

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.0025

己内酯改性丙烯酸酯对 PP/EPDM 热塑性弹性体的影响

徐红岩

[中广核三角洲集团(苏州)特威塑胶有限公司,江苏苏州 215101]

摘要:研究了己内酯改性丙烯酸酯(FA2D)对聚丙烯(PP)/乙烯-丙烯-丁二烯橡胶(EPDM)热塑性弹性体的耐油性、压缩变形性能、力学性能及老化性能的影响。结果表明,随着FA2D含量的增加,PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的耐油性逐渐提高,压缩变形性能略有改善,总碳总挥发性有机化合物(TVOC)含量逐渐增大,拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均呈逐渐降低趋势,而耐老化性能有所改善。

关键词:己内酯改性丙烯酸酯;热塑性弹性体;耐油

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0103-04

Effects of Properties Caprolatone Modified Acrylate on PP/EPDM Thermoplastic Elastomer

Xu Hongyan

[CGN-Delta Group (Suzhou) Total Polymer Vision Co. Ltd., Suzhou, 215101, China]

Abstract: Effects of caprolatone modified acrylate (FA2D) on the properties of tensile strength, elongation, tear strength, compression set, aging properties and oil resistance (volume change) of PP/EPDM thermoplastic elastomer were investigated. The results indicate that the tensile strength, elongation at break and tear strength decrease gradually, TVOC increases gradually, while their compression set and aging properties improve slightly, oil resistance improves greatly, with increasing the content of FA2D.

Keywords: caprolatone modified acrylate; thermoplastic elastomer; oil resistance

热塑性弹性体是无须额外的硫化或交联工艺,在热塑状态即可加工获得的弹性体材料。由于其强度高,耐多次挠曲及回弹性好,加工方便,且根据其用途不同,品种和硬度选择范围很大,故在取代橡胶用于柔软要求的场合越来越多^[1]。

国内对聚丙烯(PP)/乙烯-丙烯-丁二烯橡胶(EPDM)热塑性弹性体的研究起步较晚。我国于20世纪80年代初进行动态硫化PP/EPDM热塑性弹性体的研究^[2],并取得了较大的进展,开发出酚醛树脂硫化体系^[3]、过氧化物硫化体系^[4]、硅烷硫化体系^[5]的生产工艺,产品性能不断完善,产品已经在汽车、电线电缆、工业及日常用品方面获得了广泛的应用。但是单纯的PP/EPDM热塑性弹性体材料的耐油性还不够好,不能满足特殊应用的基本要求。

为了制备耐油性优异的热塑性弹性体,笔者曾经研究了PP/聚丙烯酸丁酯弹性体以及PP/聚丙烯酸乙酯弹性体^[6-7],但是生产工艺比较复杂,需要在高压反应釜中先进行固相接枝,然后在双螺杆挤出机上改性。笔者在传统的双螺杆挤出设备上制备出PP/EPDM/己内酯改性丙烯酸酯(FA2D)热塑性弹性体,考察了FA2D对弹性体力学性能和耐油

性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:上海赛科石油化工有限公司;

EPDM:EPT 3092PM,上海中石化三井弹性体有限公司;

FA2D:日本大赛璐化学株式会社;

硫化剂:TBICM75,阿科玛(常熟)化学有限公司;

双马来酰亚胺(BMI):洪湖市双马新材料科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:TSE-65/500-75-48型,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

单螺杆挤出机:SJ-30型,南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机:SZL-45型,常熟塑料机械厂;

拉力机:RG D-0.5B型,深圳瑞格尔仪器公司;

联系人:徐红岩,硕士,高级工程师,主要从事热塑性弹性体材料的开发和应用

收稿日期:2016-02-17

测厚仪:WHT-10A型,江都新真威试验机械公司;

压缩变形试验器:江都新真威试验机械公司;

硬度计:LX-D型,LX-A型,无锡前洲测量仪器厂;

恒温试验箱:101-0型,上海圣欣科学仪器有限公司;

电子天平:BS150A型,上海友声衡器有限公司;

制片机:CP-25型,江都新真威试验机械有限公司;

密炼机单螺杆造粒机组:70L/KSD-120型,昆山科信橡塑机械有限公司;

塑料混合机:200 kg,张家港松远环保科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 热塑性弹性体的预混合。

按照表1的配方,先将PP和EPDM投入混合机中混合3 min,在混合过程中慢速投入液体FA2D,最后投入加工助剂,再混合5 min出料。

表1 PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体配方

试样编号	PP	EPDM	FA2D
1 [#]	50	50	0
2 [#]	50	50	2
3 [#]	50	50	4
4 [#]	50	50	6

注:各试验中硫化剂和硫化助剂等用量相同。

(2) 动态硫化造粒。

将预混好的材料投入双螺杆挤出机熔融挤出,水环切粒,挤出机螺杆温度为160~220℃,螺杆转速为400 r/min。

(3) 试样制备。

将造好的弹性体粒子在80℃下干燥1 h,用注塑机在180℃注塑成120 mm×80 mm×3 mm样品,然后用制片机制备标准试样。

1.4 性能测试

力学性能按ASTM D 412-2006a测试;

硬度按照ASTM D 2240-2005测试;

压缩变形按照ASTM D 395-2014测试;

耐油性按照ASTM D 471-2012测试,ASTM 3[#]油,100℃,22 h;

老化性能按照ASTM D 573-2004测试,放入150℃的恒温试验箱中老化168 h后检测拉伸强度和断裂伸长率的变化率;

总碳总挥发性有机化合物(TVOC)含量:按照CVEC-ZD-171-2013测试,测试试样尺寸10 cm×10 cm,使用样袋的容量10 L,填充氮气容量5 L,测试温度25℃,测试时间16 h,捕集容量1 L,捕集速度100 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 FA2D对PP/EPDM热塑性弹性体力学性能的影响

图1示出不同含量FA2D的PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的拉伸强度。由图1可知,PP/EPDM热塑性弹性体的拉伸强度为18.5 MPa,随着FA2D含量由2份增加到4份,再增加到6份,PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的拉伸强度依次降低,分别为16.2,14.4,13.1 MPa,较PP/EPDM热塑性弹性体的拉伸强度分别下降12.4%,22.2%和29.2%。

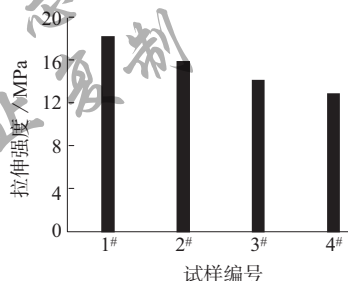


图1 不同FA2D的PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的拉伸强度

图2示出不同FA2D的PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的断裂伸长率。由图2可知,PP/EPDM热塑性弹性体的断裂伸长率为470%,随着FA2D含量由2份,增加到4份以及6份时,PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的断裂伸长率依次降低,分别为360%,330%,280%,较PP/EPDM热塑性弹性体的断裂伸长率分别下降23.4%,29.8%和40.4%。

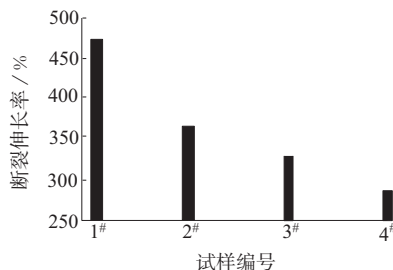


图2 不同FA2D的PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的断裂伸长率

表2是PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的撕裂强度随FA2D变化的结果。由表2可见,当不加入FA2D时,PP/EPDM热塑性弹性体的撕裂强度

达到 68.3 kN/m, 当 FA2D 含量为 2, 4, 6 份时, PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体的撕裂强度依次降低, 分别为 57.2, 54.5, 50.8 kN/m。

由此看出, 在 PP/EPDM 热塑性弹性体中加入 FA2D, 随着 FA2D 含量的增加, 弹性体的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均逐渐降低。

表 2 FA2D 对撕裂强度的影响

性能	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68.3	57.2	54.5	50.8

2.2 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体压缩变形的影响

表 3 为 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体压缩变形的影响。

表 3 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体压缩变形的影响

性能	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
压缩变形率/%	54.0	53.2	52.6	51.0

从表 3 可见, 在 PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体中, 当 FA2D 含量为 0, 2, 4, 6 份时, 得到的 PP/EPDM/热塑性弹性体的压缩变形率分别为 54.0%, 53.2%, 52.6%, 51.0%。即 FA2D 含量从 0 增加到 6 份时, 得到的 PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体的压缩变形数值变小, 但幅度不大。对于动态硫化热塑性弹性体来说, 弹性体的交联度与弹性体的压缩变形数值呈反比关系。FA2D 的加入, 导致压缩变形数值变小, 意味着弹性体的交联度略有提高。可能原因是 FA2D 分子在过氧化物自由基的影响下接枝到橡胶大分子上的同时产生了少量橡胶分子间的交联。

2.3 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体耐老化性能的影响

表 4 为老化试验后拉伸强度和断裂伸长率的变化率。

表 4 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体耐老化性能的影响度 %

试样编号	拉伸强度变化率	断裂伸长率变化率
1 [#]	+9.6	-18.7
2 [#]	+8.7	-17.1
3 [#]	+8.1	-16.6
4 [#]	+7.3	-15.8

由表 4 可知, 在 FA2D 用量分别为 0, 2, 4 和 6 份时, PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体老化后拉伸强度的变化率分别是 +9.6%, +8.7%, +8.1% 和 +7.3%, 而断裂伸长率的变化率分别是 -18.7%, -17.1%, -16.6% 和 -15.8%。

随着 FA2D 用量的增加, PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体老化后拉伸强度和断裂伸长率的变化率逐渐变小, 即 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体材料的耐老化性能有改善作用。

2.4 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体总碳 TVOC 含量的影响

PP/EPDM 热塑性弹性体的总碳 TVOC 含量的高低反映材料的环保性能的好坏: TVOC 含量高, 表明材料的环保性差, TVOC 含量低, 环保性能相对好。一般来说, 对于汽车用热塑性弹性体的总碳 TVOC 含量要求小于 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

对按照表 2 配方制备的 4 个试样进行了总碳 TVOC 含量的检测。结果见图 3。

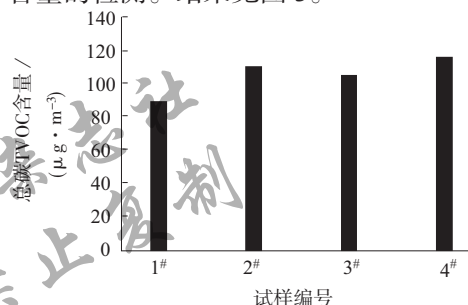


图 3 PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体的总碳 TVOC 含量

从图 3 可以看出, 在未加 FA2D 时, PP/EPDM 热塑性弹性体的总碳 TVOC 含量是 91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 当 FA2D 为 2 份, 4 份和 6 份时, 弹性体的总碳 TVOC 含量分别为 112, 107, 118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。即随着 FA2D 含量的增加, PP/EPDM 热塑性弹性体的总碳 TVOC 含量有增加的趋势。但是总量还是小于 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 满足一般汽车用材料的要求。随着 FA2D 用量的增大, 通过过氧化物的部分分解产生的低分子有机物含量会增大, 这就是 PP/EPDM 热塑性弹性体随着 FA2D 含量增加而总碳 TVOC 含量增大的原因。

2.5 FA2D 对 PP/EPDM 热塑性弹性体耐油性的影响

将 3[#] 试样放入油中 100 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡 22 h, 检测试样的体积溶胀率, 结果见图 4。由图 4 可见, 在没有 FA2D 时, PP/EPDM 热塑性弹性体的溶胀率是 62%, 随着 FA2D 用量增加到 2 份, 4 份和 6 份时, PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体的溶胀率分别为 50%, 43% 和 39%。溶胀率低表示弹性体的耐油性好。即 PP/EPDM/FA2D 热塑性弹性体中 FA2D 含量增加到 2 份, 4 份和 6 份时, 所得弹性体的耐油性分别提高了 19.4%, 30.7% 和 37.1%。

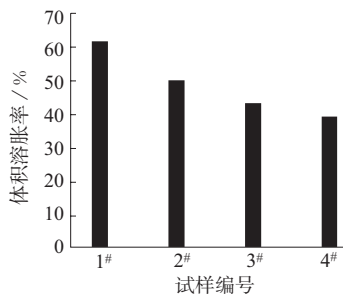


图4 PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的体积溶胀率

在表4中已经发现FA2D的加入会引起弹性体压缩变形数值略微变小,可能是FA2D分子通过过氧化物自由基引发接枝到EPDM大分子上,使得EPDM橡胶分子的极性提高,因而吸收非极性油的能力降低,从而提高了弹性体的耐油性。

3 结论

(1) 随着FA2D含量的增加,PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的拉伸强度,断裂伸长率和撕裂强度都逐渐降低。

(2) 随着FA2D含量的增加,得到的PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的压缩变形略有改善。

(3) FA2D对PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的耐老化性能有改善作用。

(4) 随FA2D含量的增加,PP/EPDM/FA2D热塑性弹性体的耐油性能逐渐提高。

参考文献

- [1] 刘丛丛,伍社毛,张立群.热塑性弹性体的研究进展[J].化工新材料,2008,36(8):17-20.

Liu Congcong, Wu Shemao, Zhang Liqun. Recent development for thermoplastic elastomer[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(8):17-20.

- [2] 耿海萍,朱玉俊,伍社毛,等.动态硫化EPDM/PP热塑性弹性体的结构与性能[J].合成橡胶工业,1995,18(4):238-240.
Geng Haiping, Zhu Yujun, Wu Shemao, et al. Micromorphology and properties of EPDM/PP thermoplastic vulcanizate[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1995, 18(4):238-240.
- [3] 徐争鸣.动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体:中国,200310106228.0[P].2006-08-09.
Xu Zhengming. Dynamic vulcanizate based on EPDM/PP:CN, 200310106228.0[P].2006-08-09.
- [4] 徐争鸣.无卤阻燃动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体:中国,200310112701.6[P].2006-02-15.
Xu Zhengming. Halogen free flame retardant dynamic vulcanizate based on EPDM/PP:CN, 200310112701.6[P].2006-02-15.
- [5] 徐红岩.三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体:中国,200610096995.1[P].2009-04-15.
Xu Hongyan. Thermoplastic elastomer based on EPDM/PP:CN, 200610096995.1[P].2009-04-15.
- [6] 徐红岩.聚丙烯/聚丙烯酸丁酯热塑性弹性体的研制[J].中国塑料,2002,16(6):44-46.
Xu Hongyan. Preparation of PP/PBA thermoplastic elastomer[J]. China Plastics, 2002, 16(6):44-46.
- [7] 徐红岩.PP/PEAK热塑性弹性体的结构与性能[J].工程塑料应用,2003,31(6):15-17.
Xu Hongyan. Structure and property of PP/PEAK thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(6):15-17.

(上接第69页)

参考文献

- [1] 李雯雯,卢军,刘洋.Moldflow软件在注塑模具CAE中的应用[J].工程塑料应用,2009,37(9):80-82.
Li Wenwen, Lu Jun, Liu Yang. The application of Moldflow in injection mold CAE software[J]. Engineering Plastics Applications, 2009, 37(9):80-82.
- [2] 黄桂坚,洪建明,伍晓宇,等.电梯入口盖板热流道注塑模具设计[J].工程塑料应用,2009,37(8):72-76.
Huang Guijian, Hong Jianming, Wu Xiaoyu, et al. Elevator entrance plate hot runner injection mold design[J]. Engineering Plastics Applications, 2009, 37(8):72-76.
- [3] 吴显,郭超,杨良波,等.Moldflow在汽车灯座模具中的应用[J].模具工业,2010(8):13-17.
Wu Xian, Guo Chao, Yang Liangbo, et al. Moldflow application in automobile lamp holder mold[J]. Mold Industry, 2010(8):13-17.
- [4] 温广宇.CAD/CAE技术在汽车模具中的应用进展[J].塑料科技,2015(9):57-59.

Wen Guangyu. The progress in the application of CAD/CAE technology in automobile die[J]. Plastic Science and Technology, 2015(9):57-59.

- [5] 刘国良,王侃,赵明,等.CAE塑料注射成型模具设计方法的应用研究[J].新技术新工艺,2009(10):73-79.
Liu Guoliang, Wang Kan, Zhao Ming, et al. CAE application research of plastic injection molding mold design method[J]. The New Technology & New Process, 2009(10):73-79.
- [6] 赵亚穷,王波,冯跃战,等.水表外壳上盖注塑模具设计[J].塑料工业,2012(6):65-66+87.
Zhao Yaqiong, Wang Bo, Feng Yuezhao, et al. Water meter shell cover injection mold design[J]. Plastic Industry, 2012(6):65-66+87.
- [7] 江昌勇,奚亦飞,张胜禹,等.注射模浇注系统凝料自动脱模机构的优化设计[J].工程塑料应用,2014,42(11):68-72.
Jiang Changyong, Xi Yifei, Zhang Shengyu, et al. Injection mold gating system condensate automatic demoulding mechanism optimization design[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):68-72.