

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.020

# 过氧化物交联剂对 PP / EPDM / SEBS 三元体系性能的影响

阳范文, 陈晓明

(广州医学院生物医学工程系, 广州 510182)

**摘要:** 采用过氧化物交联剂动态硫化聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)/苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)三元体系,并研究了交联剂对三元体系性能的影响。结果表明,随着过氧化物交联剂用量增加,体系的拉伸强度和熔体流动速率增加,断裂伸长率和撕裂强度降低,压缩永久形变呈现先降低然后略有增加的变化趋势,当交联剂用量为8份时达到最小值(70℃和125℃分别为21.9%和28.6%),比未添加SEBS时分别降低12%和23.1%,说明复配SEBS对弹性改善效果明显;体系表观黏度随着剪切速率的增加而降低,呈现剪切变稀现象,动态硫化后的表观黏度比未硫化时有明显降低。所得材料中检测不到卤素和重金属,符合无卤化和绿色环保要求。

**关键词:** 聚丙烯; EPDM; SEBS; 动态硫化; 过氧化物交联剂

**中图分类号:** TQ325.1+ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0080-04

## Effect of Peroxide Crosslinking agent on Properties of PP/EPDM/SEBS

Yang Fanwen, Chen Xiaoming

(Department of Biomedical Engineering, Guangzhou Medical University, Guangzhou 510182, China)

**Abstract:** The polypropylene(PP) / ethylene-propylene-diene-terpolymer rubber(EPDM) / styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) was dynamically vulcanized by peroxide crosslinking agent, and the effect of peroxide crosslinking agent on properties of PP / EPDM / SEBS was studied. The result showed that with increase of peroxide content, tensile strength and melt flow rate increased, elongation and tear strength decreased, compression set first decreased then increased. The vulcanization with 8phr peroxide was characterized with excellent compression set, which were respectively 21.9 % at 70 °C and 28.6 % at 125 °C. It was lower about 12% and 23.1% than that without SEBS, which showed complex SEBS had good effect on elastic recovery. The viscosity of vulcanization decreased with increase of shear rate, which was characterized with shear thinning. The viscosity of vulcanization was much lower than un-crosslinked blend. Halogen and heavy metal was not detected in materials, which could meet non-halogen and environment friendly requirement.

**Keywords:** polypropylene; EPDM; SEBS; dynamic vulcanization; peroxide crosslinking agent

动态硫化热塑性弹性体(TPV)具有加工简单、使用方便等优点,在车用密封中的应用日益广泛<sup>[1-3]</sup>。随着汽车对舒适性和降噪要求的不断提高,市场迫切需要一种弹性优异、压缩永久形变(CS)小、可承受持续高温的密封新材料<sup>[4-5]</sup>。

目前,密封TPV材料主要有酚醛树脂交联和过氧化物交联两大体系。酚醛交联体系必须采用氯化亚锡或卤化酚醛树脂对橡胶相进行交联,最终制品中含有一定的重金属锡和卤素。过氧化物交联体系一般采用过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙基苯和2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷即双二五等交联剂<sup>[6-8]</sup>,产品中基本不含重金属或卤

素,应用范围相对更广。

笔者采用过氧化物双二五动态硫化聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)/苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)三元体系,探讨过氧化物用量对体系硬度、拉伸性能、撕裂性能、CS和流变性能等的影响,所得材料中检测不到卤素和重金属,是一种环保、无卤、耐高温、高弹性的TPV新材料。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP: T30S, 茂门石化公司;

联系人: 阳范文, 教授, 主要从事聚合物合成理论与应用研究

收稿日期: 2012-08-17

EPDM : 美国陶氏公司;  
SEBS : 美国科腾公司;  
过氧化物交联剂双二五: 阿克苏诺贝尔公司;  
软化油和填料: 市售。

## 1.2 设备及仪器

Haake 转矩流变仪: RC300P, Thermo Haake 公司;

注塑机: HTB80 型, 宁波海天机械有限公司;

硬度计: GS-706G TYPE A 型, 日本得乐公司;

冲片机: CP-25 型, 上海化工机械四厂;

万能试验机: CMT40204 型 (20 kN), 深圳三思公司;

高压毛细管流变仪: Rheoflizer 型, 毛细管直径为 1 mm,  $L/D=30:1$ , Thermo Haake 公司。

## 1.3 试样制备

将 PP, EPDM, SEBS, 软化油和填料按照一定配比混合, 温度设定 190℃, 采用 Haake 转矩流变仪的密炼机进行熔融共混 2 min, 然后添加过氧化物交联剂动态硫化 3 min 制备样料。

样料采用注塑机在 200℃ 注塑成硬度圆片、2 mm 厚的方板。拉伸强度、100% 定伸模量和断裂伸长率测试样条在 2 mm 方板上用裁刀裁取哑铃形试样。撕裂强度样条在 2 mm 方板上用裁刀裁取直角裤形试样。

## 1.4 性能测试

硬度采用硬度计按 ISO 868 测试, 延迟时间 15 s;

熔体流动速率 (MFR) 按 ISO 1133 有关规定测试, 温度 230℃, 载荷 5 kg;

拉伸强度、100% 定伸模量和断裂伸长率按 ISO 37 测试, 拉伸速率为 500 mm/min;

撕裂强度按 ISO 34B 测试, 拉伸速率为 500 mm/min;

CS 按 ISO 815 执行, 压缩率 25%, 测试条件为 70℃ × 22 h, 125℃ × 22 h;

表观黏度采用毛细管流变仪进行测定, 温度设定 190℃, 恒温 20 min 后, 装料压实预热 5 min, 在一定压力下稳定 1 min, 分别测定剪切速率为 100, 316, 1000, 3162, 10000 s<sup>-1</sup> 时的表观黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂用量对三元体系拉伸性能的影响

交联剂用量对 PP / EPDM / SEBS 三元共混体系拉伸强度、100% 定伸强度和断裂伸长率的影响如

图 1 和图 2 所示。

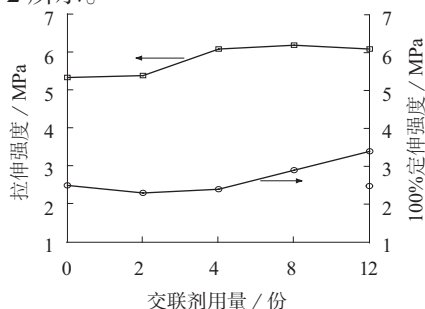


图1 交联剂用量对三元体系拉伸强度和100%定伸强度的影响

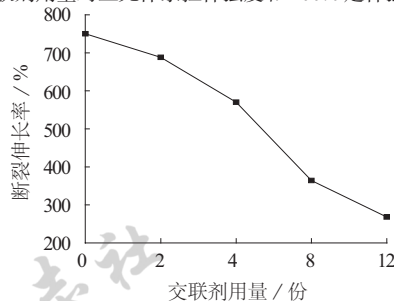


图2 交联剂用量对三元体系断裂伸长率的影响

随着交联剂用量增加, 三元体系的拉伸强度先增加然后基本保持不变, 100% 定伸强度先略有降低然后增加, 断裂伸长率呈下降趋势。

产生上述现象的原因在于过氧化物交联剂在引发橡胶相交联的同时引起 PP 降解所致, 三元体系性能的变化是橡胶交联和 PP 降解的综合结果, 橡胶相的交联能增强材料抵抗外力形变能力, PP 分子量降低导致三元体系物性恶化。当交联剂用量较低时, 橡胶相的交联度不高, PP 降解的程度不大, 故在交联剂含量较低时拉伸强度略有增加; 当交联剂用量大于 4 份时, PP 降解较严重, 三元体系拉伸强度不再提高, 断裂伸长率也急剧下降。

### 2.2 交联剂用量对三元体系硬度的影响

交联剂用量对体系硬度的影响如图 3 所示。

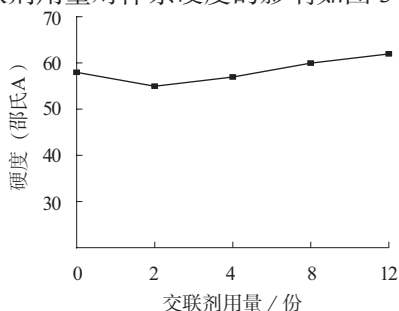


图3 交联剂用量对三元体系硬度的影响

添加交联剂后, 三元体系的硬度呈现先减小后增加的变化趋势。原因在于交联剂用量较低时, 橡胶相发生部分交联, 体系可能以共连续相并存, 在一定程度上破坏了 PP 结晶, 材料的硬度有所降低。

随着交联剂用量增加,橡胶相交联度增大,分子运动能力减弱,抵抗外力能力增强;当橡胶相交联度提高到一定程度时发生相态结构反转,橡胶相以分散相分布在连续的 PP 相中,对 PP 的结晶干扰减少,PP 降解加剧导致分子量降低,PP 结晶度反而增加,故硬度随之增加。

### 2.3 交联剂用量对三元体系撕裂强度的影响

交联剂用量对体系撕裂强度的影响见图 4。

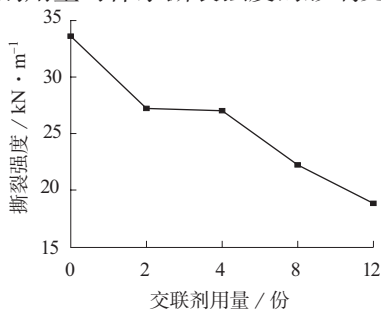


图 4 交联剂用量对三元体系撕裂强度的影响

随着交联剂用量增加,三元体系撕裂强度呈逐步降低趋势;当其用量超过 4 份时,撕裂强度有明显下降,其原因与动态硫化过程中 PP 的降解、橡胶相交联和相态结构变化有关。未交联之前,共混物呈现以橡胶相为连续相、PP 为分散相的形态结构,材料抵抗外力的主体是橡胶相,橡胶相的分子量高,撕裂强度也较高。动态硫化后,体系发生相反转,即橡胶相发生交联并均匀分散在塑料相中,承受外力破坏的主体由橡胶相变为塑料相。由于塑料相的分子量相对较低,橡胶相与连续的塑料相之间存在界面,在外力作用下易受到破坏。过氧化物用量越高,PP 降解越严重,故撕裂强度不断下降。

### 2.4 交联剂用量对三元体系 CS 的影响

在 70℃ 和 125℃ 下交联剂用量对三元体系 CS 的影响见图 5, PP/EPDM 二元体系和 PP/EPDM/SEBS 三元体系 CS 的对比见表 1。

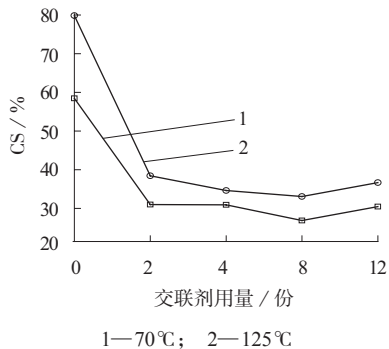


图 5 交联剂用量对三元体系 CS 的影响

表 1 二元和三元体系 CS 的对比

| 项目          | 配方体系    |              |
|-------------|---------|--------------|
|             | PP/EPDM | PP/EPDM/SEBS |
| 配比组成        | 16 : 25 | 16 : 17 : 8  |
| 70℃ CS / %  | 24.9    | 21.9         |
| 125℃ CS / % | 37.2    | 28.6         |

随着交联剂用量增加,CS 降低;当交联剂用量为 8 份时,CS 达到最小值,70℃ 和 125℃ 下分别为 21.9% 和 28.6%;继续增加交联剂用量,CS 反而增大。

从表 1 可知,三元动态硫化体系在 70℃ 和 125℃ 的 CS 比二元体系分别降低了 12.0% 和 23.1%。说明 SEBS 的加入可降低材料的 CS,特别对高温 125℃ 条件下的改善效果更明显。

### 2.5 交联剂用量对三元体系 MFR 的影响

交联剂用量对体系 MFR 的影响如图 6 所示。

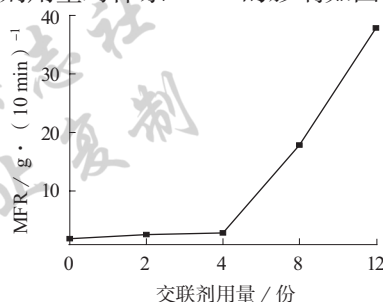


图 6 过氧化物交联剂用量对 MFR 的影响

由图 6 可知,随着交联剂用量增加,MFR 逐步增大;当其用量不超过 4 份时,MFR 增加幅度较小;当其用量大于 4 份时,MFR 迅速增大。其原因在于过氧化物含量超过 4 份时导致 PP 降解加剧,引起 MFR 迅速增加。

### 2.6 交联剂用量对三元体系表观黏度的影响

交联剂用量分别为 0,2,4,8,12 份时剪切速率对体系表观黏度的影响如图 7 所示。

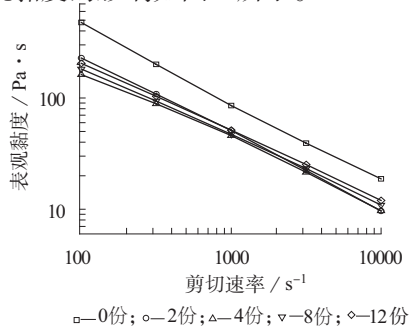


图 7 剪切速率-黏度关系曲线

随着剪切速率的增加,三元体系的表观黏度逐渐降低,呈现明显的剪切变稀现象。

与未硫化的简单共混物相比,动态硫化后表现

黏度下降明显。其原因在于过氧化物引发橡胶相交联的同时引发 PP 降解。

采用过氧化物进行动态交联所得材料体系的流动性能较好,该体系适用于注塑一些结构复杂、流动较长的产品。然而,对于熔体强度比较高如挤出级、吹塑级的产品,则须调整配方并优化成型工艺。

## 2.7 卤素和重金属含量分析

三元动态硫化产物的卤素和重金属含量分析见表 2。

表 2 卤素和重金属含量分析

| 项目                       | 过氧化物交联体系      |
|--------------------------|---------------|
| 交联剂                      | 双二五           |
| 交联助剂                     | 三烯丙基异氰尿酸酯     |
| 卤素含量 / $\times 10^{-6}$  | Cl: 无, Br: 18 |
| 重金属含量 / $\times 10^{-6}$ | Sn: 无, 其它: 无  |

采用双二五过氧化物硫化所得产品中检测不到氯和重金属,符合无卤化和绿色环保要求。

## 3 结论

(1) 随着交联剂用量增加,材料的拉伸强度和 MFR 增加,断裂伸长率和撕裂强度逐步降低;

(2) 随着交联剂用量增加,材料的 CS 呈现先降低然后略有增加的变化趋势,当其用量为 8 份时达最小值,比未添加 SEBS 时分别降低 12% 和 23.1%, SEBS 的加入对于降低 CS 效果明显;

(3) 表观黏度随着剪切速率的增加而降低,呈

现明显的剪切变稀现象,动态硫化后的表观黏度比未硫化产物有明显降低,原因在于过氧化物引发 PP 降解所致;

(4) 过氧化物交联产物中检测不到卤素和重金属,符合无卤化和绿色环保要求。

## 参考文献

- [1] 霍尔登,莱格,夸克,等.热塑性弹性体[M].傅志峰等译.北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 阳范文,肖鹏,宁凯军.抗静电 TPV/MB-CNTs 共混改性材料的研究[J].工程塑料应用,2011,39(2):5-58.
- [3] 阳范文,戴李宗.动态硫化热塑性弹性体的制备、性能与应用[J].合成材料老化与应用,2004,33(2):30-33.
- [4] 胡娅婷,冯莺,陈占勋.动态硫化热塑性弹性体的制备与应用[J].弹性体,2007,17(3):71-75.
- [5] 黄遵国,王彦.汽车振动噪声(NVH)控制——汽车工业面临的新问题[J].新技术新工艺,2011,(7):73-77.
- [6] Ellula M D, Tsoub A H, Hu Weiguo. Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates [J]. Polymer, 2004, 45: 3351-3358.
- [7] Mary C B, Simona S, Kenneth K, et al. Micromechanisms of deformation and recovery in thermoplastic vulcanizates [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2001, 49: 1323-1342.
- [8] Naskar K, Kokot D, Noordermeer J W M. Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene / ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85: 831-839.

# 鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225 电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com