

丁基橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶的结晶和动态力学性能研究

汤琦, 曹兰, 宗成中*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用动态硫化法制备丁基橡胶(IIR)/聚丙烯(PP)热塑性硫化胶(TPV),研究橡塑比对TPV结晶性能、动态力学性能和物理性能的影响,并与IIR/PP简单共混胶进行对比。结果表明:与简单共混胶和PP相比,TPV的结晶温度和熔点较低,随着橡塑比的增大,TPV的结晶温度降低,结晶度减小,结晶时间延长;随着橡塑比的增大,TPV的储能模量总体降低,且TPV中IIR相的玻璃化转变温度向高温方向移动,PP相的损耗峰减弱,两相相容性增强;在-60~-30℃范围内,与相同橡塑比TPV相比,简单共混胶的储能模量较低,IIR和PP两相相分离明显;与简单共混胶相比,TPV的硬度、拉伸强度和拉伸伸长率较大,溶胀比较小;随着橡塑比的增大,TPV的硬度和拉伸强度减小,溶胀比和拉伸伸长率呈增大趋势。

关键词:丁基橡胶;聚丙烯;动态硫化;热塑性硫化胶;结晶性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.6;TQ325.1

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)12-0670-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.12.0670



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

热塑性硫化胶(TPV)是由橡胶和塑料在熔融共混时,借助高温和剪切力的作用,橡胶相原位硫化分散在塑料基体中形成的^[1-2]。TPV不仅具有良好的加工性能,而且具有橡胶的弹性,是一种新型绿色环保弹性体材料,得到广泛关注^[3-5]。动态硫化丁基橡胶(IIR)/聚丙烯(PP)TPV结合了IIR的良好气密性、弹性和耐热性能以及PP的良好加工性能和物理性能^[6],采用酚醛树脂作为硫化剂制备的IIR/PP TPV还具有气味低以及优异的耐热性能和耐潮湿性能,其应用前景广阔。本工作采用动态硫化法制备IIR/PP TPV,研究橡塑比对TPV的结晶性能、动态力学性能和物理性能的影响,并与IIR/PP简单共混胶进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,牌号301,德国朗盛公司产品;PP,牌号HP500D,荷兰利安德巴塞尔工业公司产品;酚醛树脂硫化剂RT4201,山东圣泉新材料股份有限公司产品;防老剂1010,化学纯,上海山浦化工有限公司。

作者简介:汤琦(1989—),男,辽宁沈阳人,青岛科技大学在读博士研究生,主要从事高分子材料分子设计及合成方面的研究。

*通信联系人(polymer@qust.edu.cn)

公司产品;二水合氯化亚锡,天津市北联精细化学品开发有限公司产品。

1.2 试验配方

IIR/PP TPV配方:IIR/PP 100,酚醛树脂 8,二水合氯化亚锡 1.6,防老剂1010 1。橡塑比依次为5/5,5.5/4.5,6/4和6.5/3.5的配方对应编号分别为A,B,C和D。

IIR/PP简单共混胶配方(配方编号为E):IIR/PP 60/40,防老剂1010 1。

1.3 主要设备和仪器

RM-200C型转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;DSC Q20型差示扫描量热仪(DSC)和Q800型动态热机械分析仪(DMA),美国TA公司产品;TCS2000型电子拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

将转矩流变仪升温至180℃,转子转速调整为60 r·min⁻¹,加入PP和防老剂,熔融混合均匀,加入IIR混合2 min,得到橡塑预混物,冷却待用;将橡塑预混物、酚醛树脂和二水合氯化亚锡在开炼机上混炼制备混炼胶,剪碎备用;将混炼胶加入转矩流变仪中(温度为200℃,转子转速为80 r·min⁻¹)进行动态硫化至转矩达到平衡,然后在平板硫化机

上于180℃下预热10 min,保压3 min,冷压5 min,制得IIR/PP TPV。

简单共混胶无硫化过程,其制备过程和模压条件与TPV相同。

1.5 测试分析

1.5.1 DSC分析

采用DSC对TPV进行热性能测试,试样质量约为10 mg,试验氛围为氮气,升温速率为10℃·min⁻¹,温度范围为50~220℃。利用如下公式计算TPV的相对结晶度(X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m K}{\Delta H_0} \times 100\%$$

式中, ΔH_m 为TPV的熔融焓, ΔH_0 为PP的熔融焓, K 为TPV中PP的质量分数。

结晶时间(t_c)计算公式如下。

$$t_c = \frac{t_0 - t_e}{V}$$

式中, t_0 为结晶起始时间, t_e 为结晶终止时间, V 为冷却速率。

1.5.2 DMA分析

采用DMA对TPV进行动态力学性能测试。试样厚度为2 mm,宽度为4 mm,试验条件为:升温速率3℃·min⁻¹,温度范围-70~80℃。

1.5.3 交联程度分析

用溶胀比(Q)表征TPV中聚合物的交联程度。将25 mm×25 mm×2 mm的试样放入装有环己烷的棕色磨口瓶内,使试样浸没在溶剂中并且不接触瓶壁,把磨口瓶放在23℃恒温水浴中48 h,使其达到充分溶胀平衡。然后将试样取出置于100℃烘箱中12 h。采用排水法测定试样溶胀前后的质量和体积。 Q 的计算公式如下:

$$Q = \frac{m_2 \rho_1}{m_1 \rho_2}$$

式中, m_1 为溶胀前试样质量, ρ_1 为溶胀前试样密度, m_2 为溶胀后试样质量, ρ_2 为溶胀后试样密度。

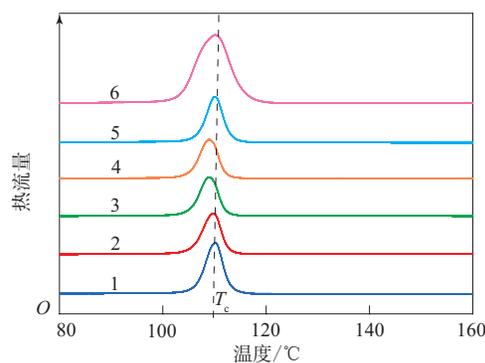
1.5.4 物理性能

TPV的拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

不同橡塑比TPV的非等温结晶曲线如图1所示, T_c 为结晶温度。

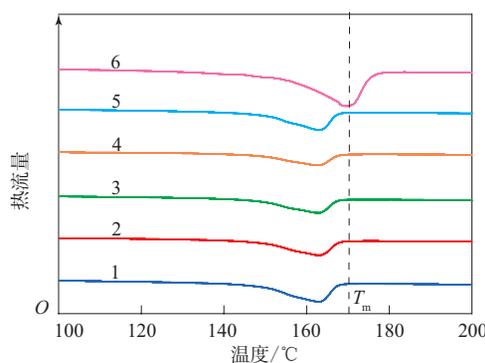


配方编号:1—A;2—B;3—C;4—D;5—E。6—PP。

图1 不同橡塑比TPV的非等温结晶曲线

由图1可知:不同橡塑比TPV的 T_c 在107.5~110.2℃之间,简单共混胶的 T_c 为110.1℃,与PP的 T_c 相近;在橡塑比相同条件下,简单共混胶的 T_c 比TPV高,这主要是因为橡胶相原位交联导致界面成核抑制PP的结晶^[7];随着橡塑比的增大,TPV的 T_c 降低,说明橡胶相含量的增大会抑制PP相的结晶。

不同橡塑比TPV的加热曲线如图2所示, T_m 为熔点。



注同图1。

图2 不同橡塑比TPV的加热曲线

从图2可以看出:不同橡塑比TPV的 T_m 在162.3~163.1℃之间,PP的 T_m 为169.8℃;简单共混胶和TPV的 T_m 比PP低,这主要因为在结晶过程中,IIR抑制PP球晶的形成^[8];橡胶相含量的增大会使熔融峰面积逐渐变小,破坏晶体规整度,使 T_m 降低。

不同橡塑比TPV的结晶性能如表1所示, T_w 为结晶半峰宽。

由表1可以看出:与简单共混胶相比,TPV的 t_c 较短, T_w 较小,表明在TPV中橡胶交联颗粒作为非

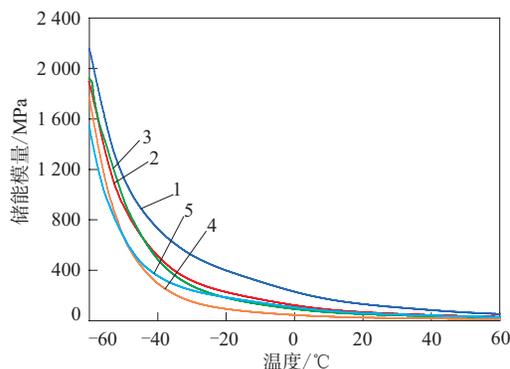
表1 不同橡塑比TPV的结晶性能

配方编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_w/^\circ\text{C}$	t_c/min	$X_c/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
A	110.2	5.88	0.11	49.4	163.1	31.15
B	109.7	5.90	0.12	40.2	162.8	25.32
C	108.8	6.07	0.14	38.2	162.3	24.09
D	107.5	6.08	0.15	30.5	162.8	19.20
E	110.1	6.95	0.17	45.9	163.2	28.91

均相成核点使TPV结晶速度加快;随着橡塑比的增大,TPV的 X_c 减小, t_c 延长,表明在TPV中橡胶交联颗粒含量的增大会促进PP相结晶,使TPV结晶度减小。

2.2 动态力学性能

不同橡塑比TPV的储能模量-温度曲线如图3所示。



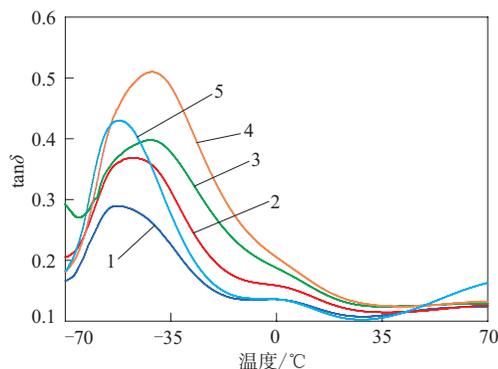
配方编号:1—A;2—B;3—C;4—D;5—E。

图3 不同橡塑比TPV的储能模量-温度曲线

从图3可以看出:在 -60°C 下TPV的储能模量较高(大于1500 MPa),这是因为TPV中IIR处于玻璃态;随着温度升高,储能模量急剧下降,这是由于达到玻璃化转变温度(T_g)时,IIR大分子链段开始运动使橡胶基体的储能模量降低,从而导致TPV的储能模量降低;在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 范围内,TPV的储能模量与IIR含量密切相关,即TPV的储能模量随着橡塑比增大而降低,这是因为在IIR含量较小时,TPV中以高刚度的PP硬相为主,随着IIR含量的增大,IIR软相在TPV中逐渐占主导地位;在 $-60\sim -30^\circ\text{C}$ 范围内,简单共混胶的储能模量比相同橡塑比TPV低,这主要是由于未交联的IIR相刚度较小,而TPV中加入酚醛树脂硫化剂,IIR大分子链相互交联,储能模量增大。

IIR与PP的相容性可以通过损耗因子($\tan\delta$)进行表征。DMA曲线中两种聚合物的损耗峰越接近,即 T_g 相近,则表示两种聚合物相的相容性越

好。不同橡塑比TPV的 $\tan\delta$ -温度曲线如图4所示。



注同图3。

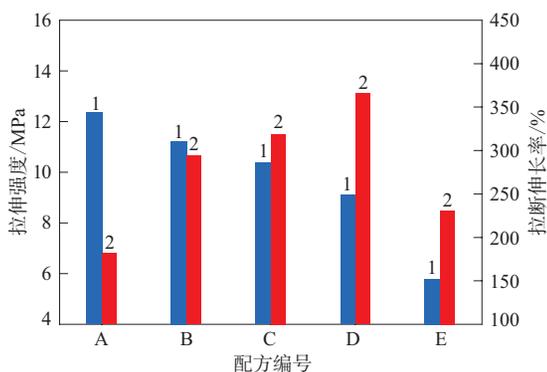
图4 不同橡塑比TPV的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图4可以看出:在 $-60\sim 20^\circ\text{C}$ 范围内,TPV呈现两个损耗峰,第1个损耗峰出现在 -50°C 左右,对应IIR相的 T_g ;由于PP无定形区域链段运动,第2个损耗峰出现在 10°C 处,即对应PP相的 T_g ;随着橡塑比的增大,IIR相的 T_g 向高温方向移动,PP相的损耗峰减弱,表明两者的相容性增强;与TPV相比,简单共混胶的两个损耗峰明显且距离较大,表明IIR相与PP相分离明显。

2.3 物理性能

不同橡塑比TPV的拉伸性能如图5所示。

从图5可以看出:随着橡塑比增大,TPV的拉



1—拉伸强度;2—拉伸伸长率。

图5 不同橡塑比TPV的拉伸性能

伸强度减小,这是因为TPV的 X_c 和储能模量减小;由于IIR分子链具有较高的柔韧性,高IIR含量的TPV拉断伸长率明显增大;与相同橡塑比TPV相比,简单共混胶的拉伸强度和拉断伸长率较小,这主要因为未硫化的IIR储能模量较低。

不同橡塑比TPV的硬度和 Q 如图6所示。

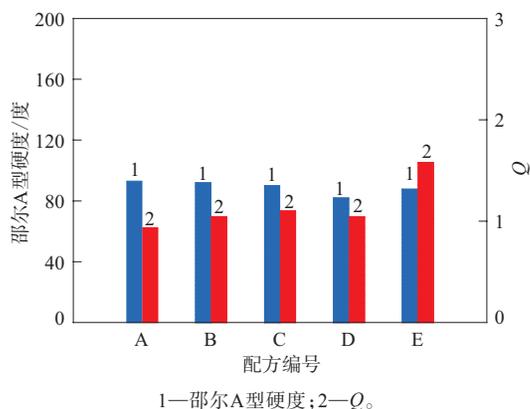


图6 不同橡塑比TPV的硬度和 Q

从图6可以看出:随着橡塑比的增大,TPV的硬度略减小, Q 呈增大趋势,这主要是因为PP占比较小时,TPV的结晶度和储能模量较小,因此硬度减小,而室温下环己烷溶液不足以破坏PP的晶相结构,只能使IIR相溶胀,因此 Q 逐渐增大;与相同橡塑比TPV相比,简单共混胶的硬度略小, Q 较大,这主要是因为未硫化的IIR模量较低,且更容易溶胀。

3 结论

(1) 与简单共混胶和PP相比,TPV的 T_c 和 T_m 较低,随着橡塑比的增大,TPV的 T_c 降低, X_c 减小, t_c 延长。

(2) 随着橡塑比的增大,TPV的储能模量总体降低,且TPV中IIR相的 T_g 向高温方向移动,PP相的

损耗峰减弱,两相相容性增强;在 $-60\sim-30\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,与相同橡塑比TPV相比,简单共混胶的储能模量较低,IIR和PP两相相分离明显。

(3) 与简单共混胶相比,TPV的硬度、拉伸强度和拉断伸长率整体较大, Q 较小;随着橡塑比的增大,TPV的硬度和拉伸强度减小, Q 和拉断伸长率呈增大趋势。

参考文献:

- [1] Naskar K. Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM Blends by Dynamic Vulcanization[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2007, 80(3): 504-519.
- [2] Prut E, Kuznetsova O, Karger-Kocsis J, et al. Rheological Properties of Ground Rubber Tire Filled Isotactic Polypropylenes of Different Molecular Weight Characteristics[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(24): 1758-1771.
- [3] Ning N, Li X, Tian H, et al. Unique Microstructure of an Oil Resistant Nitrile Butadiene Rubber/Polypropylene Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer[J]. Rsc Advances, 2017, 7(9): 5451-5458.
- [4] 徐萌萌, 宗成中. EPDM/TPX动态硫化共混型热塑性弹性体(TPV)的制备及性能[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(12): 46-49.
- [5] 刘娜, 李超芹. 动态硫化尼龙12/丙烯酸酯橡胶热塑性硫化胶等温结晶动力学研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 19-21.
- [6] Paran S M R, Naderi G, Ghoreishy M H R, et al. Enhancement of Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Compatibilized Graphene Reinforced Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Vulcanizates Based on Polyethylene and Reclaimed Rubber[J]. Composites Science and Technology, 2018, 161(6): 57-65.
- [7] Tian M, Li T, Zhang L, et al. Interfacial Crystallization and Its Mechanism in In-situ Dynamically Vulcanized IPP/POE Blends[J]. Polymer, 2014, 55(13): 3068-3074.
- [8] Subhan S, Philippe C, Boiteux Gisèle, et al. Thermoplastic Vulcanizates Based on Poly(Vinylidene Fluoride)/Epoxidized Natural Rubber Blends: Effects of Phenolic Resin Dosage and Blend Ratio[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 219(11): 222-232.

收稿日期: 2019-06-16

Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of IIR/PP TPV

TANG Qi, CAO Lan, ZONG Chengzhong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Butyl rubber (IIR) /polypropylene (PP) thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization, the effects of rubber-plastic ratio on the crystallinity, dynamic mechanical properties

and physical properties of TPV were investigated, and its properties were compared with those of IIR/PP blends. The results showed that, the crystallization temperature and melting point of TPV were lower than those of simple blends and PP, respectively. With the increase of rubber-plastic ratio, the crystallization temperature and crystallinity of TPV were lowered, crystallization time was prolonged, the storage modulus of TPV decreased, the glass transition temperature of the IIR phase in TPV moved toward a high temperature direction, the loss peak of the PP phase was weakened, and the compatibility of the two phases was enhanced. Compared with the TPV with same rubber-plastic ratio, in the temperature range of -60 to -30 °C, the storage modulus of the simple blends was lower, and the phase separation between IIR phase and PP phase was obvious. Compared with the simple blends, the hardness, tensile strength and elongation at break of TPV were larger, and swelling ratio was smaller. With the increase of rubber-plastic ratio, the hardness and tensile strength of TPV decreased, and the swelling ratio and elongation at break increased.

Key words: IIR; PP; dynamic vulcanization; thermoplastic vulcanizate; crystallization; dynamic mechanical property

万吨级促进剂微化工技术国际领先

2019年10月23日,“万吨级橡胶促进剂MBT, MBTS微化工连续流生产技术开发”项目在北京通过了中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。应用该技术建成了国际上首套 $2.2 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 2-巯基苯并噻唑(促进剂MBT)和 $1.2 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 2,2'-二硫代二苯并噻唑(促进剂MBTS)微化工连续流生产装置,引领了橡胶助剂产业转型升级和可持续发展。

该成果由蔚林新材料科技股份有限公司与清华大学共同完成。他们针对橡胶促进剂MBT和MBTS的关键生产环节,基于微混合、微萃取和微反应原理创制了微化工连续流工艺和生产装置。所生产的产品指标优于国家标准,用户使用效果良好,具有显著的经济和社会效益。

以中国石油和化学工业联合会原会长李勇武为鉴定委员会组长,中国化工学会橡塑绿色制造专业委员会副主任委员、中国橡胶协会橡胶助剂专业委员会名誉理事长许春华为副组长的鉴定委员会认定,该技术创新性强,总体技术达到国际领先水平。建议进一步扩大该项技术成果的推广应用。

该技术的主要创新表现在以下方面。

促进剂MBT方面,一是建成了国际上首套基于微混合强化的连续流生产促进剂MBT万吨级工业化装置,提出了多段精确控温反应的新工艺,产

能达 $2.2 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。与传统间歇反应相比,反应时间从8 h缩短至3.5 h,设备体积减小67%,建设成本降低50%以上,促进剂MBT综合收率从90%提高至95%,能耗降低60%。二是开发了国际上首套促进剂MBT微分散萃取连续精制装置与工艺,通过甲苯萃取分离促进剂MBT碱溶物中副产物苯并噻唑,解决了体系的乳化问题,苯并噻唑萃取率大于99%,设备体积减小到传统设备的10%。

促进剂MBTS方面,开发了国际上首套万吨级促进剂MBTS微反应连续合成装置与技术,提出了过氧化氢混酸多段氧化工艺,建成了 $1.2 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 工业示范装置,促进剂MBTS收率大于98%。与原工艺相比,装置体积缩小至1/25,废水排放量降低67%,废水化学需氧量(COD)值降低60%。

据了解,橡胶助剂“三废”问题没有很好的解决方法,且生产采用间歇反应,产品收率及质量仍有很大提升空间。为解决这一行业共性问题,蔚林新材料科技股份有限公司与清华大学联合,通过研究微时空尺度下的“三传一反”的特征与规律,用将产能和生产效率相结合的微化工连续流生产来改造传统产品的生产,一举实现了换道超车。

促进剂MBT微反应管道连续法工艺技术也已列入了2017年工信部发布的《产业关键共性技术发展指南》。

(摘自《中国化工报》,2019-10-24)