

EPDM/聚烯烃共混型热塑性弹性体的研究

龚 蓬 张祥福 张隐西

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 制备 EPDM/聚烯烃简单共混型热塑性弹性体。研究了聚合物种类、橡塑比、二元和三元共混对共混物力学性能的影响。结果表明,部分结晶性 EPDM 共混物的力学性能比无定形 EPDM 共混物好,部分结晶性 EPDM 与 LDPE(低密度聚乙烯)共混物的拉伸强度大于两者的加和值,而其它二元共混物的拉伸强度均低于两共混单元的加和值;用 LDPE 部分替代 PP,或用氯磺化聚乙烯(CSM)部分替代结晶性 EPDM 进行三元共混,能改善部分结晶性 EPDM/PP 共混物的某些性能。

关键词 热塑性弹性体, EPDM, 聚烯烃, 共混物

从 60 年代开始,国外对 EPDM/聚烯烃共混型热塑性弹性体做了大量研究开发工作^[1-6],很多著名大公司都生产这种简单共混型热塑性弹性体^[7-9]。虽然新近发展起来的动态完全硫化型热塑性硫化胶(TPV)^[10]在性能上,特别是弹性比简单共混型热塑性弹性体好,但实际在很多情况下并不要求材料具有 TPV 优越的弹性,而且简单共混型热塑性弹性体具有制造工艺简单、设备投资少、性能容易调节,可以根据用户需要实行多品种生产等优点^[11]。目前国外这种简单共混型热塑性弹性体无论是在产量上,还是在品种上都远远超过 TPV,现在每年仍以较高的速度增长,而国内还未实现这种共混型热塑性弹性体的工业化生产,并且很少有人对此技术进行研究。本文将详细介绍 EPDM/聚烯烃简单共混体系的二元和三元共混及其聚合物种类、橡塑比对共混物力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM:牌号 Vistalon 7000,丙烯链段含量<40%,美国 Exxon 化学公司产品;牌号 EP35,第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB),丙烯链段含量 43%,日本合成橡胶株式会社

产品。PP:牌号 T30S,熔融指数 $MI=1.0-2.0$,上海金山石油化工总厂产品。LDPE(低密度聚乙烯):牌号 AH40,上海金山石油化工总厂产品。HDPE(高密度聚乙烯):牌号 5000S,扬子石油化工公司烯烃厂产品。氯磺化聚乙烯(CSM):牌号 CSM3305,吉林化学工业公司电石厂产品。氯化聚乙烯(CPE):江苏太仓塑料助剂厂产品。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA):牌号 NUC8450,VA 含量 14%,Union Carbide Asia 公司产品。

1.2 共混物制备

将 EPDM 和聚烯烃塑料在 SK-160B 型高温炼胶机上混炼,辊温控制在 180—190℃。然后下成规整的胶片,并在 YL-40 型液压机上压片,平板温度为 200℃,在 20MPa 压力下保持 10min。最后在冷压机上冷压至室温时脱模。

1.3 共混物性能测试

在 DXLL-2500 型电子拉力机上,按国标 GB528—82 测试拉伸性能,拉伸速度为 $500\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,按国标 GB530—81 测试撕裂强度。邵尔 A 型硬度按国标 GB531—83 测试。

差动扫描量热法(DSC)分析用 CDR-1 型差动热分析仪在氮气气氛中进行,升温速

度为 $10\text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

共混物的性能分别如图 2—4 所示。

2 结果与讨论

2.1 二元共混

EPDM 按其丙烯链段含量的不同,分为无定形和结晶性两种类型。本实验中用的 Vistalon 7000 为部分结晶性 EPDM,其 DSC 曲线如图 1 所示;EP35 为无定形 EPDM。两种 EPDM 分别与 PP,HDPE 和 LDPE 共混,

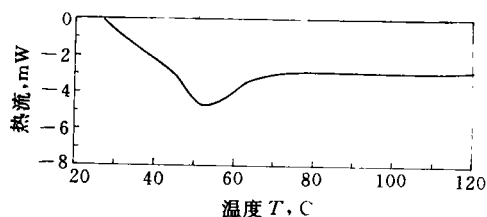


图 1 Vistalon7000 的 DSC 曲线

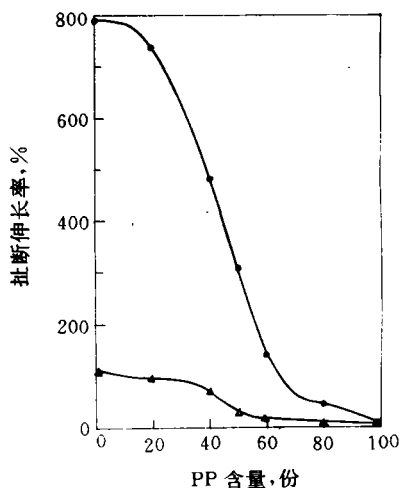
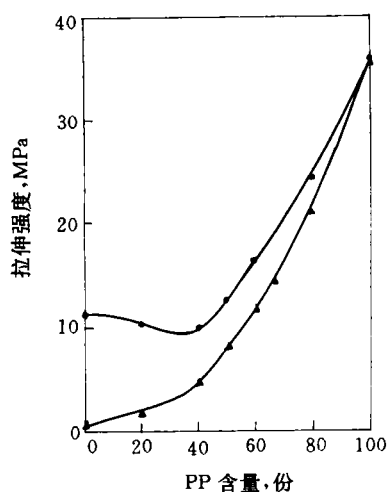


图 2 EPDM/PP 共混物的性能

●—Vistalon 7000/PP; △—EP35/PP。EPDM+PP=100

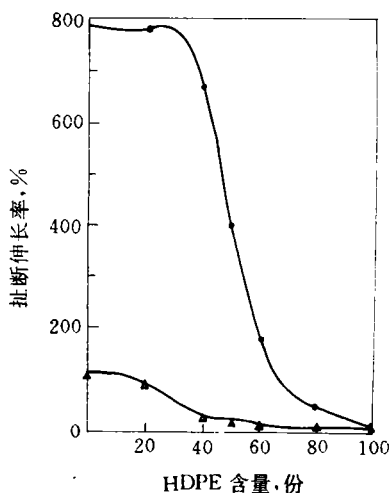
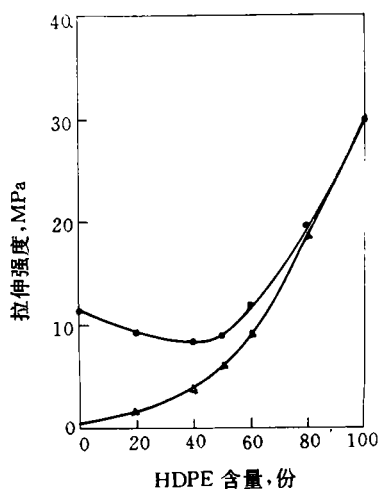


图 3 EPDM/HDPE 共混物的性能

●—Vistalon 7000/HDPE; △—EP35/HDPE。EPDM+HDPE=100

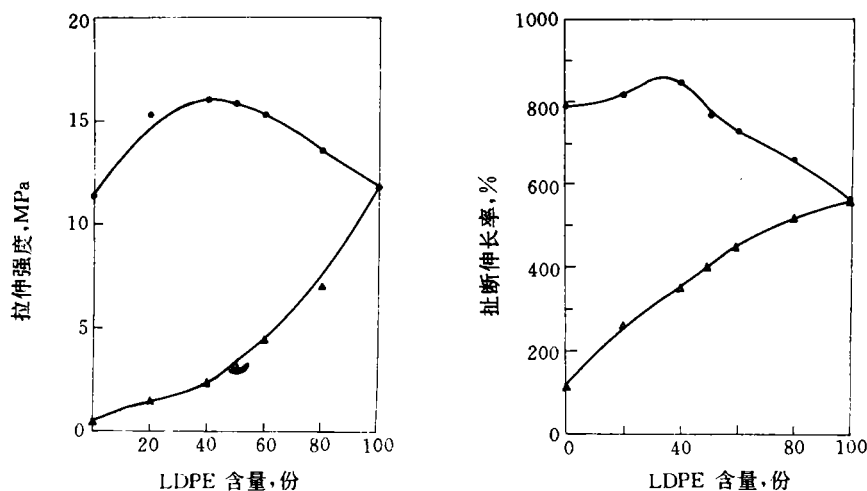


图4 EPDM/LDPE共混物的性能

●—Vistalon 7000/LDPE; △—EP35/LDPE。EPDM+LDPE=100

由图2和3可见,无定形EPDM与PP和HDPE二元共混物的性能随共混比的变化有相似的规律。当PP或HDPE含量较低时,随着PP或HDPE含量的增大,共混物的拉伸强度稍有提高,扯断伸长率变化不大。这说明PP或HDPE对无定形EPDM有一定的补强作用。在PP或HDPE含量超过一定值时,共混物的力学性能发生显著变化,拉伸强度迅速增大,而扯断伸长率减小。随着PP或HDPE含量的进一步增大,共混物拉伸强度继续增大,而扯断伸长率维持在较低水平,表现出明显的塑料特性。

部分结晶性EPDM与PP和HDPE的二元共混物性能随共混比的变化略有不同。部分结晶性EPDM本身具有较高的拉伸强度和扯断伸长率,当PP或HDPE含量低于40份时,部分结晶性EPDM共混物具有比无定形EPDM相应的共混物大得多的拉伸强度和扯断伸长率;当PP或HDPE含量在40—70份范围时,共混物的扯断伸长率发生急剧变化;当PP或HDPE含量进一步增大时,与无定形EPDM相应的共混物的性能相差不多。

从图4看出,与PP或HDPE共混物不

同,部分结晶性EPDM与LDPE共混物的拉伸强度大于两组分的加和值。分析其原因,可能是LDPE分子中存在一些短支链,能形成一定的无定形部分,而部分结晶性EPDM也存在一定的短甲基($-\text{CH}_3$)结构的无定形部分,两种无定形部分有较好的相容性;两者的结晶性乙烯链段存在相似的结构,也具有较好的相容性,能产生共结晶,这些因素导致共混物拉伸强度大于两组分的加和值。

上述试验结果也说明橡塑比对材料力学性能的影响可能与形态有关。这一问题将另作阐述。

图5示出了不同橡塑比的部分结晶性EPDM/PP共混物的应力-应变曲线。由图可知,PP的扯断伸长率很小,应力随着应变的增大而急剧上升,材料无屈服现象。随着PP含量的减小,扯断伸长率逐渐增大,并出现了屈服现象,当PP含量较小时,共混物的应力随应变的增大而增大,表现出类似橡胶的应力-应变特征。

图6示出了部分结晶性EPDM和LDPE以及橡塑比为60/40的部分结晶性EPDM/LDPE共混物的应力-应变曲线。可以看出,EPDM/LDPE共混物的应力-应变

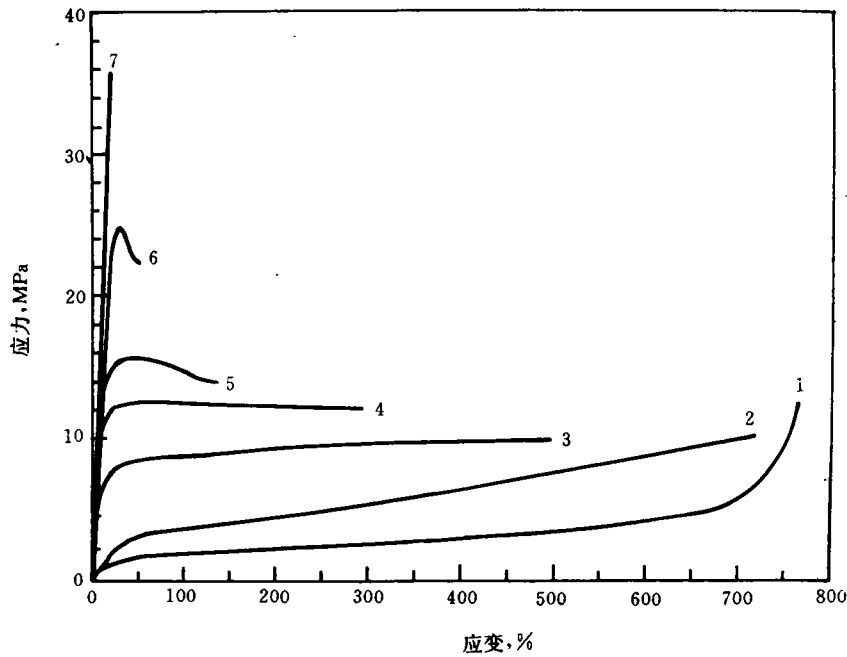


图5 部分结晶性 EPDM/PP 共混物的应力-应变曲线

EPDM/PP: 1—100/0; 2—80/20; 3—60/40; 4—50/50; 5—40/60; 6—20/80; 7—0/100

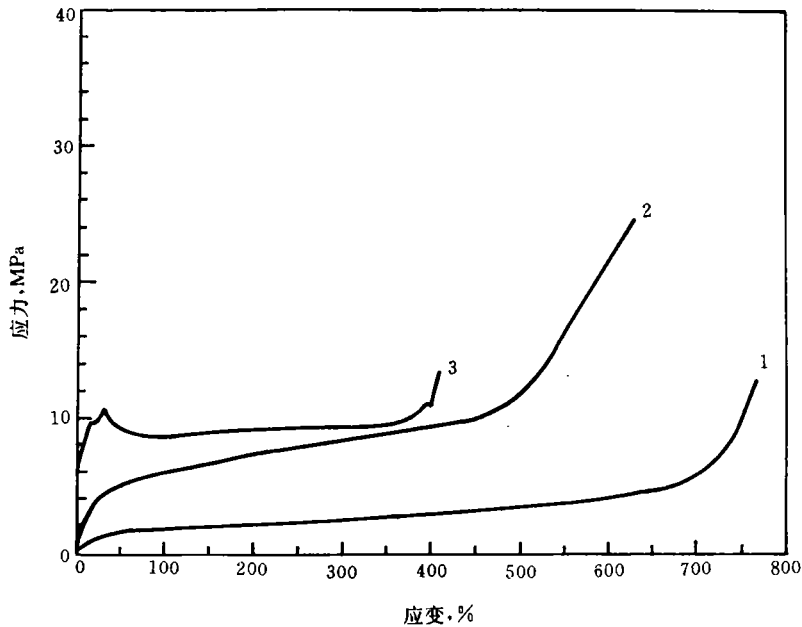


图6 部分结晶性 EPDM/LDPE 共混物的应力-应变曲线

1—EPDM; 2—EPDM/LDPE=60/40; 3—LDPE

曲线与 EPDM/PP 共混物的不同。共混物的扯断伸长率很大,并且在较大应变时,应力随着应变迅速增大,这可能是由于拉伸结晶所

致。文献报道^[12],部分结晶性 EPDM 分子链会在邻近 LDPE 球晶的表面区域结晶,从而起到交联网络的作用。

以上试验结果表明,就力学性能而言,对于以塑料为主的机械共混型聚烯烃热塑性弹性体,用无定形 EPDM 或部分结晶性 EPDM 作为弹性体都可以,共混物性能相差不大;而对于低硬度的以橡胶相为主的聚烯烃热塑性弹性体,应采用部分结晶性 EPDM 与聚烯烃塑料共混,共混物才能表现优良的性能。这一原则对于聚烯烃热塑性弹性体的制备选材具有重要的指导意义。在聚烯烃塑料中,LDPE

含量较低时,对部分结晶性 EPDM 具有较高的补强作用。这对于开发低硬度等级的聚烯烃热塑性弹性体具有重要的实际意义。

2.2 三元共混

2.2.1 LDPE 的影响

选择部分结晶性 EPDM/PP 分别为 100/60 和 100/80 两种共混物,用不同用量的 LDPE 替代 PP,共混物的性能如图 7 和 8 所示。从图中可以看出,随着 LDPE 含量的

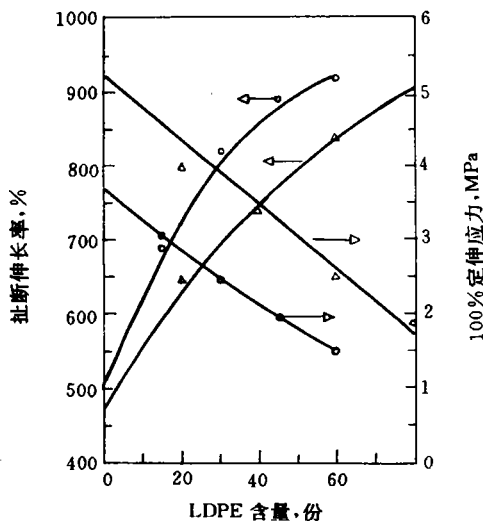
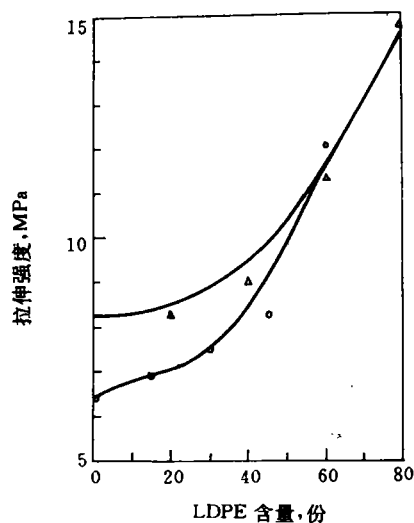


图7 LDPE 含量对部分结晶性 EPDM/PP/LDPE 共混物拉伸性能的影响

○—LDPE+PP=60; △—LDPE+PP=80

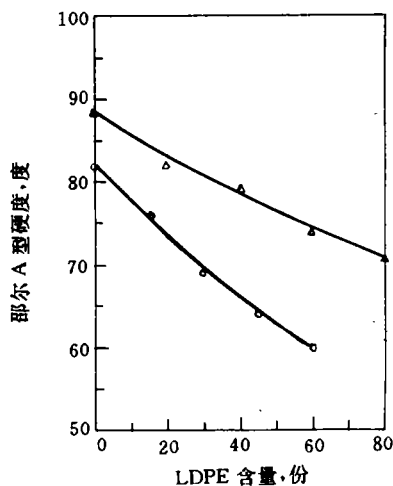
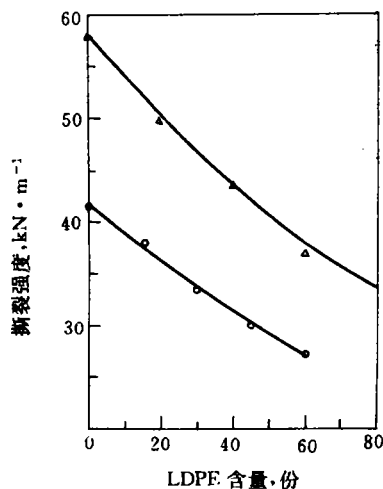


图8 LDPE 含量对部分结晶性 EPDM/PP/LDPE 共混物撕裂强度和硬度的影响

注同图7

增大,两种共混物的硬度、100%定伸应力都呈线性下降,扯断伸长率迅速增大,撕裂强度逐渐下降,拉伸强度开始缓慢提高,在LDPE含量较大时迅速提高。

上述试验结果表明,对于部分结晶性EPDM/PP共混物,以对EPDM有补强作用的LDPE部分替代PP能有效地降低共混物的硬度,增加共混物的柔软性,提高共混物的扯断伸长率和拉伸强度,但共混物的撕裂强度下降。另外,由于LDPE的熔点远低于PP

的熔点,因此LDPE的加入也降低了材料的耐温性。含LDPE的这种三元共混体系对于开发较低硬度等级而耐温性能要求不高的聚烯烃热塑性弹性体具有实际意义。

2.2.2 CSM和EVA及CPE的影响

用CSM,EVA和CPE这3种聚合物以一定比例分别替代部分结晶性EPDM/PP共混物中的EPDM,这3种聚合物对共混物性能的影响如图9所示。各共混物组成中,PP均为40份,EPDM与第三组分共为60份。

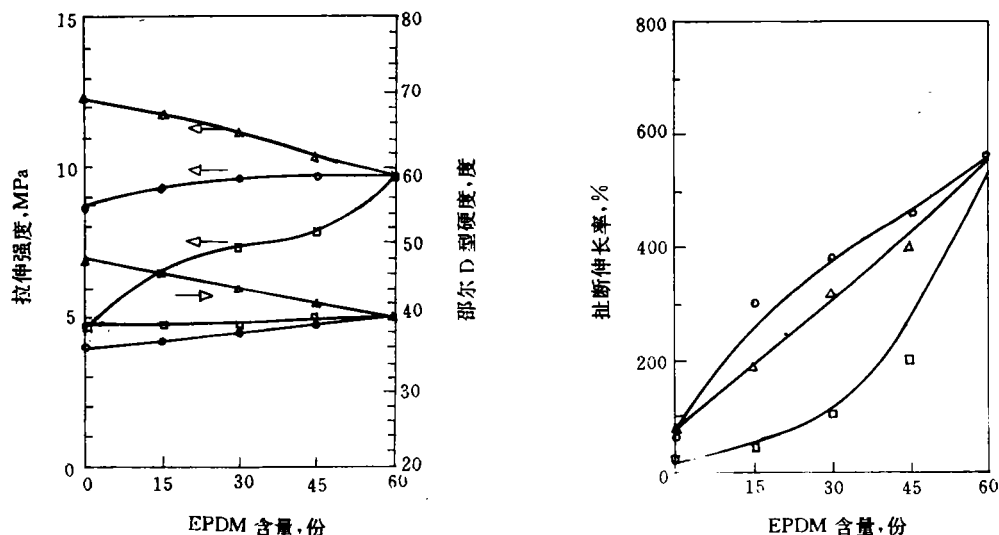


图9 部分结晶性EPDM/PP/CSM(或EVA或CPE)三元共混物的性能

○—CSM/EPDM/PP; △—EVA/EPDM/PP; □—CPE/EPDM/PP

由图9可知,随着第三组分含量的增大,共混物的扯断伸长率减小,其中含CPE的共混物扯断伸长率减小得最快,对含EVA和CSM的共混物在EVA和CSM分别半量替代EPDM时仍有较大的扯断伸长率;CSM和CPE的共混物硬度稍有降低,变化较小,而EVA的共混物硬度逐渐增大;CPE共混物的拉伸强度降低,CSM共混物的基本不变, EVA共混物的逐渐提高。

由于试验中所用的EVA中乙烯链段含量较大,塑料特性较强,利用EVA替代部分结晶性EPDM后,相当于增大了共混体系中

塑料的含量,因此导致了共混物的硬度和拉伸强度较高。

利用CSM替代部分结晶性EPDM的三元共混物,能保持共混物较好的力学性能,且由于CSM含有卤素,可以提高材料的阻燃性能。

以上研究结果表明,从开发柔软等级的聚烯烃热塑性弹性体材料角度考虑,可以用LDPE部分替代部分结晶性EPDM/PP共混体系中的PP;从降低材料的成本或提高材料的阻燃性能考虑,可以用CSM部分替代部分结晶性EPDM/PP共混体系中的EPDM。

3 结论

(1) EPDM 与不同聚烯烃塑料共混, 要制得性能优良, 特别是低硬度等级的聚烯烃热塑性弹性体, 应采用部分结晶性 EPDM。此外, 部分结晶性 EPDM 与 LDPE 共混物的拉伸强度大于两者的加和值, 而其它共混物的拉伸强度均低于加和值。

(2) 研究部分结晶性 EPDM/PP 与 LDPE 或 CSM, EVA 和 CPE 三元共混物的性能表明, 利用 LDPE 部分替代 PP, 能显著降低共混物的硬度, 同时还提高共混物的拉伸强度, 有利于制得低硬度等级的聚烯烃热塑性弹性体。用 CSM 部分替代 EPDM, 能在不降低共混物力学性能的基础上改善共混物的阻燃性能。

参考文献

- 1 Fischer W K. Thermoplastic elastomeric mixtures of monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastics. Int Cl; C08f, Ger Offen 2340202, 1972; 37
- 2 Fischer W K. Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic. Int Cl; 260-897, C08L 29/13, USP 3758643, 1973; 11
- 3 Batiuk M *et al.* Thermoplastic polymer blends of (1) EPDM having a high degree of unstretched crystallinity with (2) polyethylene. Int Cl; 260-897A, C08L, USP3919358, 1975; 6
- 4 Batiuk M *et al.* Thermoplastic polymer blends of EPDM polymer, polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer. Int Cl; 260-897B, C08L, USP 3941859, 1976; 6
- 5 Morris H L. Thermoplastic elastomeric polymer blend. Int Cl; 260-897A, C08L23/16, USP 4031169, 1977; 5
- 6 Carman C J *et al.* Thermoplastic polymer blends of an EPDM polymer having a high ethylene length index with polyethylene. Int Cl; 260-897A, C08L23/16, USP4046840, 1977; 6
- 7 Walker B M. Handbook of thermoplastic elastomers. 1st Edition, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979; 5—71
- 8 Kahn J A. TPEs emerge as the specialty polymer of the eighties. *Elastomerics*, 1986; 118(10): 13—19
- 9 Walker B M *et al.* Handbook of thermoplastic elastomers. 2nd Edition, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1988; 46—84
- 10 Coran A Y *et al.* Rubber-thermoplastic compositions. part 1. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Rubb. Chem. and Technol.*, 1980; 53(1): 141—150
- 11 De S K *et al.* Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1990; 130—158
- 12 Linday G A *et al.* Multiphase Polymers. In: Cooper S L eds. *Adv. Chem. Ser.*; Vol176, Washington D C: American Chemical Society, 1979; 367—372

收稿日期 1995-12-25

Study on Thermoplastic EPDM/Polyolefin Elastomers

Gong Peng, Zhang Xiangfu and Zhang Yinxi

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract Thermoplastic EPDM/polyolefin elastomers (TPO) were prepared by using simple mechanical blending technique. The influences of polymer type, rubber/plastics ratio, binary blending or ternary blending on the physical properties of blends were investigated. The results showed that the physical properties of semi-crystalline EPDM TPO were superior to those of amorphous EPDM TPO; the tensile strength of semi-crystalline EPDM/LDPE blend was higher than their additive value, while the tensile strengthes of other binary blends were lower than their respective additive values; semi-crystalline EPDM/PP blend could be improved in certain properties when PP was partly replaced with LDPE. or semi-crystalline EPDM was partly replaced with CSM to form a ternary blend.

Keywords thermoplastic elastomer, EPDM, polyolefin, blend