳的增韧效果。

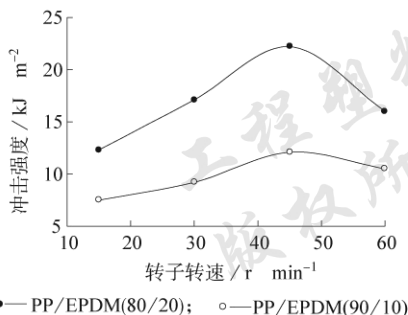


图2 剪切作用对 PP/EPDM 共混物冲击性能的影响 (-20°C)

2.2 剪切作用对 PP/EPDM 共混物拉伸强度的影响

图 3 示出剪切作用对 PP/EPDM 共混物拉伸强度的影响。由图 3 可知, PP/EPDM(80/20) 共混物在密炼机转子转速为 15 r/min(即剪切作用较小)时, 其拉伸强度很低, 仅为 19.5 MPa; 当转子转速增加到 30 r/min 后, 拉伸强度升高到 22 MPa 左右, 并

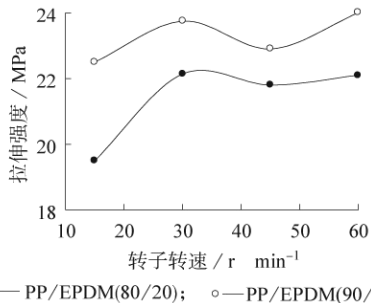


图3 剪切作用对 PP/EPDM 共混物拉伸性能的影响

保持恒定。而 PP/EPDM(90/10) 共混物的拉伸强度则始终保持在一定值范围内浮动, 说明剪切作用对 PP/EPDM 共混物拉伸强度的影响并不大。

2.3 剪切作用对 PP/EPDM 共混物试样微观形态的影响

图 4 是密炼机不同转子转速对应的试样中 EPDM 粒子在 PP 中分散状态的 SEM 照片。由图 4 可以看出, 当转子转速为 15 r/min(即剪切作用较小)时, 转子转动对 PP 与 EPDM 的混合作用及其对 EPDM 的撕裂、分散作用都较小, 所以形成的 EPDM 粒子的相区较大, 其增韧效果不好。当转子转速增大到 45 r/min 时, EPDM 粒子的尺寸明显减小, 数量大大增加, 而且分布也更加均匀, 这样当材料受力时就可引发更多的银纹或剪切带, 吸收更多的冲击能量, 并且更多的 EPDM 粒子及所产生的剪切带能更有效地终止银纹, 防止其发展成小裂纹; EPDM 粒子的均匀分布提高了材料强度的均一性, 此时 EPDM 的增韧效果达到了最佳。当转子转速达 60 r/min 时, 即剪切作用进一步增强, EPDM 粒子的尺寸变大, 其分布均匀性也变差, 从而使共混材料的冲击性能降低。

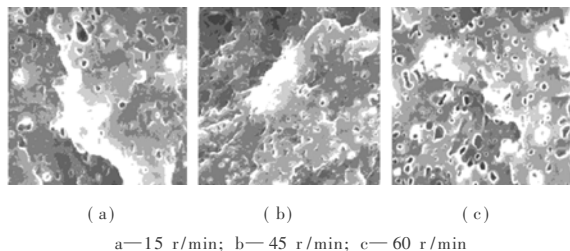


图4 PP/EPDM 共混物试样的 SEM 照片 ($\times 2500$)

造成上述状况的原因可能是在 PP/EPDM 共混物动态硫化过程中, 强的剪切作用一方面使 PP 与 EPDM 的混合和分散作用大大增强, 并且对 EPDM 粒子的撕裂作用也更强, 使得 EPDM 粒子更小、分散更均匀; 另一方面, 也加强了已被撕裂和分散的 EPDM 粒子的融合与合并, 形成一个十分复杂的动态平衡过程, 当 EPDM 粒子的融合和合并占主导地位时, 最终保留在共混物中的 EPDM 粒子必然较大、分散较为不均匀。此外, 在强的剪切作用下共混过程中产生的热量必然很高, 这会大大加速 EPDM 粒子的硫化速度, 即在被强剪切力撕裂之前就已经被硫化, 而已被硫化的较大的 EPDM 粒子很难再被分散成更小的粒子。

图 5 是 PP/EPDM(80/20) 共混物动态硫化过程中密炼机的平衡转矩图。由图 5 可看出, 当剪切作

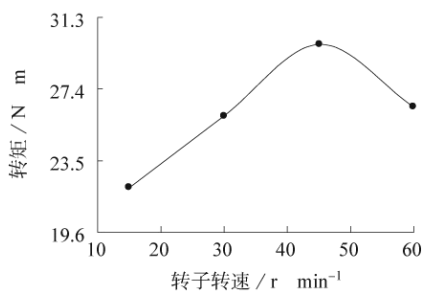


图 5 PP/EPDM(80/20) 共混物动态硫化过程中密炼机的平衡转矩图

用较小(15 r/min)时,转子的转矩较小,这是因为 EPDM 粒子尺寸较大,分散得不很均匀(见图 4a),EPDM 粒子与密炼机转子及内壁的接触几率较小,而在 EPDM 粒子之间起“润滑”作用的 PP 熔体相对较多,所以转矩较小,仅为 22 N·m。随着剪切作用的增大,EPDM 粒子被撕裂成更小的颗粒,分散得更均匀(见图 4b),在密炼过程中 EPDM 粒子与密炼机转子和内壁的接触几率增大,摩擦阻力增加,填充在 EPDM 粒子之间的 PP 熔体相对减少,而且 EPDM 粒子之间的摩擦也会随着其粒子数量的增加而显著增大,转矩大大增加,达 29.9 N·m。而当剪切作用进一步增加时,EPDM 粒子的尺寸反而增加,分散也更趋于不均匀(见图 4c),致使平衡转矩反而减小。

2.4 不同剪切作用下 PP/EPDM 共混物的光散射分析

光散射技术是研究聚合物共混物的有力工具。散射图样中光强度对角度的依赖性可以表征共混物的相行为(相区大小及分散规律)。图 6 是不同剪切速率下 PP/EPDM(80/20) 共混物的光散射图。

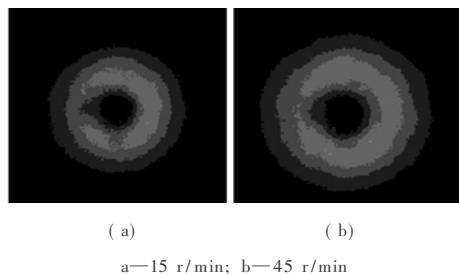


图 6 不同剪切速率下 PP/EPDM(80/20) 共混物的光散射图

通过对光散射图进行定量的数据处理推出的相关距离 a_c 可表示涨落区域,即体系非均匀性延伸的范围,它表征体系浓度涨落的密度起伏的程度。 a_c 越大,共混物分散相的整体尺寸就越大,反之则越小。

图 7 是散射光强度 $I^{-0.5}$ 与散射矢量 q^2 的关系图。由图 7 的数据可以推出不同 PP/EPDM 共混物

的相关距离 a_c 。当密炼机转速为 15 r/min 时, $a_c = 0.885$, 当密炼机转速为 45 r/min 时, $a_c = 0.715$ 。密炼机转速低时,EPDM 相尺寸较大,转速增加,EPDM 相尺寸减小。这就进一步证明了剪切速率对 PP/EPDM 共混物中 EPDM 粒子尺寸及分散程度的影响。

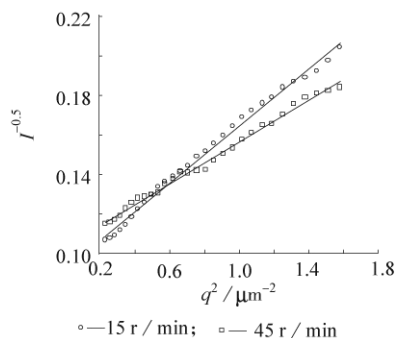


图 7 $I^{-0.5}$ 与 q^2 的关系图

4 结论

(1) 剪切作用对动态硫化 PP/EPDM 共混物的冲击强度影响很大,随着剪切作用的增加,EPDM 对 PP 的增韧效果显著增强,但达到一最佳值后,增韧效果反而降低。

(2) 剪切作用对动态硫化 PP/EPDM 共混物拉伸强度的影响不大。

(3) 剪切作用对动态硫化 PP/EPDM 共混物的微观相结构如 EPDM 粒子大小及分散均匀性等有很大的影响。

参考文献

- Ha C S, Kim S C. Rheological properties and crystalline structure of the dynamically cured EPDM and PP/HDPE ternary blends. J Applied Polym Sci, 1988, 35 (8): 2211
- 杨其. 交通运输用塑料的选材. 工程塑料应用, 2000, 28 (10): 39
- 杨其, 李光宪. 用于交通标识制品的聚丙烯合金的研制. 塑料工业, 2002, 30 (3): 30
- Coran A Y, Patel R. Rubber-thermoplastic compositions em dash 1. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. Rubber Chem Technol, 1980, 53 (1): 141
- 张增民, 陈晓, 李松, 等. 共混型热塑性弹性体增韧聚丙烯的研究. 塑料, 1991, 20 (6): 15
- 吴唯, 李远. 动态硫化 PP/EPDM 性能对共混工艺的依赖及其机理研究. 中国塑料, 1999, 13 (1): 22
- Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites. Polymer Composites, 1999, 20 (3): 413
- Nagpal A K, Jain A K, Gupta N K, et al. Effect of dynamic crosslinking on crystallization and thermal degradation of polypropylene in polypropylene (PP)/ethylene-propylene diene (EPDM) rubber blends. Materials and Manufacturing Processes, 2002, 17 (3):

415

9

Gupta A K, Srinivasan K R, Kumar P. Glass fiber reinforced polypropylene/EPDM blends: II. Mechanical properties and morphology. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43(3) : 451

10

Choudhary V, Varma H S, Varma I K. Polyolefin blends: Effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. Polymer, 1991, 32(14) : 2 534

11

吴唯, 钱琦, 李远, 等. 工艺因素对 PP/EPDM 动态硫化作用的研究. 塑料工业, 1998, 26(6) : 15

12

张锡薇, 柏晓红, 宋磊. PP/EPDM 共混物动态硫化工艺及性能的研究. 黑龙江石油化工, 1999, 10(1) : 10

13

Wang C L, Wang S J, Zheng W G. Positron annihilation study on PP/EPDM polymer blend. Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1994, 141(2) : 253

14

杨其, 李光宪, 雷彩红. 研究剪切流动下共混物相行为规律的实验方法. 中国塑料, 2000, 14(7) : 17

15

雷彩红, 李光宪, 杨其. 光散射在研究剪切对聚合物共混体系相结构影响中的应用. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5) : 92

16

杨其, 李光宪, 雷彩红. 光散射技术在聚合物结晶研究中的应用. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5) : 45

EFFECT OF SHEAR ACTION ON THE PROPERTIES OF PP/EPDM BLENDS

Yang Qi, Huang Yajiang, Mao Yimin, Zeng Banglu, Wang Pengju

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The influence of shear action on the mechanical properties of polypropylene/(ethylene/propylene/diene copolymer) (PP/EPDM) blends was studied during the dynamic curing process. A series of PP/EPDM blends were obtained through changing the rotating speeds of mixer rotors, and their corresponding morphologies were gained through SEM and SALS. The results showed that the different morphology and structure was related to the different rotating speeds of rotors, and the best value of shear was corresponding to the best toughness of PP/EPDM blends, while the shear action affected the tensile strength little.

KEYWORDS PP, EPDM, shear, dynamic curing, mechanical property

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 90 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
2005	12	7.5	90	106(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获多項部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘 (CA) 收录。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 45 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	97
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)