

# 动态硫化PP/EPDM/SSBR热塑性弹性体的制备与性能研究

李波\*, 何连成, 赵洪国, 吴宇, 胡海华

(中国石油石油化工研究院, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 研究动态硫化聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)热塑性弹性体(TPV)的制备方法与性能影响因素。结果表明: 酚醛树脂含量增大对TPV的加工性能影响较大; 用挤出法制备的TPV性能优于用密炼法制备的TPV; 螺杆转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 酚醛树脂含量(酚醛树脂与橡胶相的质量比)为6%, 挤出加工2~3次时TPV的加工性能和物理性能较好; 采用低苯乙烯含量的SSBR有利于减小TPV的永久变形性能, 采用高苯乙烯含量的SSBR可以提高TPV的拉伸强度和硬度。

**关键词:** 动态硫化热塑性弹性体; 聚丙烯; 三元乙丙橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 挤出; 密炼

动态硫化热塑性弹性体(TPV)具有硫化橡胶的优点, 广泛应用于汽车、铁路、电缆、家电和建筑等领域。TPV的加工工艺有挤出、注射、吹塑等。TPV可以多次加工及回收利用, 是一种环保材料。TPV是解决高速列车噪声问题的关键材料。高硬度、高韧性、抗紫外线老化TPV已成功应用于高速公路隔离带。随着我国汽车及铁路行业的飞速发展, TPV需求量将持续增长。

国内对TPV的加工工艺、配方设计及产品无卤环保化等进行了研究<sup>[1-3]</sup>, 但国内TPV研究和应用技术与国外相比有一定的差距。为了更好地满足汽车用密封制品的需求, 本工作在聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)共混体系中加入不同苯乙烯含量的溶聚丁苯橡胶(SSBR), 研究动态硫化PP/EPDM/SSBR TPV的制备工艺与性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

PP(牌号T30S)和EPDM(牌号4045), 中国石油兰州石化公司产品; SSBR(苯乙烯含量分别

为13%, 19%和30%), 自制; 酚醛树脂SP1055, 美国十拿化工公司产品; 氧化锌(分析纯)和氯化亚锡(分析纯), 成都科龙化工试剂厂产品。

### 1.2 主要设备与仪器

LK-500型小型高速搅拌机, 广州汇新机械设备有限公司产品; SHJ型同向双螺杆挤出机, 南京杰恩特机电有限公司产品; HPD263(D)型0163MN半自动压力成型机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品; 4302型万能材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; LX-A型邵尔橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; Rheograph 2002型高压毛细管流变仪, 德国Goettfer公司产品; 布拉本德塑化仪, 德国布拉本德公司产品。

### 1.3 配方

PP, 33.3; EPDM和SSBR, 66.7; 环烷油, 33.3; 氧化锌, 1.33; 氯化亚锡, 0.33; 酚醛树脂, 变量。

### 1.4 试样制备

密炼法: 首先将PP加入到Brabender密炼机中, 混炼温度 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 塑炼1 min后, 加入EPDM及SSBR, 再依次加入氧化锌、环烷油、酚醛树脂和

\* 通讯联系人

氯化亚锡，混炼8 min，出料。

挤出法：将物料在高速搅拌机中搅拌均匀之后出料，连续加入双螺杆挤出机中挤出造粒，挤出机筒各区段设置温度：120 ℃-190 ℃-200 ℃-190 ℃；螺杆转速及挤出次数为可变因素。

### 1.5 性能测试

流变曲线测试参数：口模直径 ( $D$ ) 1.0 mm，口模长径比 ( $L/D$ ) 30，温度200 ℃；硬度按ASTM D 2240测试，15 s读数；其余物理性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酚醛树脂对TPV性能的影响

采用螺杆法制备TPV (PP/EPDM共混比为33.3/66.7)，挤出次数为2，酚醛树脂含量为酚醛树脂与橡胶相的质量比。不同酚醛树脂含量TPV的流变曲线如图1所示，酚醛树脂含量对TPV物理性能的影响如表1所示。

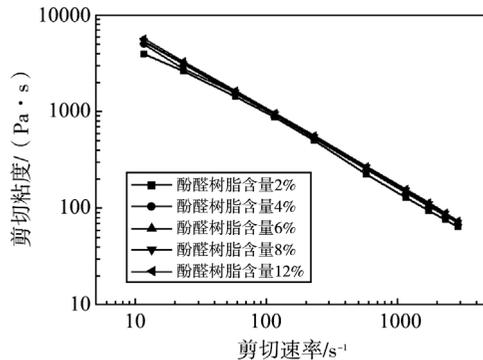


图1 不同酚醛树脂含量TPV的流变曲线

表1 酚醛树脂含量对TPV物理性能的影响

项目	酚醛树脂含量/%				
	2	4	6	8	10
邵尔A型硬度/度	74	77	79	80	80
拉伸强度/MPa	5.65	7.96	8.25	8.37	9.85
拉断伸长率/%	416	354	313	298	254

从图1可以看出：随着剪切速率增大，不同酚醛树脂含量TPV的剪切粘度变化规律不同，酚醛树脂含量为2%和4%时流变曲线不稳定，为非稳态流动，当酚醛树脂含量达到6%以上时，流变曲线

为直线，为稳态流动，这说明在整个剪切速率范围内，TPV加工性能良好；随着酚醛树脂含量增大，剪切粘度逐渐增大，酚醛树脂含量由2%增大到12%，剪切速率为11.52  $s^{-1}$ 时TPV剪切粘度由3955  $Pa \cdot s$ 增大到5686  $Pa \cdot s$ ；剪切速率为2800  $s^{-1}$ 时TPV剪切粘度由63.33  $Pa \cdot s$ 增大到73.53  $Pa \cdot s$ 。

从表1可以看出，随着酚醛树脂含量增大，TPV的拉断伸长率出现较大幅度下降，拉伸强度提高，硬度增大，但是酚醛树脂含量超过6%之后硬度不再变化。

### 2.2 转速对TPV性能的影响

分别采用密炼法和挤出法制备TPV (PP/EPDM共混比为33.3/66.7)。采用挤出法制备的TPV的流变曲线如图2所示，密炼法转子转速和挤出法螺杆转速对TPV物理性能的影响如表2所示。

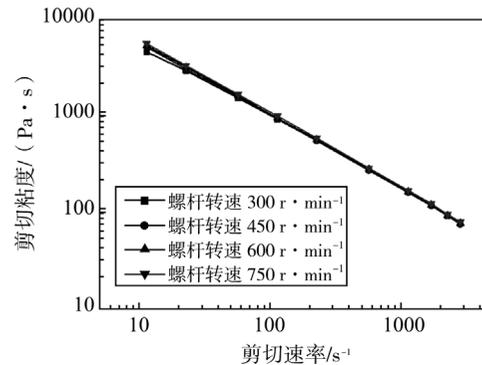


图2 挤出法制备的TPV流变曲线

从图2可以看出：随着剪切速率增大，TPV的剪切粘度下降，说明在高剪切作用下发生的化学反应更加剧烈和完全；螺杆转速不同的4条流变曲线区别不大，剪切速率小于100  $s^{-1}$ 时，随着螺杆转速增大，TPV的剪切粘度略有增大，但是剪切速率大于100  $s^{-1}$ 之后4条流变曲线基本重合，这说明不同螺杆转速条件下TPV的加工性能稳定。

从表2可以看出，密炼法转子转速从50  $r \cdot min^{-1}$ 增大到80  $r \cdot min^{-1}$ ，TPV的物理性能变化规律不明显。总的来说，密炼法转子转速较低，剪切力小，制备的TPV性能较差。挤出法螺杆转速从300  $r \cdot min^{-1}$ 增大到600  $r \cdot min^{-1}$ ，TPV的拉伸强度总体提高，拉断伸长率在462%~515%之间，压缩永久变形和拉断永久变形总体减小；当螺杆转速增大

表2 不同转速条件下制备的TPV的物理性能

项目	密炼法转子转速/( $r \cdot \min^{-1}$ )				挤出法螺杆转速/( $r \cdot \min^{-1}$ )			
	50	60	70	80	300	450	600	750
邵尔A型硬度/度	64	66	65	67	73	72	72	69
拉伸强度/MPa	2.70	3.02	2.85	3.45	8.23	8.50	8.48	7.08
拉断伸长率/%	269	276	260	266	462	515	499	435
压缩永久变形/%	-	-	-	-	26	24	22	20
拉断永久变形/%	34	34	32	31	34	35	27	22

至 $750 r \cdot \min^{-1}$ 时, 拉伸强度和拉断伸长率均大幅下降, 这是由于高速剪切作用使PP发生热降解, 导致PP分子链断裂, 而PP是TPV中提供强度的组分, 因此使TPV强度下降。用挤出法制备的TPV性能优于用密炼法制备的TPV。分析原因, 在橡胶共混与交联过程中, 依靠剪切力来打断交联过程中的橡胶分子链, 剪切力的大小决定橡胶粒子尺寸。剪切力受剪切速率和树脂相熔融粘度的影响。当TPV配方一定时, 其熔融粘度不变, 剪切速率是剪切力唯一的影响因素, 剪切速率越快, 剪切力越大, 形成的橡胶粒子尺寸越小。挤出法中螺杆转速较大, 对橡胶的剪切力大, TPV中的橡胶粒子尺寸较小, 因此其性能较优。综合得出, 挤出法制备TPV的螺杆转速以 $450 r \cdot \min^{-1}$ 为宜。

### 2.3 挤出次数对TPV性能的影响

不同挤出次数制备的TPV (PP/EPDM共混比为33.3/66.7) 的流变曲线如图3所示, 挤出次数对TPV物理性能的影响如表3所示。

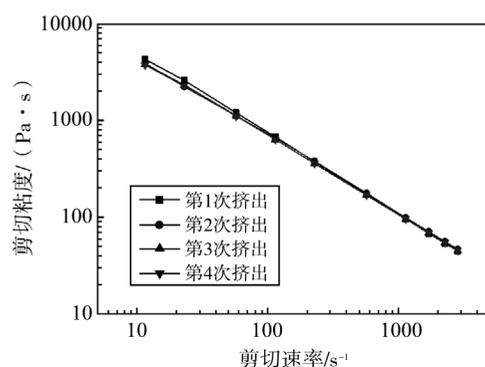


图3 不同挤出次数制备的TPV流变曲线

从图3可以看出: 随着挤出次数增加, TPV的剪切粘度没有发生明显下降, 这说明TPV可以多次利用, 而且多次加工并没有造成聚合物分子链断裂

表3 挤出次数对TPV物理性能的影响

挤出次数	邵尔A型硬度/度	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉断永久变形/%
第1次	73	4.61	517	80
第2次	79	5.84	510	41
第3次	78	5.91	517	37
第4次	75	5.17	383	35

而导致其相对分子质量减小; 在剪切速率小于 $100 s^{-1}$ 时, 第1次挤出的TPV剪切粘度偏大, 这是因为第1次挤出时PP与EPDM的相容性还没有达到最佳平衡, 体系呈不稳定的相容状态。通过较长时间的剪切作用, TPV体系趋于均匀, 粘度逐渐稳定。

从表3可以看出: 在第2次和第3次挤出后, TPV的硬度和拉伸强度分别达到峰值; 随着挤出次数增加, TPV的拉断永久变形逐渐减小, 第2次挤出后TPV的拉断永久变形大幅减小, 第3次挤出后拉断永久变形变化不明显。分析原因, PP和EPDM未经预先挤出共混而直接加入, 因此第1次挤出的TPV硬度低, 拉伸强度小, 拉断永久变形大, 这说明PP与EPDM共混不均匀, 交联不完全, 第2次挤出时PP与EPDM共混性改善, TPV性能得到很大的提高。虽然多次加工可能会导致橡胶交联过度及PP热降解, 但是挤出2~4次不足以使TPV性能发生太大变化。综合得出, PP与EPDM挤出2~3次比较合适。

要说明的是, 这种间歇性增加挤出次数会带来多方面的影响。从化学反应方面分析, 增加挤出次数代表硫化时间延长, 有可能造成橡胶相过硫或塑料相分子链段热降解, TPV性能降低。从物理混合方面分析, 增加挤出次数可以使橡胶粒子更均匀地

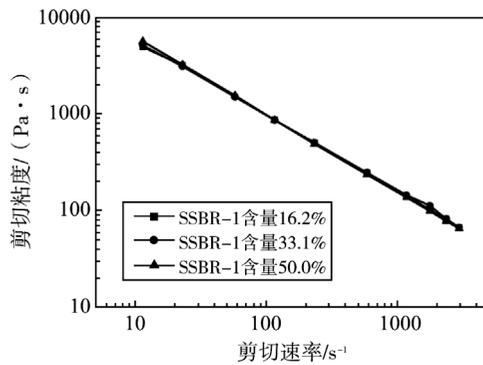
分散在塑料相中。因此,考察橡胶相的硫化时间与在螺杆中停留时间之间的关系对于制备TPV很关键。

## 2.4 SSBR对TPV性能的影响

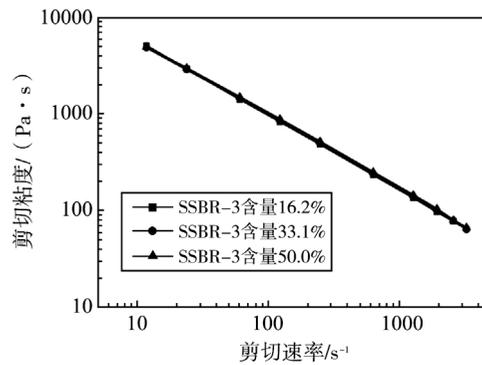
选用苯乙烯含量不同的SSBR(SSBR-1苯乙烯含量13%,SSBR-2苯乙烯含量19%,SSBR-3苯乙

烯含量30%),以不同比例分别与EPDM并用作为橡胶相,并与PP共混制备TPV(对应编号TPV1,TPV2,TPV3),并与不加SSBR的TPV(对应编号TPV0)进行对比。PP/EPDM/SSBR TPV的流变曲线如图4所示,物理性能如表4所示。

从图4可以看出:随着SSBR-1含量增大,低



(a) TPV1



(b) TPV3

图4 不同SSBR含量的TPV流变曲线

表4 PP/EPDM/SSBR TPV的物理性能

项目	TPV0	TPV1			TPV2			TPV3		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
邵尔A型硬度/度	72	75	76	75	77	76	77	76	77	79
拉伸强度/MPa	8.50	7.89	7.47	8.34	6.09	7.70	8.20	9.22	8.65	10.62
拉断伸长率/%	515	457	429	396	392	386	308	518	470	521
拉断永久变形/%	36	28	20	19	17	18	16	32	27	34
压缩永久变形/%	24	19	17	14	23	23	18	20	22	24

注: I, II和III分别为SSBR在橡胶相中含量16.2%, 33.1%和50.0%。

剪切速率下TPV1的剪切粘度略有增大,高剪切速率下TPV1的剪切粘度差异不大;随着SSBR-3含量增大,TPV3的剪切粘度增大,且随着剪切速率增大,剪切粘度出现一定差异,但从总体上来说3种TPV3在不同剪切速率下的剪切粘度相差不大,即加工性能变化不大。

从表4可以看出:与TPV0相比,加入SSBR的TPV拉断永久变形和压缩永久变形减小;采用不同苯乙烯含量SSBR制备的TPV性能不同;SSBR-1和SSBR-2对TPV性能的影响基本一致,随着SSBR在橡胶相中比例增大,TPV1和TPV2的拉伸强度总体增大,拉断伸长率减小,但均小于TPV0;TPV1和

TPV2的硬度变化不大,但均高于TPV0;TPV1和TPV2的压缩永久变形和拉断永久变形均比TPV0大幅减小;与TPV0相比,TPV3的硬度和拉伸强度增幅较大,永久变形相差不大。

综上所述,加入SSBR对TPV性能提高均有作用。加入SSBR-1和SSBR-2对减小TPV的永久变形有较大作用,同时拉伸强度降幅不大。比较而言,SSBR-1对于减小TPV的压缩永久变形作用较为明显,SSBR-2对于减小TPV的拉断永久变形作用较为明显,SSBR-3能够提高TPV的拉伸强度,但TPV硬度增幅较大。SSBR-3适合制备硬度大、强度高、对永久变形要求不高的动态硫化TPV。

### 3 结论

(1) 当酚醛树脂含量达到6%以上时, PP/EPDM TPV的流变曲线为直线, 为稳态流动, 加工性能良好, TPV的硬度变化不明显。

(2) 用挤出法制备的PP/EPDM TPV性能优于用密炼法制备的PP/EPDM TPV, 挤出法螺杆转速以 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜, 在挤出1~3次内, 增加挤出次数可以提高TPV的物理性能。TPV多次挤出加工性能稳定。

(3) SSBR部分替代EPDM并与PP共混制备TPV时, 采用苯乙烯含量低的SSBR可减小TPV的永

久变形, 采用苯乙烯含量高的SSBR能够提高TPV的拉伸强度和硬度。

#### 参考文献:

- [1] 肖汉文, 黄世强, 蒋涛. 不同硫化体系动态硫化EPDM/PP热塑性弹性体流变性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(11): 649-651.
- [2] 张勇, 郭红革, 李良. 动态硫化SBR/PP共混物物理性能的研究[J]. 橡胶工业, 2001, 48(6): 325-329.
- [3] 郝同辉, 蒋涛, 邱丽. 动态硫化EPDM/PP TPV的配方设计[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 33-36.

## Preparation and Properties of Dynamically Vulcanized PP/EPDM/SSBR Thermoplastic Elastomer

Li Bo, He Liancheng, Zhao Hongguo, Wu Yu, Hu Haihua  
(Petrochemical Research Institute, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The preparation and properties of dynamically vulcanized thermoplastic elastomer (TPV) based on PP, EPDM and SSBR, were investigated. The processing property was greatly influenced by the content of phenolic resin, and the optimized content was 6% of the rubber amount. The performance of the TPV prepared by extrusion was better than that by internal mixer mixing. It was recommended that during the extrusion the screw speed was set at  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , and the compound was extruded 2 or 3 times to ensure good processing property and physical properties. With low styrene SSBR, the TPV showed a lower permanent compression set. With high styrene SSBR, the TPV possessed higher tensile strength and higher hardness.

**Keywords:** dynamically vulcanized thermoplastic elastomer; PP; EPDM; SSBR; extrusion; internal mixer mixing



### 信息·资讯

## 山西阳光华泰炭黑年产能达23万t

2014年, 山西阳光华泰炭黑公司新建的3条年产4万t硬质炭黑生产线和1条年产3万t软质炭黑生产线相继投产, 使该公司的炭黑生产能力由8万t提高到23万t。

山西阳光华泰炭黑公司隶属于山西阳光焦化集团, 位于山西运城市, 有7条炭黑生产线, 包括5条硬质线和2条软质线, 原料油完全由焦化集团内部自给, 燃料使用清洁煤气, 每条生产线固定生产1~2个品种, 产品品质稳定。

国 艺