

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.027

PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的改性研究进展

何剑杰¹, 王建国², 孙东¹

(1. 余姚中国塑料城塑料研究院, 浙江宁波 315400; 2. 中国兵器工业集团第 53 研究所余姚分所, 浙江宁波 315400)

摘要: 简要介绍了动态硫化热塑性弹性体 (TPV) 的技术特点、结构与性能, 从力学性能改良、阻燃改性、电性能改良和耐老化性能改良及其它改性方面, 阐述了近年来聚丙烯 (PP)/三元乙丙橡胶 (EPDM) TPV 的改性研究进展情况。最后展望了 PP/EPDM TPV 的应用前景, 并指出实现传统 TPV 材料的高性能化和新功能化将是今后 PP/EPDM TPV 的研究重点。

关键词: 聚丙烯; 三元乙丙橡胶; 动态硫化热塑性弹性体; 改性研究; 性能; 展望

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0148-06

Modification Research Progress of PP/EPDM Thermoplastic Elastomer by Dynamic Vulcanization

He Jianjie¹, Wang Jianguo², Sun Dong¹

(1. Yuyao Plastic Institute of China Plastic City, Ningbo 315400, China;

2. Yuyao Branch, Institute 53, China North Industries Group Corporation, Ningbo 315400, China)

Abstract: The technical feature, structure and properties of thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization (TPV) were briefly introduced. The modification research progress of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) TPV in recent years were illustrated for details, based on different modification aspects such as mechanical, flame retardant, electrical, aging-resistant performances and so on. The application foreground of PP/EPDM TPV was prospected, and the focus of research realizing high performance and new functions for traditional TPV was indicated in the future.

Keywords: polypropylene; ethylene-propylene-diene monomer; thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization; modification research; performance; prospect

聚丙烯 (PP) 是一种通用的热塑性树脂, 由于晶体结构规整, 结晶度较高, 具备易加工成型、弯曲强度高、电绝缘性好、较高温度下力学性能保持良好等优点^[1], 且 PP 树脂获取容易、牌号多样, 非常适合用作热塑性弹性体材料的基体树脂。三元乙丙橡胶 (EPDM) 是乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共聚物, 二烯双键具有反应活性^[2], 在硫化剂的作用下, 可以得到高交联度的 EPDM 橡胶。EPDM 橡胶具有良好的耐热、耐候和力学性能, 但是硬度和加工性能较差, 从而限制了其发展。将 PP 和 EPDM 共混, 可以实现两者的互补, 而在此基础上通过动态硫化技术制备动态硫化热塑性弹性体 (TPV) 材料, 则可使两者的共混物具有更优异的性能。

TPV 是通过动态硫化技术制备高度硫化的弹性体微粒并分散在连续塑料相中而形成的一种弹性体材料^[3]。最早

商业化的热塑性弹性体出现于 20 世纪 50 年代, 真正的动态全硫化技术由孟山都公司于 1975 提出并首先实现商业化。TPV 制备技术的核心内容, 即是在足量的硫化 (交联) 剂和其它助剂条件下, 通过熔融共混和高剪切力作用, 实现弹性体粒子的“就地”全硫化并形成细小粒子从而稳定地分散于树脂相中, 由此制备的 TPV 具有“海-岛”结构。研究表明^[4], 弹性体相颗粒尺寸控制在 1 μm 左右, 材料才具有传统橡胶的应力-应变特征。在常温下 TPV 具有类似于普通橡胶的物理特性, 在高温下由于热塑性塑料基体的熔融流动能表现出很好的重复加工性能, 适用于多种成型加工方式。

随着工业化水平发展和产品结构化升级, 使得 PP/EPDM TPV 材料在汽车工业、生活消费品、电子电器、建筑行业等重要领域获得巨大应用, 成为 TPV 家族中的主导材料。

通讯作者: 何剑杰, 助理工程师, 硕士, 主要从事工程塑料改性研究和热塑性弹性体材料的开发 E-mail: jianjieh@sina.cn

收稿日期: 2018-12-10

引用格式: 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.

近年来,对于该 TPV 材料的功能化,使用寿命,以及环保美观等诸多方面提出了更高的要求,使得改性 PP/EPDM TPV 材料的开发成为各大厂商和研究人员的热点。

PP/EPDM TPV 材料的改性主要可分为以下几种:力学性能改良、阻燃改性、电性能改良、耐老化性能改良及其它改性研究,笔者按上述改性方向综述了改性 PP/EPDM TPV 材料在近年来的研究进展,并对该类型 TPV 材料的改性研究方向进行了展望。

1 力学性能改良

一般可通过调整橡塑比、硫化剂配方来改善 PP/EPDM TPV 材料的力学性能,还可以通过添加填料来进行材料改性,其还能降低产品的生产成本,从而提升效益。

1.1 调整橡塑比

郝赫^[5]研究了 PP/EPDM 橡塑比与 TPV 材料力学性能的关系。当橡塑比约为 1.5 时,材料的综合力学性能最佳。橡塑比降低(PP 相含量增加),材料的硬度上升,说明通过调节橡塑比可以控制 TPV 材料的软硬度。作者进一步开展了精细化的配比实验,为工业化实施进行了前期探索。

卢春华等^[6]研究了橡塑比及环烷油用量对 PP/EPDM TPV 材料力学性能的影响。通过调整橡塑比,可以改变 TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率,得到所需要的材料性能。橡塑比为 1.53~1.47 时,材料的综合力学性能最佳,其中橡塑比为 1.47 时,拉伸强度最大,达到 11.1 MPa。随着环烷油含量的增加,TPV 熔体流动速率升高,硬度和回弹性降低,拉伸强度和 100% 定伸应力下降较为显著。

1.2 调整硫化剂配方

王建功等^[7]利用硫化剂硫磺(S)和促进剂秋兰姆(TMTD)的硫化体系,通过动态硫化方法制备 PP/EPDM TPV 材料,研究了硫磺用量对 PP/EPDM 体系相反转和力学性能的影响。随着硫磺用量增加,EPDM 熔融共混过程交联速率加快,有利于相反转进行,实现动态全硫化。其中,硫磺用量为 0.6 份时,相反转程度最大,动态硫化 TPV 力学性能最佳,拉伸强度为 12.5 MPa,断裂伸长率为 476%。继续增加硫磺用量,会形成不稳定的多硫键,在剪切作用下多硫键断裂反而降低了材料的力学性能。

石敏等^[8]以过氧化二异丙苯(DCP)和三烯丙基异氰酸酯(TAIC)为交联体系,制备 PP/EPDM TPV 材料,研究了 DCP 用量与硫化特性、凝胶含量和材料性能的关系。随着 DCP 用量增加体系的黏度增大,DCP 质量分数为 0.6% 时,体系的黏度达到最大值,EPDM 完成交联,继续增加 DCP 含量会导致 PP 交联并且降解增多。随着 DCP 用量增加,凝胶含量呈现先上升再下降的趋势,在 DCP 质量分数为 1.2% 时,体系的交联程度最大,凝胶达到最大化。随着 DCP 用量增

加,TPV 材料的拉伸强度先增加后降低,在 DCP 质量分数为 0.9% 时,EPDM 的全硫化和 PP 的适度交联可使 TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,力学性能最优。

李晶等^[9]研究了辛基酚醛树脂(HY-2055)硫化体系对 PP/EPDM TPV 材料性能的影响。发现随着 HY-2055 用量增加,材料的邵尔硬度和拉伸性能曲线出现极大值,当 HY-2055 用量为 1.5 份、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.41 份、ZnO 用量为 0.52 份时,TPV 材料的熔体流动速率为 2.1 g/10 min,邵氏 A 硬度为 89A,拉伸强度为 12.4 MPa,断裂伸长率为 580%,100% 定伸应力为 4.7 MPa,综合力学性能最佳。

1.3 添加无机填料

王芳等^[10]制备了 PP/EPDM/纳米 CaCO_3 TPV 材料。研究了纳米 CaCO_3 用量对 TPV 材料力学性能的影响。发现随着纳米 CaCO_3 用量增加,拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低,压缩永久变形增加。当纳米 CaCO_3 质量分数为 10% 时,TPV 材料拉伸强度达到最大 6.3 MPa,断裂伸长率为 480%,且纳米 CaCO_3 用量变化基本不影响邵氏 A 硬度,维持在 70~72A。

孙贤等^[11]研究了硫酸钙晶须对 PP/EPDM TPV 的影响。经硅烷偶联剂 KH-550 处理的硫酸钙晶须可以使材料拉伸强度提高 20%,断裂伸长率提高 38%,压缩永久形变性能改善 20%。改性的硫酸钙晶须与基体树脂形成较好的界面包裹,硫酸钙晶须的分散性较好,其质量分数为 4.6% 时,可得到综合性能较好的 TPV 复合材料。

Xu Chuanhui 等^[12]通过原位密炼先制得 EPDM/甲基丙烯酸(MAA)/氧化锌(ZnO)混合物,其中 MAA 与 ZnO 可以按照物质的量之比 2:1 反应获得二甲基丙烯酸锌(ZMDA),并制备了一系列 MAA 含量固定、ZnO 过量的混合物。然后用上述制备的混合物改性 PP/EPDM TPV 材料(其中 PP/EPDM/ZMDA 质量比为 6:4:1.2),研究了过量的 ZnO 对 TPV 力学性能的影响。随着 ZnO 含量的增加,TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率均获得提高,ZMDA 可以降低 EPDM 橡胶粒径,改善了 EPDM 与 PP 的界面相容性,该材料可用作制备形状记忆材料。

软硬度调节范围宽、硫化体系多样化、补强填料种类多等特点,使得改良的 TPV 材料的力学性能跨度范围宽广,大大拓宽了 TPV 材料的应用性。此外,同等配方条件下,适宜的动态硫化工艺可以进一步提升 TPV 材料的力学性能,也是制备改性 TPV 材料的一种重要方法^[7,13-14]。

2 阻燃改性

TPV 材料应用于电子电器、电缆包覆、家用建材等领域时,特别是用于代替聚氯乙烯进行电缆包覆时需要较高的阻燃性能。但是 PP/EPDM TPV 材料中 PP、EPDM 的极限氧

指数 (LOI) 只有 18% 左右^[15], 极具易燃性, 因而需要对其进行阻燃改性。

2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂通过气相阻燃发挥作用, 阻燃剂一般不与基体中的各组分反应。当前, 溴系阻燃剂是主要的阻燃剂, 在聚合物材料中添加一定含量的溴系阻燃剂与含锑的阻燃协效剂, 可以到达很好的阻燃效果。

王再学等^[16]利用十溴二苯醚 (FR-10) 分别与三氧化二锑 (Sb_2O_3)、氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配, 对 PP/EPDM TPV 材料进行阻燃改性。FR-10 与 Sb_2O_3 形成的溴-锑协效阻燃效果最好, 但产生大量烟絮状漂浮物。而 FR-10 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配, 要达到溴-锑的阻燃效果, 需要加入质量分数 40% 以上的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 对 TPV 材料的力学性能影响太大, 但是燃烧过程中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有明显的消烟作用。

何玮岫等^[17]介绍了一种含卤阻燃剂的 TPV 制备方法, 所选用的含卤阻燃剂含有双键反应基团。其中, 选用丙烯酸五溴苄酯与 2,4,6-丙烯酸三溴苄酯质量比为 2:1 的复配溴系阻燃剂, 当其质量分数为 24.5% 时, TPV 阻燃等级可以达到 UL 94 V-0 级, 且具有较高的拉伸强度 (22.8 MPa)。

2.2 无卤阻燃剂

卤系阻燃剂在燃烧过程中会产生卤化氢气体影响人体健康, 而无机氢氧化物阻燃剂往往需要较高的添加量才能实现较高要求的阻燃性能, 对基体性能破坏明显, 因此新型的无卤阻燃剂改性 TPV 越来越得到重视。

朱旭^[18]利用无机磷-氮锌系阻燃剂 (FP2200S) 制备无卤阻燃 PP/EPDM TPV 材料。当阻燃剂质量分数为 25% 时, 在试样厚度 3.0 mm 下 TPV 阻燃等级能达到 UL 94 V-0 级, 可满足建材行业的一般要求; 当阻燃剂质量分数达到 35% 时, 在试样厚度 1.5, 3.0 mm 下其阻燃等级均能达到 UL 94 V-0 级。

孙晓丽等^[19]介绍了一种无卤阻燃剂及其在 PP/EPDM TPV 材料中的应用。采用膨胀型阻燃剂与阻燃协效剂的复配形式, 用于制备阻燃型 TPV 材料。其中, 选用包覆次磷酸铝 (酸源): 三聚氰胺氰尿酸盐 (气源): 三嗪类大分子 (炭源) 质量比为 =1:0.5:0.3 和阻燃协效剂有机蒙脱土质量分数为 0.5% 的阻燃剂配方。当阻燃剂质量分数为 35% 时, 阻燃 TPV 材料阻燃等级可以达到 UL 94 V-0 级, 且经过恒温恒湿 70℃/168 h 处理后力学性能稳定, 耐水解性能优异。

赖学军等^[20]以 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯 (HEMAP) 和氧化镧 (La_2O_3) 为原料, 制备出动态硫化的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸镧盐 (LaPMA) 补强的 PP/EPDM TPV, 然后再加入双环笼状磷酸酯 (PEPA), 研究了 LaPMA

和 PEPA 的质量比对材料阻燃性能的影响。当 LaPMA 和 PEPA 的总质量分数为 20%, LaPMA/PEPA 质量比=12.8 时, TPV 材料的 LOI 提高至 28.5%, 且材料的力学性能和热稳定性最佳。

由于行业标准的差异, 材料的阻燃等级要求也有所不同, 通过调整阻燃剂的添加量, 可以制备出阻燃等级不同的 TPV 材料。其中, 无卤膨胀型阻燃剂改性的 TPV 材料, 因其阻燃效果好、环保、力学性能稳定等优点, 被广泛应用于汽车密封、电线电缆、家用电器等行业, 具有很强的市场竞争力。

3 电性能改良

现代工业生产和日常生活中, 静电荷积累造成的重大损失甚至灾难也有报道, 而聚烯烃材料其体积电阻率达到 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[21], 在干燥的场合下电荷的积累尤为明显, 因此需要进行抗静电改性。TPV 抗静电改性主要分为两种: 一种是加入导电填料, 一种是加入有机抗静电剂。

Ma Lifeng 等^[22]通过原位动态硫化法制备导电炭黑 (CB) 填充的 PP/EPDM TPV 材料, 并对其电性能和力学性能进行研究。结果表明, 随着导电 CB 用量的增加, TPV 的体积电阻率大幅下降, 当导电 CB 质量分数为 20% 时, 材料的体积电阻率约为 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 渗流阈值为 14.8%, 该导电 TPV 可用于抗静电材料的使用, 且该 TPV 材料 300% 定伸应力为 23.4 MPa, 断裂伸长率为 480%, 永久压缩形变为 5.8%, 具有优异的力学性能。

阳范文等^[23]研究多壁碳纳米管 (MWCNTs) 对 PP/EPDM TPV 材料电性能的影响。发现当 MWCNTs 质量分数为 5% 时, 材料表面电阻率为 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 远低于导电 CB 的添加量, 可以达到理想的抗静电效果, 且该 TPV 材料仍可以保持优异的加工流动性能。

Ma Lifeng 等^[24]分别通过一步法和两步法制备 MWCNTs 填充改性的导电 PP/EPDM TPV 材料, 并且研究了两者的导电性能。一步法是先利用酚醛树脂 (PF) 作为硫化剂, 经动态硫化获得 PP/EPDM TPV 材料, 然后 TPV 与 MWCNTs 熔融共混获得导电 TPV 材料。两步法是先分别获得熔融共混的 PP/MWCNTs 和低温下共混的 PF/EPDM, 最后将以上两种共混物经高温动态硫化获得导电 TPV 材料。在导电性能相近情况下, 两步法中 MWCNTs 的添加量明显低于一步法, 渗流阈值仅为 0.65% (质量分数), 当 MWCNTs 质量分数为 5% 时, 体积电阻率可达 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

B. Ranjbar 等^[25]通过下列 3 种方法制备 PP/EPDM TPV/膨胀石墨 (EG)/PP 接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) 材料, 研究 EG 对复合材料导电性能的影响。方法 1: 将 EG, PP-g-MAH 与预硫化 TPV 熔融共混; 方法 2: 将 EG/PP-g-MAH 母粒与预硫化 TPV 熔融共混; 方法 3: PP, EPDM 与

PP-g-MAH 直接原位动态硫化。其中,方法 2 制备的 TPV/EG 复合材料,其电导率可以达到约 1×10^{-4} S/cm,提升了 13 个数量级,渗流阈值仅为 1.68% (体积分数),且具有较好的界面相容性,因为 PP-g-MAH 促进了 EG 在 TPV 复合材料体系中的分散状态。

郭建兵等^[26]介绍了一种含混炼型抗静电剂的 PP/EPDM TPV 抗静电材料。抗静电剂选用蓖麻油烷醇酰胺硼酸酯或蓖麻油甲酯硫酸铵。抗静电剂质量分数为 4% 时,TPV 材料的表面电阻下降 4 个数量级,满足材料抗静电性能要求,且力学性能优异,拉伸强度保持在 22 MPa 左右。

通过添加导电填料可以获得永久抗静电的 TPV 材料,具有导电填料添加量低,导电性能改善显著,对材料力学性能影响小等优点,但是碳系列的导电填料往往只限于黑色制品使用,限制了其应用范围。有机抗静电剂与树脂材料的相容性好,不限制材料颜色,可以用传统的混炼方式制备获得抗静电 TPV 材料,具有抗静电剂添加量少、抗静电耐久性好、力学性能优异等优点,但是对其加工工艺具有较高要求。

4 耐老化性能改良

4.1 抗老化助剂

PP/EPDM TPV 材料目前已成为一种新型的汽车密封条用材料。在严苛的室外环境下,TPV 材料会存在密封性能不佳,耐热性能、耐老化性能和耐溶剂性能不足等问题,限制了其在汽车及高端领域的发展。

在机械力或者热量作用下,G—H 键或者 C—C 键均裂会产生烷基自由基,然后与氧反应生成氢过氧化物,氢过氧化物对于氧化反应具有自催化作用,使得链断裂反应继续进行,破坏分子链的结构稳定性^[27]。PP 相控制 TPV 材料的整体力学性能,所以动态硫化过程中都需要加入抗氧剂组合,主抗氧剂捕捉自由基,辅助抗氧剂分解氢过氧化物,避免自由基对 PP 分子链的进一步破坏。另外,紫外光(UV)具有足够能量破坏 C—C 键主链,从而导致聚合物分子链断裂降解^[28],所以 TPV 配方中还会添加抗紫外光稳定助剂,以保证 TPV 材料在自然条件下优异的耐老化性能。

石敏^[29]研究了抗氧剂 1010 对 PP/EPDM TPV 性能的影响。结果表明,抗氧剂 1010 会使材料的凝胶含量下降,造成拉伸强度下降。但是经 150℃ 热空气老化处理 70 h 后,PP/EPDM TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率仍保持原有 95% 的性能,抗氧剂 1010 大幅提高了 TPV 材料的耐热氧化性能。

于晓宁等^[30]介绍了一种适用于汽车内饰蒙皮的 TPV 材料。该材料配方由 PP/EPDM 基础体系改良而来,加入了乙丙橡胶和聚烯烃弹性体,还加入了复配防老化助剂体系(酚类抗氧剂和二苯甲酮类紫外线吸收剂),保证了 TPV 材

料加工过程的耐热性能和用作汽车玻璃水切条时更加优异的抗紫外老化性能。

Yang Hao 等^[31]先采用偶联剂 KH550 处理纳米二氧化钛(TiO_2),然后与抗氧剂 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸(AG)进行接枝反应,获得 TiO_2 -KH550-AG 型抗氧剂,研究了 TiO_2 -KH550-AG 对 PP/EPDM TPV 材料的抗紫外光/臭氧(UV/ O_3)老化性能的作用。对于新型抗氧剂 TiO_2 -KH550-AG 用量为 2 份的 TPV 样品,当老化时间为 400 h 时,TPV/ TiO_2 -KH550-AG 的拉伸强度和断裂伸长率的保持率均在 80% 以上,而纯 TPV 的保持率仅为 40% 以下,且 TPV/ TiO_2 -KH550-AG 的硬度指标基本保持稳定, TiO_2 -KH550-AG 对于提升 TPV 抗 UV/ O_3 老化性能具有显著作用。

4.2 其它

硫化剂受热产生的自由基会夺取 PP 的活泼氢原子,产生副反应导致 β 断裂或歧化反应而断链^[32],此时硫化剂的配方及工艺对于 TPV 材料的性能显得至关重要,既要保证橡胶的充分硫化,也要避免 PP 分子链的降解。欧阳彦辉^[32]等介绍了一种耐热性能优异的 TPV 材料,适合于车用密封条。通过复配高低活性(分解温度差异)的过氧化物硫化剂,得出双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB):过氧化(二)苯甲酰(BPO)质量比=3:1 时,TPV 材料性能最为优异。经连续 1008 h 的耐热测试,该 TPV 材料耐最高温度达到 115℃,经 IOS188 标准的耐老化试验,拉伸强度变化率为 10%,以上性能均优于市售同类型的 TPV 材料。

石敏等^[33]研究了填充石蜡油对 PP/EPDM TPV 材料的热氧老化性能。随着石蜡油含量的增加,TPV 耐热氧化试验的拉伸性能保持率增加明显。可能是石蜡油的氢原子能消耗过氧自由基,一定程度抑制 PP 的降解。当石蜡油质量分数为 25% 时,老化后的拉伸强度保持率为 85% 以上。

徐红岩等^[34]制备了耐油型的 PP/EPDM 热塑性弹性体,并且研究了己内酯改性丙烯酸酯(FA2D)对 TPV 材料耐老化性能的影响。随着 FA2D 用量的增加,经老化测试后的 PP/EPDM TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐变小,FA2D 对于该系列 TPV 材料的耐老化性能具有改善作用。

当前,添加专用的抗老化助剂是最直接有效的改善 TPV 材料耐老化性能的方法,可以确保 TPV 材料在特殊环境下的力学性能稳定,大大延长材料的使用寿命。但是,市售的抗老化助剂往往价格较高,会增加 TPV 材料改性成本,有时通过调节 TPV 材料的硫化剂配方、助剂油添加量等方式,就可以达到相应的材料物性及耐老化性能要求。

5 其它改性研究

徐国永等^[35]以热膨胀发泡微球为发泡剂,制备了微发

泡的PP/EPDM TPV材料,研究了微发泡TPV材料的非等温结晶行为。在同一降温速率下,微发泡TPV材料的起始结晶温度、最大结晶温度均比相应的纯TPV高,说明发泡微球起一定成核剂作用。另外,表征结晶速率的半结晶时间明显延长,说明发泡微球的加入对TPV结晶有一定的延缓作用。

高鹏等^[36]研究了过氧化物动态硫化PP/EPDM热塑性弹性体的等温结晶行为。动态硫化后的EPDM橡胶粒子作为异相成核剂,能大大提高PP的结晶速率但严重地降低了PP的结晶度。随着结晶温度升高,160℃的熔融峰逐渐消失而153℃熔融峰强度逐渐增大且体系结晶度下降,表明较低的结晶温度有利于PP结晶度的提高和TPV性能的提升。

N. Uthaipan等^[37]制备乙烯-辛烯共聚物(EOC)改性的三元PP/EPDM/EOC TPV材料,研究了不同辛烯含量的EOC对TPV材料表面特性和弹性性能的影响。研究发现EPDM/EOC是“核-壳”结构型的弹性体颗粒且均匀分散于PP树脂相中,该结构能很好地改善PP与橡胶相间的界面相容性。随着EOC中辛烯含量的增加,三元TPV材料的表面张力下降,材料回弹性更佳。

石敏等^[38]研究了硅烷偶联剂处理的CaSO₄晶须对PP/EPDM TPV的耐油性影响。随着CaSO₄晶须含量的增加,TPV材料的耐油性先增加后降低,当CaSO₄晶须质量分数为11%时,TPV材料的耐油性最佳。

Li Chaoqun等^[39]以PP-g-MAH为相容剂,通过溶液共混和熔融共混相结合方式制备的单壁碳纳米管(SWNT)/石墨烯改性的三元TPV材料。固定SWNT质量分数为0.5%时,发现随着石墨烯添加量增加,TPV材料的拉伸强度增加,断裂伸长率出现下降,研究还发现,随着石墨烯用量增加,TPV材料导热性能和热稳定性均能得到提高。当石墨烯质量分数为3%时,TPV材料的拉伸强度可以提高40%,导热系数可以提高116%。

6 结语

PP树脂和EPDM弹性体工业化成熟、容易获取,为TPV材料的发展和应用提供了充足的原材料保障。TPV材料品种多样,软硬度可调节,加工性能优良,其应用前景非常广阔。

随着我国家庭汽车销量的逐年提高,汽车行业对于高品质、性能优异TPV密封条、减震垫、发泡件等需求将不断增加。另外,汽车用PP消耗量巨大且往往需要增韧,而TPV材料与PP相容性优异可以用作PP增韧剂。TPV增韧剂的研究与开发^[40-41]具有很大的发展前景,且耐高温、耐低温、耐候型的TPV增韧剂将会备受市场关注,有利于推进汽车的轻量化生产。随着我国对于新材料开发战略的不断深

化拓展,必然注重对于传统的PP/EPDM TPV材料实现高性能化、新功能化的研究与应用。

参考文献

- [1] 刘建荣,等.工程塑料应用,2014,42(5):47-50.
Liu Jianrong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):47-50.
- [2] Ellul M, et al. US2011275764A1[P]. 2011-11-10.
- [3] 曹艳霞,等.热塑性弹性体改性及应用[M].北京:化学工业出版社,2014.
Cao Yanxia, et al. Modification and application of thermoplastic elastomer[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2014.
- [4] 周琦.动态硫化POE/PP热塑性弹性体的制备及性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2008.
Zhou Qi. Study on preparation and properties of POE / PP thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2008.
- [5] 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.
Hao He. Preparation and research of EPDM / PP thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization[D]. Changchun:Changchun University of Technology, 2015.
- [6] 卢春华,等.弹性体,2016,26(3):28-32.
Lu Chunhua, et al. China Elastamers, 2016, 26(3):28-32.
- [7] 王建功,等.橡胶工业,2018,65(2):137-141.
Wang Jiangong, et al. China Rubber Industry, 2018, 65(2):137-141.
- [8] 石敏,等.塑料科技,2016,44(12):27-30.
Shi Min, et al. Plastic Science and Technology, 2016, 44(12):27-30.
- [9] 李晶,等.弹性体,2016,26(6):23-27.
Li Jing, et al. China Elastamers, 2016, 26(6):23-27.
- [10] 王芳,等.塑料工业,2017,45(6):89-92.
Wang Fang, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(6):89-92.
- [11] 孙贤,等.塑料工业,2015,43(5):102-105.
Sun Xian, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(5):102-105.
- [12] Xu Chuanhui, et al. Composites Science and Technology, 2018, 167(20):431-439.
- [13] 石敏.工程塑料应用,2016,44(12):53-57.
Shi Min. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):53-57.
- [14] 吴烨,等.工程塑料应用,2016,44(3):70-73.
Wu Ye, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):70-73.
- [15] 张哲,等.中国阻燃,2014(2):6-9.
Zhang Zhe, et al. China Flame Retardant, 2014(2):6-9.
- [16] 王再学,等.河南化工,2012,29(9):14-15.
Wang Zaixue, et al. Henan Chemical Industry, 2012, 29(9):14-15.
- [17] 何玮岫,等.CN106977813A[P]. 2017-07-25.
He Weixiu, et al. CN108623848A[P]. 2017-07-25.
- [18] 朱旭.广东化工,2016,43(22):3-5.
Zhu Xu. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(22):3-5.
- [19] 孙晓丽,等.CN108623848A[P]. 2018-10-09.

- Sun Xiaoli, et al. CN108623848A[P]. 2018-10-09.
- [20] 赖学军,等. 广东橡胶,2017(8):1-7.
- Lai Xuejun, et al. Guangdong Rubber, 2017(8):1-7.
- [21] 田书亚. 聚丙烯薄膜抗静电改性研究与应用 [D]. 杭州:浙江理工大学,2014.
- Tian Shuya. The antistatics modification research and application of polypropylene film[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [22] Ma Lifeng, et al. J Mater Chem A, 2014, 2(40):16 989-16 996.
- [23] 阳范文,等. CN102051000A[P]. 2011-05-11.
- Yang Fanwen, et al. CN102051000A[P]. 2011-05-11.
- [24] Ma Lifeng, et al. Composites Science and Technology, 2016, 128(18):176-184.
- [25] Ranjbar B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):32-40.
- [26] 郭建兵,等. CN106939099A[P]. 2018-07-11.
- Guo Jianbing, et al. CN106939099A[P]. 2018-07-11.
- [27] 钱欣,等. 浙江工业大学学报, 2002, 30(5):475-480.
- Qian Xin, et al. Journal of Zhe Jiang University of Technology, 2002, 30(5):475-480.
- [28] Yousif E, et al. Springerplus, 2013, 2(1). doi:10.1186 / 2193-1801-2-398.
- [29] 石敏. 塑料工业, 2016, 44(12):114-117.
- Shi Min. China Plastics Industry, 2016, 44(12):114-117.
- [30] 于晓宁,等. CN104448543A[P]. 2015-03-25.
- Yu Xiaoning, et al. CN104448543A[P]. 2015-03-25.
- [31] Yang Hao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155:95-102.
- [32] 欧阳彦辉,等. CN108641200A[P]. 2018-10-12.
- Ouyang Yanhui, et al. CN108641200A[P]. 2018-10-12.
- [33] 石敏,等. 塑料科技, 2018, 46(10):57-60.
- Shi Min, et al. Plastics Science and Technology, 2018, 46(10):57-60.
- [34] 徐红岩,等. 工程塑料应用, 2016, 44(5):103-106.
- Xu Hongyan, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):103-106.
- [35] 徐国永,等. 塑料科技, 2013(1):47-52.
- Xu Guoyong, et al. Plastics Science and Technology, 2013(1):47-52.
- [36] 高鹏,等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8):73-78.
- Gao Peng, et al. Polymer Materials Science & Technology, 2017, 33(8):73-78.
- [37] Uthaipan N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(21). doi:10.1002 / app.44857.
- [38] 石敏,等. 塑料工业, 2016, 44(11):122-126.
- Shi Min, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(11):122-126.
- [39] Li Chaoqun, et al. Composites Science & Technology, 2018, 157:134-143.
- [40] Ma Lifeng, et al. Materials & Design, 2013, 51(10) :536-543.
- [41] 张振江,等. 鲁东大学学报:自然科学版, 2018, 31(1):64-68.
- Zhang Zhenjiang, et al. Journal of Ludong University:Natural Science Edition, 2018, 32(1):64-68.

帝斯曼以更耐老化材料变革电动汽车热管理系统

荷兰帝斯曼集团向汽车行业正式推出商用化工程塑料产品 Xytron™ (PPS) G4080HR,携更出色的长期性能,满足最极限工况的耐老化测试,为汽车企业带来更合理的汽车热管理系统 (TMS) 材料选择,以实现优化运行工况、延长部件寿命、降低能源消耗、缩短设计换代周期、提高部件通用性以及降低成本等综合目标。

伴随汽车电动化的日新月异,整车企业和汽车热管理系统组件商都面临着复杂的市场竞争和越发苛刻的技术要求,汽车热管理系统的材料选型也随之迎来变革。汽车电动化正在混动汽车和纯电汽车两条技术路线上飞速发展,它们分别从耐受温度和耐受时间两个维度给汽车热管理系统工程塑料提出诸多挑战。

Xytron® G4080HR 产品的推出,对汽车热管理系统部件的设计灵活性、薄壁化、轻量化等提供了便利,同时由于其更加出色的耐老化稳定性和熔接线强度保持率,使得最终部件的长期性能可预测性更容易,给汽车热管理系统组件通过降低壁厚以节省成本带来可能。

Xytron® G4080HR 产品的超耐水解性能,为应对汽车热管理系统变革的材料挑战,提供了长期性能保障。135℃长达 3 000 h 的老化实验证明,相对竞品同类产品, G4080HR

的拉伸强度和断裂伸长率均表现出优异,老化后的拉伸强度比竞品高 114%,断裂伸长率超过竞品 63%。

汽车热管理系统变革部件在注塑加工成型中不可避免产生熔接痕,这是整体结构的薄弱环节。借助帝斯曼的结合面技术, G4080HR 熔接痕部位的拉伸强度和断裂伸长率也大幅度提高。研究表明,135℃环境中老化 1 000 h 后,其熔接痕处的拉伸强度实测值保持在 75 MPa,比竞品高 85%,断裂伸长率仍为 0.6%,比竞品高 50%,表明该材料结合线位置的力学性能也能经受苛刻的老化测试。

新一代电动车为提高冷却系统长期可靠性,也在考虑冷却液的升级换代,不同冷却液对材料的耐冷却液老化性能是影响材料选择的第三个维度。选择能耐受硫酸强腐蚀的 PPS,特别是 Xytron® G4080HR,无疑将冷却液变更这一因素带来的设计影响降低到最小。

帝斯曼已经积累了 G4080HR 相对普通产品在不同温度、时间和介质中的实验数据,包括德国第三方认证机构的权威数据,用以帮助客户有效预测部件的长期性能和使用寿命。Xytron® G4080HR 为整车企业和汽车热管理系统组件商带来更稳妥的材料解决方案,为降低车型升级换代设计风险、加速产品开发带来便利,也有助于整车厂将可靠的汽车热管理系统部件广泛应用于各类车型。(慧聪塑料网)