

共混过程中 EPDM/PP 共混热塑弹性体的结构、 形态和性能的变化*

黄葆同 殷敬华 纪锋** 周恩乐 莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

刘晋强 李茂欣

(沈阳电缆厂研究所, 沈阳)

摘 要

用 SEM, TEM, DSC, WAXD 和有效网链密度 (ν_e) 测定, 研究了共混时间长短和返炼对 EPDM/PP 共混物结构和性能的影响。两相分散随共混时间和返炼而更趋均匀。随共混时间, PP 结晶度 (χ_c) 先行降低然后升高, 抗张强度正相反, ν_e 则降低。 χ_c 和 ν_e 返炼后总是较一次共混降低。影响强度的因素主要是两相分散均匀和两相界面的相互渗透。

关键词 动态交联乙丙橡胶/聚丙烯热塑弹性体, 聚丙烯共混物加工与性能

前报道了橡胶经动态交联^[1]的乙丙橡胶/聚丙烯 (EPDM/PP) 共混热塑弹性体的性能^[2], 形态结构特征^[3]和 PP 非晶部分与 EPDM 的界面相互渗透^[4]。本文介绍加工工艺 (共混时间长短和共混次数) 对该共混体系形态、结构和性能的影响。

实 验 部 分

1. 原料和试样

EPDM 和 PP 来源及表征见前报^[4]。在开放式炼胶机上先将 PP 熔融 ($180 \pm 10^\circ\text{C}$), 然后加入 EPDM (开始计算共混时间), 混合均匀后加交联剂, 得到共混一次的试样。相同温度下返炼一次称为共混两次的试样。

2. 测试方法

扫描电镜 (SEM) 试样用化学腐蚀法处理^[5]; 透射电镜 (TEM) 试验同前^[3]。X-射线衍射 (WAXD) 试样在样品槽模压 ($190 \pm 10^\circ\text{C}$, 100 公斤/厘米², 15 分钟), 在油压机中冷至室温, 所有试样同时一次压制。DSC (Perkin-Elmer 2C) 加热、冷却速度 $10^\circ/\text{分}$, 扣去共混物中橡胶份数计算其中 PP 的结晶度。交联 EPDM 相有效网链密度 (ν_e) 用平衡溶胀法^[6]测定, 溶剂为环乙烷, 测定温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

* 曾在全国高分子加工和结构相互关系学术论文报告会上报告 (金山), 1984 年 10 月; 本刊于 1987 年 5 月 7 日收到; ** 黑龙江大学毕业论学生。

结果和讨论

1. 共混时间和返炼对体系形态的影响

图 1 为共混时间分别为 10, 13 和 16 分的 EPDM/PP(50/50)SEM 图。图中白色骨架为 PP, 腐蚀掉的 EPDM 留下黑色孔洞。随共混时间的增加, 两相分布趋于均匀, 粒子尺寸减小; 共混时间达 13 或 16 分钟时, 两相尺寸均在 $10\mu\text{m}$ 以下, 达到较为均匀的混合。

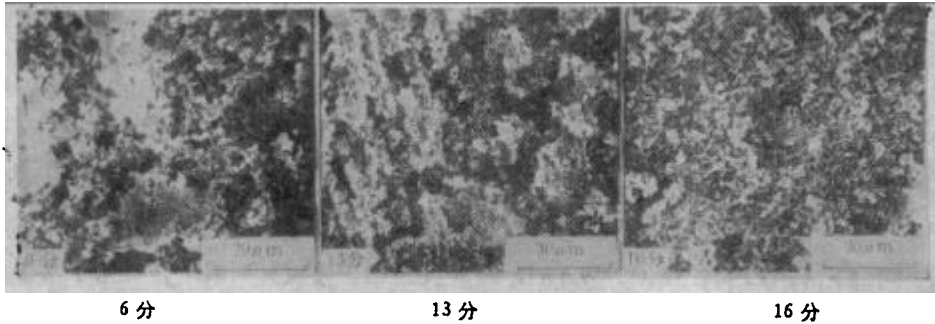


图 1 共混时间对 EPDM/PP 共混体系形态的影响 ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 腐蚀后, SEM)

图 2 为分别共混一次及返炼后 EPDM/PP(55/45) 试样的 TEM 照片。后者的两相分布较为均匀, 可看到两相间相互渗透, 界面模糊。

2. 共混时间和次数对体系结构的影响

如表 1 所示, 共混物中 PP 的结晶度都低于原料 PP_2 的 60.5%。据认为这是由于 EPDM 与 PP 的非晶部分相互作用的结果。前曾报道^[4], EPDM/PP 中的 PP 熔点下降, 结晶含量下降, 认为有 EPDM 和 PP 中非晶部分的相互渗透。Stein 等也曾指出^[6], 非晶高聚物与半晶性高聚物的非晶部分发生相互渗透时, 结晶相的熔点下降, 长周期增大, 结晶含量也下降。PP 结晶随共混时间而首先降低, 13 分钟后转而上升(表 1), 将在涉及图 3 中与强度对比时一并解释。

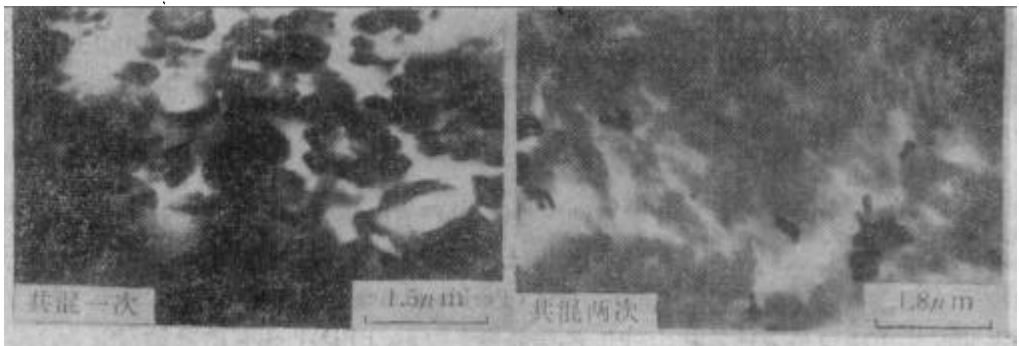


图 2 共混次数对 EPDM/PP 共混体系形态的影响 (OsO_4 染色后, TEM)

共混二次指与第一次共混同样条件下再返炼一次

至于橡胶相有效网链密度随共混时间而下降(表 1), 可能部分是由于网络结构破坏,

表 1 EPDM/PP 体系结晶含量和有效网链密度随共混时间的变化

共混时间(分)	7	10	13	16	19
PP 的结晶含量 (% , DSC 法) ¹⁾	25.2	22.8	19.7	20.8	23.0
有效网链密度 $\times 10^4$ (摩尔/厘米 ³)	4.96	4.09	3.76	3.67	3.34

1) 原料 PP 结晶度为 60.5%

表 2 返炼对 EPDM/PP 体系结晶含量和网链密度的影响

EPDM/PP (重量比)	PP 的结晶含量 (% , DSC 法)		有效网链密度 $\times 10^4$ (摩尔/厘米 ³)	
	共混一次	共混两次	共混一次	共混两次
55/45	24.7	23.5	4.44	3.59
60/40	23.2	22.4	4.21	3.42
65/35	20.2	18.8	4.07	3.38
70/30	17.2	16.4	3.78	2.90

即各式硫键断键所致。

四个不同 EPDM/PP 比样品返炼后 PP 结晶含量和有效网链密度均低于一次共混(表 2), 可见再次混炼有利于增加非晶界面处的相互渗透, 但同时也加重了网络的断链, 其中包括聚烯烃作为物理交联的贡献^[7]。

EPDM/PP(50/50) 样品 WAXD 图各衍射峰强度随共混时间的变化(图略) 定性地反映了表 1 中结晶度的变化, 以 13 分钟时为最弱。共混物 WAXD 图 PP 的 (110) 面衍射峰强度均低于 (040) 面。与 PP 本身该两峰相对强度恰相反这一现象, 含 PP 晶性的乙丙共聚物及其与 PP 的共混物均有此表现, 而以按嵌段方式聚合的产物为尤甚^[8], 据认为是由于结晶形成时沿不同轴向受到不同的应力所致。在本文共混条件下也极有可能在自由

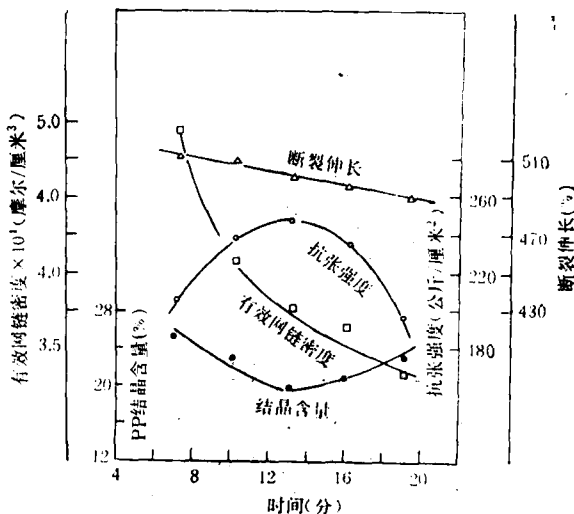


图 3 共混时间对体系结构和性能的影响

基交联剂作用下在 PP 链上产生了 EPDM 接枝。

共混物 WAXD 图上在 $2\theta = 19.4^\circ$ 处所出现应为 γ -型 PP 特征衍射峰^[9]的肩, 前曾报告存在于丙烯与乙烯^[8,10]或丁烯^[10]的共聚物中, 显然本工作共混中无规 EPDM 部分地干预了 PP 晶型的形成。

3. 共混时间和次数引起的形态结构变化对体系性能的影响

共混时间对 EPDM/PP(50/50) 共混体系结构及性能的影响见图 3。抗张强度和结晶含量呈反比关系。共混体系的强度与两相间的相互作用关系极大; 共混 13 分钟前抗张强度的逐步上升与体系结晶度的逐渐下降, 可能正反映 EPDM 和 PP 非晶部分相互作用的增强, 引起 PP 结晶的减少。这也反映在图 1 中随共混过程而 PP 粒子尺寸减小, 两相分布趋于均匀。至于共混 13 分钟后抗张强度的下降, 可能是持续高温下交联网络的断链所致, 也还可能有 PP 的断链, 这时形态上已不再发生变化(图 1)。至于极小值后 PP 结晶度的上升可认为是 EPDM 首先与 PP 不规整部分作用, 余下的 PP 的立体规整度高了, 后面 PP 的结晶度也就高了^[11]。

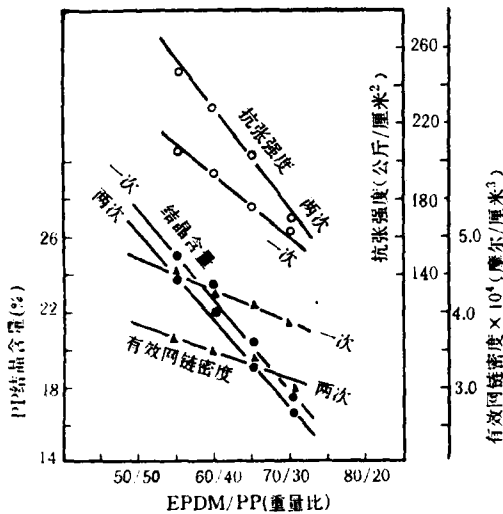


图 4 不同组成下共混次数对体系结构和性能的影响

虽然不同 EPDM/PP 组成下各试样共混两次后结晶含量和有效网链密度都比共混一次的试样低, 抗张强度却较高(图 4)。显然和上面增加共混时间的因果一样, 返炼使两相相互作用进一步加强, PP 结晶部分更少, 两相的分布更均匀(图 2)。界面的相互渗透是影响强度的主要因素。

参 考 文 献

- [1] Coran, A. Y., Patel, R., *Rubber Chem. Technol.*, 1980, 53, 141.
- [2] 殷敬华, 黄葆同, 刘晋强, 李茂欣, 特种橡胶制品, 1983, 4(6), 5.
- [3] 殷敬华, 周恩乐, 金桂萍, 纪锋, 黄葆同, 中国科学, B 辑, 1986, 359; *Scientia Sinica, Series B*, 1986, 29, 1233.
- [4] 殷敬华, 莫志琛, 纪锋, 黄葆同, 《高分子学报》, 1987(4), 276.

- [5] Holly, E. D., *Rubber Chem. Technol.*, 1966, 39, 1455.
- [6] Russell, T. P., Warner, F. P., Stein, R. S., IUPAC 26th International Symposium on Macromolecules, Luderwald, J., Weiss, R., Eds., Vol. 2, Mainz, Sept. 1979.
- [7] 秦川, 殷敬华, 黄葆同, Symposium on Polymer Blends, *Am. Chem. Soc. Annual Meeting*, New Orleans, Aug. 31-Sept. 5, 1987.
- [8] 莫志深, 王立筱, 张宏放, 韩平, 黄葆同, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, in press.
- [9] Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 487.
- [10] Guidetti, G. P., Busi, P., Giulianelli, I., *Eur. Polym. J.*, 1983, 9, 757.
- [11] Martuscelli, E., Silvestre, C., and Abate, G., *Polymer*, 1982, 23, 229.

CHANGE IN MORPHOLOGY, STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPDM/PP THERMOPLASTIC ELASTOMERS DURING BLENDING PROCESSES

HUANG Baotong (Pao-tung Huang), YIN Jinghua, JI Feng,
ZHOU Enle and MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

LIU Jingqiang and LI Maoxing

(Research Institute of Shenyang Cable Works, Shenyang)

ABSTRACT

The effect of the length of blending time and the effect of a second blending of dynamically vulcanizing EPDM/PP on its morphology, PP crystallinity (χ_c), effective network chain density (ν_e) and tensile properties were studied by SEM, TEM, DSC and WAXD. EM observations indicated that the dispersed EPDM diminished in size with length of blending time and the second blending. χ_c of PP decreased with blending time but increased after 13 minutes, whereas tensile strength of the blends was observed to behave in the opposite direction. ν_e continued to decrease in the blending. χ_c and ν_e became lower but tensile strength higher after the second blending at various blend ratios. Tensile strength was linked to the fine dispersion of EPDM particles in PP and the interfacial interaction of EPDM with the amorphous part of the semicrystalline PP.

Key words Dynamically vulcanized EPDM/PP TPE, Blend processing and properties, Blend morphology