

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.024

环烷油对 PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的影响

周登凤^{1,2}, 林靖淞¹, 罗煜¹, 周颖³, 郭建兵³, 何玮颀³

(1. 贵州理工学院贵州省特种功能材料 2011 协同创新中心, 贵阳 550003; 2. 贵州理工学院贵州省轻金属材料制备技术重点实验室, 贵阳 550003; 3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550058)

摘要: 运用动态硫化法制备聚丙烯 (PP)/三元乙丙橡胶 (EPDM) 动态硫化热塑性弹性体 (TPV), 研究了 EPDM 含量对 TPV 性能的影响, 发现 PP/EPDM 质量比为 60/40 时, TPV 的拉伸性能达到最大, 在此优化配比下研究了环烷油充油前后 TPV 拉伸性能、结晶性能、热稳定性能、动态力学性能及流变性能的变化规律。结果表明, 环烷油的加入使得 PP/EPDM 拉伸强度下降, 断裂伸长率增加; 环烷油阻碍 TPV 中 PP 相的结晶, 其结晶、熔融温度及相应焓值在充油过后都有所下降; 环烷油降低了 TPV 的热降解速率, 且使 TPV 中 EPDM 相和 PP 相分子链的玻璃化转变温度 (T_g) 降低, 其中 EPDM 相的 T_g 降低更明显, 同时熔融状态下 TPV 的复数黏度、储能模量和损耗模量下降, 表明熔融状态 TPV 中聚合物分子链运动能力增加, 分子链内摩擦减小, 加工性能得到提高。

关键词: 环烷油; 三元乙丙橡胶; 聚丙烯; 动态硫化热塑性弹性体; 结晶; 动态力学性能; 流变性能

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0131-07

Effects of Naphthenic Oil on PP/EPDM Dynamic Vulcanized Thermoplastic Elastomer

Zhou Dengfeng^{1,2}, Lin Jingsong¹, Luo Yu¹, Zhou Ying³, Guo Jianbing³, He Weidi³

(1. 2011 Special Functional Materials Collaborative Innovation Center of Guizhou Province, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 2. Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Province, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550058, China)

Abstract: Polypropylene (PP)/ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) dynamic vulcanized thermoplastic elastomer (TPV) was prepared by dynamic vulcanization method, the effects of EPDM content on the properties of TPV were studied, it is found that when the mass ratio of PP/EPDM is 60/40, the tensile properties of TPV reach maximum. Under the optimized proportioning, the changes of tensile and crystallization properties, thermal stability, dynamic mechanics and rheological behaviors of the TPV filled or unfilled with naphthenic oil were studied. The results show that, addition of naphthenic oil makes the tensile strength of the TPV decrease but elongation at break increase. Naphthenic oil can inhibit the crystallization of PP in the TPV, which leads to declines of the values of crystalline and melting temperature including corresponding enthalpy of the TPV. Naphthenic oil decrease the thermal degradation rate of the TPV and the glass transition temperature (T_g) of EPDM or PP molecular chains in the TPV, the T_g of the EPDM decreases more greatly. The value of complex viscosity, storage and loss modulus of the TPV decrease in the molten state after filling the oil, which means, the movement ability of polymer molecular chain of the TPV under the molten state increases, the internal friction of the molecular chain decreases along with the rigidity decreases, the processing performance is improved.

Keywords: naphthenic oil; ethylene propylene diene monomer rubber; polypropylene; dynamic vulcanized thermoplastic elastomer; crystallization; dynamic mechanics; rheological behavior

热塑性弹性体 (TPE) 是一类兼有橡胶高弹性、高韧性与热塑性树脂加工性能的材料。近年来, TPE 的发展迅猛并逐步取代传统橡胶, 广泛应用于汽车、建筑、绝缘体材料等领域^[1-6]。动态硫化 TPE

基金项目: 贵州省科技计划项目 { 黔科合基础 [2018]1087 号 }, 贵阳市白云区科技计划项目 { 白科合 [2017]66 号, 白科合 [2018]10 号 }, 大学生创新训练项目

通讯作者: 周颖, 助理研究员, 主要从事高性能复合材料研究及应用 Email: 278907441@qq.com

收稿日期: 2018-10-12

引用格式: 周登凤, 林靖淞, 罗煜, 等. 环烷油对 PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 131-137.

Zhou Dengfeng, Lin Jingsong, Luo Yu, et al. Effects of naphthenic oil on PP/EPDM dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 131-137.

(TPV)属于特殊的一类TPE,共混体系中橡胶产生了交联并以 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 粒径大小的颗粒均匀分散在热塑性树脂基体中,形成以塑料为连续相,橡胶为分散相的“海岛”结构^[7]。由于树脂相赋予了TPV良好的加工性,而交联的橡胶相使得TPV与传统橡胶相比,具备更高的弹性、抗冲击性、耐疲劳及热稳定等特性。此外,由于TPV体系中只有橡胶相的交联,其废料可通过升温重新塑化成型加以重复利用,环保性好,使得TPV具有更加广阔的应用前景。

环烷油具有饱和环状碳链结构,其兼具芳香烃和直链烃的部分性质,并具有价格低廉、来源可靠的特点,因而在许多领域尤其是橡胶领域有着特殊的用途。近年来,许多学者研究了环烷油对不同橡胶结构和性能的影响^[8-11],发现环烷油可改善橡胶的各项性能,如添加适量的环烷油可以改善聚丁二烯橡胶的流变和加工性能,提高耐磨性能和耐老化性能,并保持抗湿滑性能^[12-14]。但目前针对环烷油在TPV中的应用研究特别是流变性能的研究仍较少,卢春华等^[15]发现环烷油对聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)TPV的交联密度没有影响,随着充油量的增加,TPV的熔体流动速率也随之升高,而拉伸强度和回弹性降低。由于环烷油对PP/EPDM TPV的微观结构尤其对PP结晶有较大影响,进而影响PP/EPDM TPV整体的性能,因此,研究环烷油对PP/EPDM橡胶的结构和性能影响至关重要。

笔者运用动态硫化法制备了PP/EPDM TPV,研究了动态硫化前后EPDM含量对PP/EPDM体系力学和结晶性能的影响,在优化的EPDM含量下研究了环烷油填充前后PP/EPDM TPV体系的力学性能、结晶性能、热稳定性、动态力学性能和流变性能的变化情况。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:T30S,中国石油化工股份有限公司;

EPDM:4770P,美国陶氏化学公司;

过氧化二异丙苯(DCP):Perkadox 14s-fl,阿克苏诺贝尔公司;

三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC):上海方锐达化学品有限公司;

环烷油:KN4010,上海香萍实业有限公司;

其它原料均为市售。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机:TSA-40A型,南京瑞亚高聚物

装备有限公司;

注塑机:CJ80MZ-NCII型,震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:Q50型,美国TA公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

旋转流变仪:HAAKE MARS III型,美国赛默飞世尔公司。

1.3 试样制备

将PP和EPDM置于70℃恒温干燥箱中干燥8 h,然后按照一定配比将其与1.2份的交联剂DCP和1.5份的助交联剂TAIC混合;EPDM的充油过程在常温下进行,在挤出前将环烷油与干燥好的PP和EPDM以及DCP和TAIC按一定配比混合均匀,静置24 h,环烷油含量为EPDM质量的30%,DCP和TAIC的用量分别为1.2份和1.5份。将混匀的原料通过双螺杆挤出机进行挤出、切粒,主机螺杆转速为250 r/min,加工温度185~200℃。将制备的PP/EPDM粒料于80℃下干燥12 h后,采用注塑机注塑成测试所需的标准试样,注塑机喷嘴到料斗四段温度分别为210,205,200,195℃。制备的PP/EPDM体系中EPDM与PP的质量比(即橡塑比)分别为30/70,40/60,50/50,60/40。

1.4 测试与表征

力学性能测试:拉伸性能按ASTM D638-2010测试,拉伸速度50 mm/min,测试温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

DSC测试:取挤出制备的粒料4~10 mg,在氮气气氛下,将其由室温快速升温至240℃,恒温5 min以消除热历史,以10℃/min降温至40℃得到结晶曲线,然后以10℃/min升温至240℃得到熔融曲线。

TG分析:取挤出制备的粒料4~10 mg,在氮气气氛下,以10℃/min升温速率将其由室温升至700℃。

动态力学性能测试:采用DMA仪进行测试,试样尺寸为35 mm×5 mm×3 mm,测量温度范围为-70~70℃,升温速率为3℃/min,测试频率为10 Hz,振幅为1.5 μm 。

流变性能测试:采用旋转流变仪进行测试,扫描测试频率设置为0.01~100 rad/s,温度为200℃,应变为1%。

2 结果讨论

2.1 橡塑比对 PP/EPDM 体系的影响

(1) 力学性能。

图 1 为不同橡塑比及硫化对 PP/EPDM 体系拉伸强度和断裂伸长率的影响(图中 EPDM 质量分数为 EPDM 在 PP/EPDM 中所占的质量分数)。由图 1 可见,随着 EPDM 含量的增加,未硫化体系的拉伸强度下降,断裂伸长率上升。这是由于,相对于 EPDM 而言,PP 硬度和强度都较高,对 PP/EPDM 体系起到增强的作用,PP 含量增加有利于体系强度的提升。而由于分散相 EPDM 在应力作用下能够发生弹性变形,诱发 PP 基体产生大量微裂纹并吸收能量,因而随 EPDM 含量的增加体系韧性提升,断裂伸长率增加。此外,随着 EPDM 含量的增加,TPV 的拉伸强度和断裂伸长率均先上升后下降,与硫化前的变化趋势不相同;橡塑比为 40/60 时,拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为 20.5 MPa 和 554%;相较于未硫化体系而言,橡塑比为 40/60 和 50/50 时,TPV 的拉伸强度和断裂伸长率都有所提升。这表明在适当的橡塑比下,动态硫化能够提升 PP/EPDM 体系的力学性能。

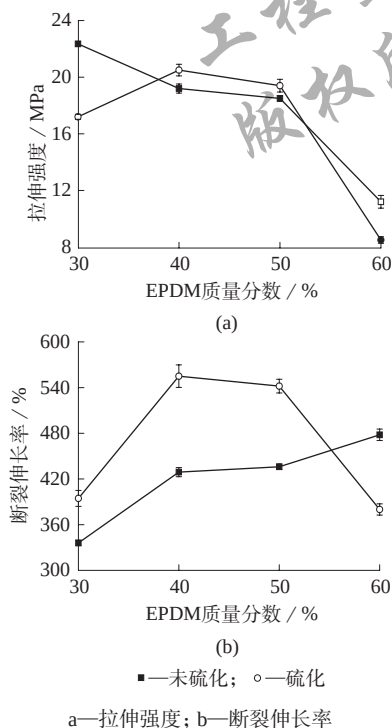
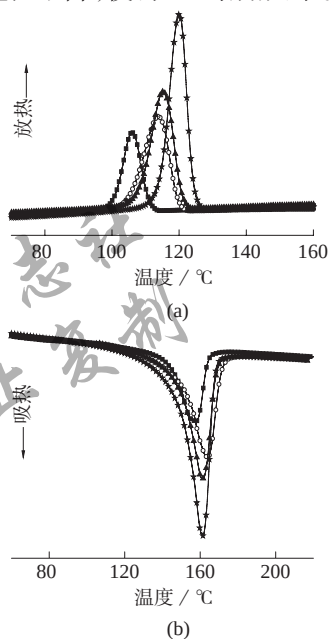


图 1 不同 EPDM 含量的硫化前后 PP/EPDM 体系的拉伸性能

(2) 结晶性能。

图 2 为不同橡塑比的 PP/EPDM TPV 的结晶和熔融曲线,其相应的结晶和熔融数据列于表 1,为

了研究硫化的影响,也将橡塑比 40/60 下的未硫化 PP/EPDM 体系的结晶和熔融数据列于表 1。从图 2 和表 1 可以看出,随着 EPDM 含量的增加,TPV 的结晶峰值下降明显且向低温方向偏移,即结晶温度呈下降趋势,熔融峰值也下降明显,但熔融温度先升高后降低;同时,表 1 显示结晶和熔融焓值下降也十分显著。上述现象是由于 TPV 中 EPDM 橡胶分子链呈现非晶态的无规线团状或部分交联的网络结构,EPDM 的添加导致了橡胶和 PP 界面区域 PP 分子链规整性下降,使得 PP 结晶困难。



橡塑比: ■—60/40; ○—50/50; ▲—40/60; ★—30/70
a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 2 不同橡塑比的 PP/EPDM TPV 的结晶和熔融曲线

表 1 不同橡塑比的 PP/EPDM TPV 的结晶和熔融数据

橡塑比	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
30/70	119.9	161.4	59.1	51.4	35.1
40/60	115.2	161.5	48.9	43.4	34.6
50/50	113.8	164.2	40.4	32.9	34.4
60/40	106.1	157.9	25.2	22.5	26.9
40/60 (未硫化)	116.4	164.2	51.6	47.3	37.7

注: T_c , T_m 分别为结晶和熔融温度, ΔH_c , ΔH_m 分别为结晶和熔融焓值, 下表同。

为了进一步研究 EPDM 对 PP 结晶性能的影响, 通过式 (1) 计算结晶度并列于表 1 中:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\chi \cdot \Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——TPV 中单位质量 PP 的结晶度;

χ ——TPV 中 PP 的质量分数;

ΔH_m ——TPV 的熔融焓;

ΔH_0 ——100% 结晶 PP 的熔融焓 (209 J/g)。

由表1可见,随着EPDM含量的增加,TPV的 X_c 值总体呈现下降趋势,说明EPDM能够阻碍PP的结晶。当EPDM含量低于50%时, X_c 值在35%左右,变化并不是十分明显,而EPDM含量为60%时, X_c 值下降很多,表明此时EPDM的存在能够很大幅度影响PP的结晶性能。

此外,由表1可看出,橡塑比为40/60时,相对于未硫化体系而言,TPV的结晶和熔融温度、结晶和熔融焓值以及 X_c 值都有所下降。这表明动态硫化过程也能够影响PP的结晶,其可能的原因是硫化过程使得EPDM颗粒细化,增加了橡胶与PP的接触面积,从而导致PP分子链结晶受阻严重。

2.2 环烷油对PP/EPDM TPV的影响

(1) 力学与结晶性能。

在优化的配方即橡塑比为40/60条件下,研究了环烷油对PP/EPDM TPV的影响。表2显示了充油前后TPV的拉伸性能。由表2可知,充油后TPV的拉伸强度下降,但是断裂伸长率提升。上述现象可以解释为环烷油的加入,一方面充当增塑剂使得EPDM和PP分子链的运动能力增加,材料整体“变软”,因而塑化变形能力提升但拉伸强度下降。另一方面环烷油的添加,EPDM分子链运动能力增加,与自由基碰撞几率提升,硫化效率增加,橡胶颗粒细化且分散更加均匀,加载过程可以诱发更多微裂纹的产生吸收能量,韧性提升明显。

表2 充油前后PP/EPDM TPV的拉伸性能

项 目	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
充油前	25.9	476
充油后	20.5	554

图3为充油前后PP/EPDM TPV的结晶和熔融曲线,其相应的结晶和熔融数据列于表3。由图3可以观察到,充油过后TPV的结晶曲线明显向低温方向偏移,结晶峰变宽且下降十分显著,同时熔融峰也呈现变宽的趋势,峰值下降。相应表3显示的结晶、熔融温度以及结晶、熔融焓值在充油后都有所下降,这表明充油阻碍了PP/EPDM TPV中PP的结晶。一般而言,小分子添加剂加入到结晶聚合物基体中可能存在两种影响:一种是小分子添加剂可作为成核剂促进基体聚合物的结晶;另一种是小分子添加剂不能起成核作用,反而影响基体聚合物结晶过程的规整排列,使基体结晶性能下降。显然,环烷油加入的影响属于后者,即环烷油进入基体作为杂质影响PP结晶时链段的规整排列。同时,环烷油的加入使得PP分子链的运动能力提升,因而难以

在较高温度下形成晶核,结晶温度下降;此外,环烷油能够促进PP分子链在DCP作用下的交联反应从而进一步影响PP结晶过程中分子链的规整排列,PP结晶能力下降且晶体完善程度变差,因此熔融温度以及熔融焓值下降,熔融峰变宽。

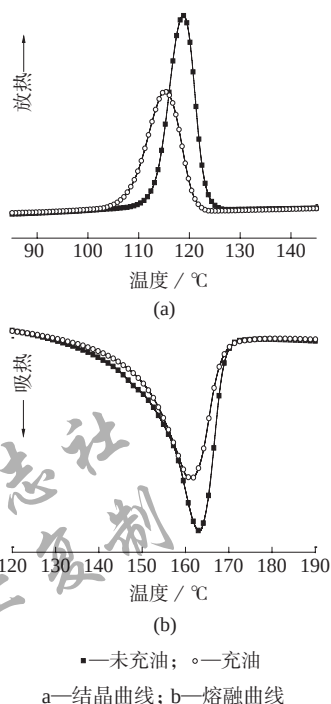


图3 充油前后PP/EPDM TPV的结晶和熔融曲线

表3 充油前后PP/EPDM TPV的结晶和熔融数据

项 目	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
充油前	118.79	163.23	54.83	48.74
充油后	115.20	161.50	48.90	43.40

(2) 热稳定性。

充油前后PP/EPDM TPV的TG及其一阶微商(DTG)曲线如图4所示。

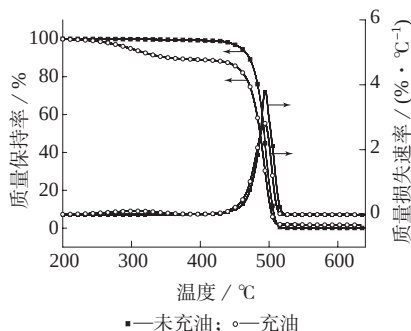


图4 充油前后PP/EPDM TPV的TG与DTG曲线

图4的DTG曲线显示,未充油的TPV只有一个降解峰在500℃左右,代表的是EPDM和PP基体的降解。环烷油加入后TPV分别在300℃和500℃左右出现了两个降解峰,300℃降解峰对应的是环烷油的挥发,而500℃左右的峰同样为EPDM

和PP基体的降解峰。同时图4显示充油后500℃左右降解峰的峰值下降,这表明充油后PP/EPDM的热降解速率有所变缓,即热稳定性有所提升,这可能是由于环烷油的加入促进了EPDM的硫化,使得体系交联密度增加所致。

(3) 动态力学性能。

充油前后PP/EPDM TPV的储能模量(G')、损耗模量(G'')及损耗角正切值($\tan\delta$)曲线如图5所示。

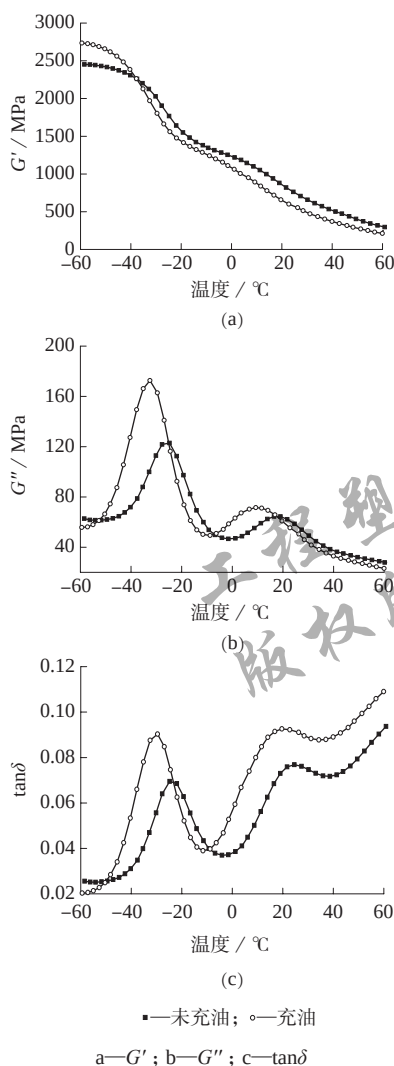


图5 充油前后PP/EPDM TPV的动态力学性能

由图5可知,温度较低时($< -40^{\circ}\text{C}$),充油后TPV的 G' 值要高于未充油的TPV,但是随着温度的升高,充油硫化胶的 G' 下降较快,低于未充油的TPV。这可能是由于较低温度下,PP/EPDM TPV中EPDM相和PP相的分子链都被“冻结”无法运动,环烷油在此温度下同样无法流动,因而环烷油的加入不仅未能起降低分子内摩擦的润滑作用,反而相当于杂质阻碍基体分子的松弛运动,使得 G' 增

加。但是随着温度的上升,EPDM相分子链发生玻璃化转变,同时也达到环烷油分子的流动温度,此条件下,TPV内部自由体积增加,环烷油分子可以在EPDM相分子链间运动,从而使EPDM相分子链运动的内摩擦降低,松弛变易,因而 G' 下降较多。

G'' 曲线显示充油后,TPV中EPDM相玻璃化转变的 α 损耗峰值增加十分明显,但PP相玻璃化转变的 β 损耗峰值变化不大。由于环烷油的流动点为 $-40 \sim -12^{\circ}\text{C}$,因而在EPDM相玻璃化转变过程中,环烷油自身黏度较大,而此过程体系的 G'' 不仅取决于EPDM相分子链之间的内摩擦作用,同时与EPDM分子和环烷油的相互作用以及环烷油分子间相互作用相关,因而在EPDM相玻璃化转变过程中体系的 G'' 增大;但温度升至PP相的玻璃化转变附近时,环烷油分子运动容易,自身黏度小,在PP分子链运动过程起润滑作用,体系的 G'' 取决于PP分子链间的相互作用,由于PP分子量相对较低,因而环烷油对PP相玻璃化转变力学损耗峰值影响不大。

此外,由于环烷油加入体系中后,聚合物分子链间距离增加,分子间作用力降低,松弛变易,因而TPV中EPDM相和PP相的分子链可以在相对较低的温度下开始运动,故 $\tan\delta$ 曲线中充油后TPV的EPDM相和PP相的玻璃化转变峰向低温方向偏移,即两相的玻璃化转变温度(T_g)均降低,且由于充油后EPDM分子链间距离相对较大,所以EPDM相的流动性更好, T_g 降低的程度更大。

(4) 流变性能。

图6为充油前后PP/EPDM TPV复数黏度(η^*)随频率(ω)增加变化的曲线。

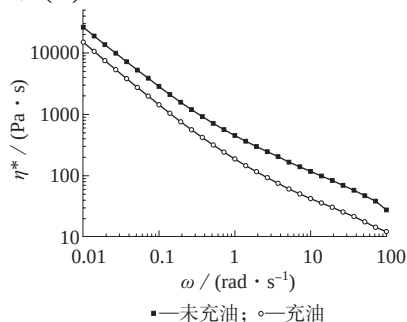


图6 充油前后PP/EPDM TPV的 η^* 随 ω 增加变化的曲线

由图6可见,充油前后TPV的 η^* 随 ω 增加而下降的幅度趋势基本相同。在低的 ω 下,体系中聚合物分子链的松弛时间充足,TPV表现为以黏性流动为主,而较高 ω 下,聚合物分子链的运动以弹性形变为主。在相同的 ω 值下,充油后TPV的 η^* 值

更低,表明环烷油的加入在一定程度上能够降低分子链间的范德华力,从而使流动阻力降低, η^* 下降。

图7给出充油前后PP/EPDM TPV的 G' 和 G'' 随 ω 增加变化的曲线。从图7可以看出,当 ω 较低时,充油前后TPV的 G' 曲线都出现平台区,并且充油过后平台区相对较宽。上述现象可以解释为较低 ω 下,聚合物分子链的松弛均能跟上应力的变化,因而 G' 变化不大,但是随着 ω 的增加,TPV中聚合物分子链的松弛逐渐变得困难,变为刚性, G' 上升。环烷油的添加使得熔融状态TPV中聚合物分子链运动能力增加,分子链内摩擦减小,刚性下降,因而TPV中分子链在相对较高 ω 下也能完成松弛, G' 在更宽的 ω 范围内变化较小,平台区拓展,说明熔体弹性更低,并且相同 ω 下充油后的 G' 和 G'' 均明显降低。流变性能测试结果表明充油后TPV的 η^* , G' 和 G'' 下降,预示加入环烷油对PP/EPDM TPV起到一定的增塑作用,与未充油的PP/EPDM相比,可能更有利于加工。

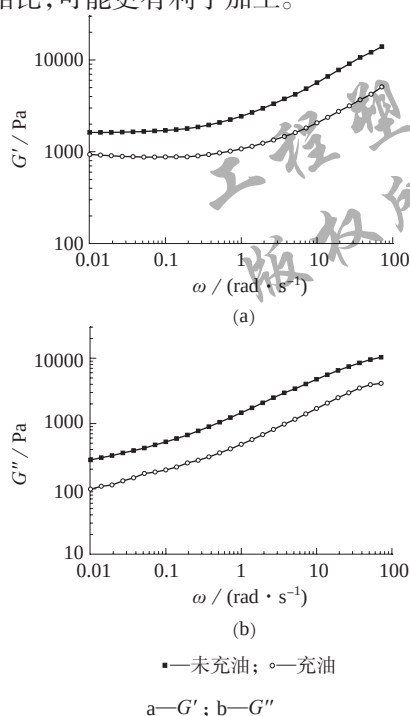


图7 充油前后PP/EPDM TPV的 G' 和 G'' 随 ω 增加变化的曲线

3 结论

(1) 橡塑比为40/60和50/50时,PP/EPDM TPV的拉伸强度和断裂伸长率均高于未硫化体系。橡塑比为40/60时,TPV的拉伸强度和断裂伸长率达到最大。随着EPDM含量的增加,TPV中PP相结晶度略有下降,当橡塑比达到60/40时,结晶度下降显著。硫化阻碍了PP的结晶,使TPV的结

晶和熔融温度及相应焓值、PP相结晶度均下降。

(2) 在优化的配方即橡塑比为40/60条件下,发现环烷油的加入增加了TPV中聚合物分子链的运动能力,拉伸强度下降但断裂伸长率增加;环烷油能阻碍PP的结晶,TPV的结晶和熔融温度及相应焓值均下降;环烷油的加入降低了TPV的热降解速率,TPV中EPDM相和PP相的 T_g 均降低,其中EPDM相的降低幅度更大;环烷油使熔融状态下TPV的 η^* , G' 和 G'' 下降,表明环烷油可使熔融状态TPV中聚合物分子链运动能力增加,分子链内摩擦减小,刚性下降,TPV的加工性能得到提高。

参考文献

- [1] Lim J, Park J, Park J C, et al. Revisit of thermoplastic EPDM / PP dynamic vulcanizates[J]. *Elastomers and Composites*, 2017, 52(1):35-47.
- [2] Manoj M, Aditi M, Shashank M. Influence of (methacryloxymethyl) methyl dimethoxysilane on DCP cured EPDM / PP thermoplastic vulcanizates[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018, 24(4):304-313.
- [3] Amin S, Amin M. Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2011, 29(1):15-30.
- [4] Uthaipan N, Jarnthong M, Peng Z, et al. Effects of crosslinked elastomer particles on heterogeneous nucleation of isotactic PP in dynamically vulcanized EPDM / PP and EOC / PP blends[J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(8):118-126.
- [5] Peyda S, Morshedian J, Karbalaie-Bagher M, et al. A novel technique in the foaming process of EPDM / PP via microwave radiation: The effect of blend compatibilization and additive encapsulation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(84):81 400-81 407.
- [6] Zhang K, Jiang L L, Wu G Z. Co-continuity and thermal expansion of injection-molded EPDM / PP blends with heterogeneous dispersion of nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 125:123-131.
- [7] Xu Chuanhui, Wu Wenchao, Zheng Zhongjie, et al. Design of shape-memory materials based on sea-island structured EPDM / PP TPVs via in-situ compatibilization of methacrylic acid and excess zinc oxide nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167:431-439.
- [8] Amir F J, Jaber N G, Amirjalal J, et al. Effect of organoclay and compatibilizers on microstructure, rheological and mechanical properties of dynamically vulcanized EPDM / PP elastomers[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(5):1 127-1 144.
- [9] Katbab A A, Nazockdast H, Bazgir S. Carbon black-reinforced dynamically cured EPDM / PP thermoplastic elastomers. I. Morphology, rheology, and dynamic mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 75(9):1 127-1 137.

- [10] Wu Chengran, Qu Jinping, Jia Shikui, et al. Mechanical properties and crystallization properties of dynamic vulcanized EPDM / PP blends based on vane extruder[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(2):11–15.
- [11] Wu H, Tian M, Zhang L, et al. New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV)[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(11):1816–1824.
- [12] 华静, 丛悦鑫, 耿洁婷, 等. 充环烷油高乙烯基聚丁二烯橡胶的性能研究 [J]. *橡胶工业*, 2015, 62(6):349–354.
- Hua Jing, Cong Yuexin, Geng Jieting, et al. Study on properties of naphthenic oil filled high vinyl polybutadiene[J]. *Rubber China Rubber Industry*, 2015, 62(6):349–354.
- [13] 刘冬, 宗成中, 宋智彬, 等. 芳烃油和环烷油对中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的影响 [J]. *世界橡胶工业*, 2009, 36(1):8–10.
- Liu Dong, Zong Chengzhong, Song Zhibin, et al. Study on the effect of aromatic oil and naphthenic oil on the properties of MVBR[J]. *The World Rubber Industry*, 2009, 36(1):8–10.
- [14] 韩艳, 朱新远, 徐燕, 等. 不同环保填充油对溶聚丁苯橡胶性能的影响 [J]. *合成橡胶工业*, 2018, 41(2):130–133.
- Han Yan, Zhu Xinyuan, Xu Yan, et al. Effect of different kind of environmental extending oil on properties of solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2018, 41(2):130–133.
- [15] 卢春华, 程凤梅, 刘泉, 等. 环烷油填充 EPDM/PP TPV 的性能研究 [J]. *弹性体*, 2016(3):28–32.
- Lu Chunhua, Cheng Fengmei, Liu Quan, et al. Preparation of EPDM / PP thermoplastic elastomer modified by naphthenic oil[J]. *Chian Elastomerics*, 2016(3):28–32.

(上接第 125 页)

- [3] 高岩立, 刘霞, 冀克俭, 等. 无卤环三磷腈阻燃剂的开发与应用研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(10):110–114.
- Gao Yanli, Liu Xia, Ji Kejian, et al. Development and application research of non-halogen cyclotriphosphazene retardant[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(10):110–114.
- [4] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 111(2):1531–1537.
- [5] Xu Miaojun, Ma Kun, Jiang Dawei, et al. Hexa-[4-(glycidioxy-carbonyl)phenoxy]cyclotriphosphazene chain extender for preparing high-performance flame retardant polyamide 6 composites[J]. *Polymer*, 2018, 146(1):63–72.
- [6] 苏兴勇, 汪娇宁, 毛志平. 改性六氯环三聚磷腈在聚酯中的阻燃性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(3):94–98.
- Su Xingyong, Wang Jiaoning, Mao Zhiping. Modified cyclotriphosphazene and its application as a flame retardant for polyester[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(3):94–98.
- [7] 游歌云, 程之泉, 彭浩, 等. 环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展 [J]. *应用化学*, 2014, 31(9):993–1009.
- You Geyun, Cheng Zhiquan, Peng Hao, et al. Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(9):993–1009.
- [8] Dong Meili, Wu Baolin, Xu Shidong, et al. Synergistic effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene and aluminium tri-hydroxide on flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2018, 71(5):325–333.
- [9] Huang Tao, Zheng Xiangzhen, Fang Guihuang, et al. (4-methoxy)-phenoxy pentafluorocyclotriphosphazene as a novel flame retardant and overcharge protection additive for lithium-ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(75):47775–47780.
- [10] Xu Guangrui, Xu Miaojun, Li Bin. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2014, 109(109):240–248.
- [11] 单佳丽, 宋荣君, 李斌. 一种新型含硅阻燃剂的制备及在聚碳酸酯中的应用研究 [J]. *塑料科技*, 2016, 44(4):90–94.
- Shan Jiali, Song Rongjun, Li Bin. Study on preparation of a novel silicon-containing flame retardant and its application in polycarbonate[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(4):90–94.
- [12] Chen Yajun, Wang Wei, Liu Zhiqi, et al. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphazene and triazine groups and its enhanced charring effect in poly(lactic acid) resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(13).doi.org/10.1002/app.44660.
- [13] Zhou Lisheng, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, et al. The flame retardancy and thermal stability properties of flame-retarded epoxy resins based on α -hydroxyphosphonate cyclotriphosphazene[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 129(11):1–12.
- [14] Cao Xilei, Yang Yunyun, Luo Hang, et al. High efficiency intumescent flame retardancy between hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and ammonium polyphosphate on ABS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 143:259–265.