

乙丙橡胶/聚丙烯共混体系的 界面相互渗透*

殷敬华 莫志深 纪锋** 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

刘晋强 李茂欣

(沈阳电缆厂研究所)

摘 要

本文用x射线衍射仪、差热分析仪、动态力学扭摆仪和测定有效网链密度等方法,研究了乙丙橡胶/聚丙烯(EPDM/PP)共混体系中PP的非晶部分和EPDM的相互渗透。EPDM和PP不具有互溶性,但PP的非晶部分和EPDM两相界面处有较强的相互渗透,即部分互容性。有效链密度和性能间关系的数值表明,共混体系不一定存在硫化胶那样的对应关系。

关键词 乙丙橡胶/聚丙烯共混物、共混物的相容性、界面相互作用

交联三元乙丙橡胶和等规聚丙烯组成的共混型热塑弹性体是一种有重要价值的新材料^[1,2]。关于该材料的形态特征,我们曾用扫描电镜和透射电镜进行研究^[3]。本文用x射线衍射、差热分析和测定动态力学等方法对该体系的互容性和两相界面处的相互作用进行了研究,并测定了橡胶交联的EPDM/PP体系的有效网链密度,以揭示多相体系的物理机械性能和有效网链密度的关系。

实 验 部 分

1. 原料

EPDM为三井EPT-4045;第三单体是乙叉降冰片烯, $[C=C] = 0.90\text{mmol/g}$ 。胶, $C_3 = 35.0\text{mol}\%$, $[\eta] = 1.45\text{dl/g}$ (十氢萘, 135°C)。PP为北京向阳化工厂产品,牌号为1300,全同立构含量95%,结晶度60.5% $MI = 3.34\text{g}/10\text{min}(230^\circ\text{C})$ 。

2. 样品

样品用开放式炼胶机制备,共混温度为 $180 \pm 10^\circ\text{C}$ 。先将PP在辊筒上熔融,然后加入EPDM,混合均匀后加入各种添加剂。待试样在辊筒上形成均匀、光滑的平整薄片

* 1985年4月3日收到。

** 为黑龙江大学一九八三年毕业生。

后卸片,共混时间为 13min.

3. X 射线衍射试验试样及仪器

试样用 $20 \times 15 \times 1.5\text{mm}$ 的样品槽模压得到. 模压温度为 190°C , 所有试样一次同时压制. 试样槽从油压机取出加压冷却至室温. x 射线衍射仪为日本理学 2028 型, 铜靶辐射源, Ni 滤光片. 晶胞参数和晶面间距根据样品的谱图计算得到^[4].

4. DSC 试样和实验仪器

试样与 x 射线衍射试样相同, 重约 20mg. 仪器为 Perkin-Elmer DSC-2C, 升温 and 降温速率均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

5. 动态力学试验试样及仪器

试样用油压机模压制得, 厚约 0.1mm, 宽约 2mm. 仪器为自制扭摆动态力学仪^[5], 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

6. 体系有效网键密度的测定

测定的方法为平衡溶胀法^[6,7], 溶剂为环己烷, 测试温度为 25°C .

结果与讨论

非晶性高聚物之间的相容性, 通常根据其溶解度参数 (δ) 或临界表面张力 (γ_c) 是否相近, 相互作用参数 (χ_{AB}) 是否接近或小于零来判断^[8]. 但对于非晶和晶性高聚物或两个晶性高聚物所组成的共混体系, 除少数高聚物对外^[9], 一般不具有互容性.

对于 EPDM/PP 共混体系, EPDM 为非晶高聚物, PP 为半晶性高聚物, 似应可

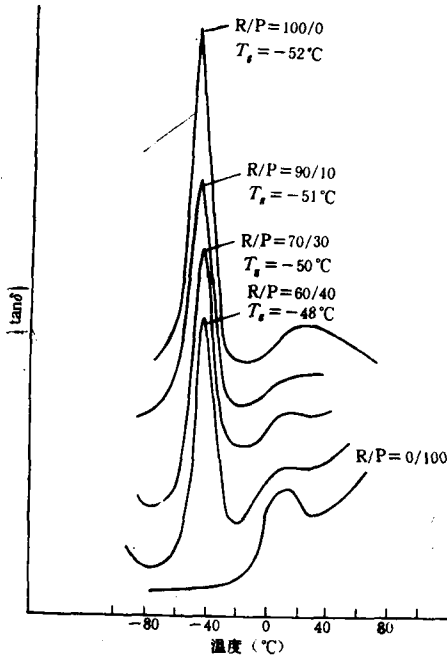


图1 不同 EPDM/PP 组成共混体系的动态力学阻尼图

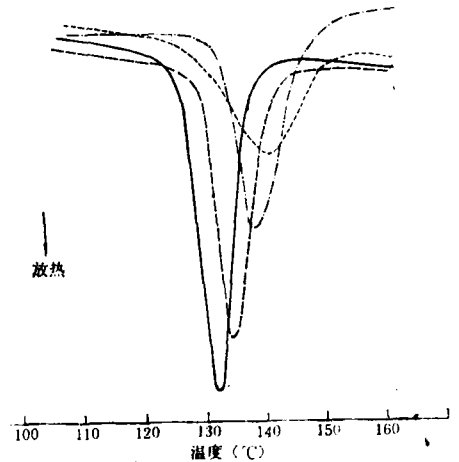


图2 EPDM/PP 共混体系中 PP 的结晶峰和 T_c

| EPDM/PP | $T_c(^{\circ}\text{C})$ | $W_{1/2}(\text{cm})$ |
|-----------------|-------------------------|----------------------|
| — 55/45 | 121 | 1.2 |
| - - - 60/40 | 124 | 1.3 |
| - · - · - 65/35 | 129 | 1.5 |
| - - - - - 70/30 | 131 | 2.5 |

用 δ 、 χ_{AB} 或 γ_c 来判别 PP 的非晶部分和 EPDM 是否具有相容性。 δ 值往往随测定方法、所用溶剂和实验者不同而异。 本文用 Krause^[10]的方法计算得到 EPDM 和 PP 的 δ 值分别为 8.04 和 7.86(cal/cm³)^{1/2}(文献值为 9.2^[11]和 9.4^[12](cal/cm³)^{1/2}), χ_{AB} 为 0.0054, γ_c 文献值皆为 2.8×10^3 (N/m)^[13]。 这些数据表明: PP 的非晶部分和 EPDM 在界面处应有相互渗透作用存在。

图 1 是不同比例 EPDM/PP 的动态力学阻尼图。 随 PP 含量增加, EPDM 的 T_g 峰向高温方向迁移 1—4℃, 且峰形加宽。 PP 的 T_g 峰与 EPDM 的常温高阻尼峰重叠, 观察不到迁移与否。 EPDM 的 T_g 峰产生迁移的实验现象说明, 虽然 EPDM 和 PP 聚集态超分子结构差异较大, 但 PP 的非晶部分和 EPDM 的界面处有分子链段的相互渗透, 具有部分互容性。

图 2 是用 DSC 测定的 EPDM/PP 共混体系中 PP 的结晶放热峰。 EPDM 含量由 55 增至 70 份, 结晶峰向高温方向迁移 10℃, 同时峰形加宽(用半高宽 $W_{1/2}$ 表示)。 PP 结晶时, 由于过冷而致其结晶温度 (T_c) 远低于其熔融温度 (T_m , 见图 3)。 加入 EPDM 后其过冷现象减小。 Karger-Kocsis 等^[14] 研究 PP/EPDM 共混体系结构时观察到类似现象。 EPDM 的加入导致微小 α -晶型球晶的生成, 即 EPDM 起成核剂作用, 使过冷程度减小。 EPDM 能分散在 PP 相中起成核剂的作用, 反映了在 PP 的非晶部分和 EPDM 的界面处有较强的相互渗透存在。

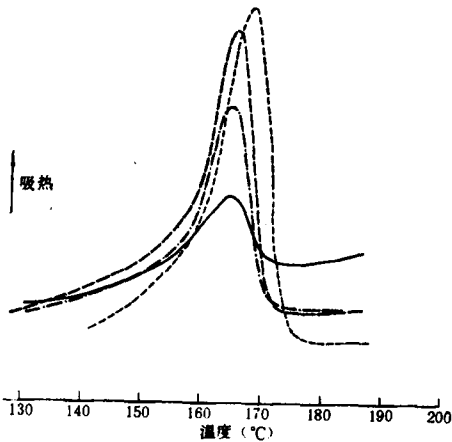


图 3 纯 PP 和共混体系中 PP 的熔融峰和 T_m

| EPDM/PP | T_m (°C) | $W_{1/2}$ (cm) |
|---------|------------|----------------|
| 80/20 | 163 | 2.2 |
| 60/40 | 164 | 1.9 |
| 40/60 | 165 | 1.7 |
| 0/100 | 167 | 1.7 |

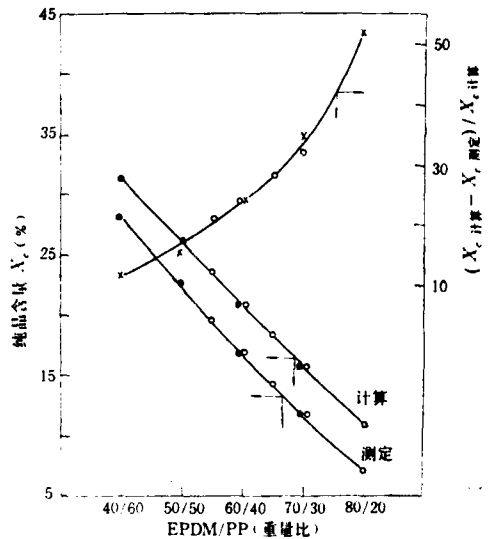


图 4 共混体系结晶含量随组成的变化

●、○ 分别为非交联体系和交联体系结晶含量
 ×、○ 分别为非交联体系和交联体系的结晶含量偏差

用 DSC 测定 PP 和共混体系中 PP 的熔融温度曲线表明(图 3), 共混体系中 PP 的熔融温度 (T_m) 均略低于 PP 的熔融温度, 橡胶组分越大, 其差越大, 峰形加宽也越大。

图 4 是共混体系结晶含量 (X_c) 与共混组成的关系。 X_c 值是用 DSC 测定的。 X_c

的计算值根据 DSC 测定的纯 PP 结晶度及 PP 在共混物中的分数计算。二者的偏差 $[(X_{c\text{计算}} - x_{c\text{测定}})/X_{c\text{计算}}]$ 随橡胶组分的增加而增大。显然 PP 的结晶受到 EPDM 的抑制, 即 PP 分子链的集结和排列受到了 EPDM 分子链的阻碍, 致使结晶缺陷增加, 结晶含量降低, T_m 值下降。

表 1 是用广角 x 射线衍射测定的纯 PP 和共混体系中 PP 晶体结构的晶胞参数 (a 、 b 、 c) 和晶面间距 (d_{110} 、 d_{040})。显然共混体系中 PP 的晶体结构未变, 仍为 α -i-PP, EPDM 未进入 PP 晶格中。

表 1 EPDM/PP 共混体系中 PP 和纯 PP 的晶胞参数和晶面间距

| EPDM/ PP | EPDM 未交联样品 | | | | | | EPDM 交联样品 | | | | PP (α -晶型) | |
|------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|
| | 40/60 | 50/50 | 60/40 | 70/30 | 80/20 | 90/10 | 55/45 | 60/40 | 65/35 | 70/30 | | |
| 晶胞 参数 (\AA) | a | 6.84 | 6.77 | 6.79 | 6.92 | 6.85 | 无 特 征 峰 | 6.76 | 6.72 | 6.72 | 6.72 | 6.93 |
| | b | 21.29 | 21.08 | 21.00 | 21.45 | 21.36 | | 21.13 | 20.94 | 21.06 | 21.45 | 21.65 |
| | c | 6.54 | 6.49 | 6.52 | 6.48 | 6.41 | | 6.55 | 6.51 | 6.55 | 6.49 | 6.57 |
| 晶面 间距 (\AA) | d_{110} | 6.44 | 6.37 | 6.38 | 6.51 | 6.45 | | 6.35 | 6.33 | 6.32 | 6.33 | 6.52 |
| | d_{040} | 5.32 | 5.27 | 5.25 | 5.37 | 5.34 | 5.28 | 5.23 | 5.26 | 5.26 | 5.41 | |

以上扭摆、DSC、X 射线衍射试验结果可见 EPDM/PP 共混体系中 EPDM 的 T_g 向高温方向迁移, PP 的 T_m 下降, T_c 上升, 结晶含量下降, 都反映 EPDM 和 PP 的非晶部分在界面处存在相互渗透, 具有部分互容的性质。

由不同交联剂用量引起的有效网链密度的差异及样品的力学性能见图 5, 各样品的组成及制备条件相同。共混体系的抗张强度随有效网链密度的升高而增加, 断裂伸长减小, 反映了同一般硫化胶相同的规律。

由于不同填料用量引起的有效网链密度差异及样品的力学性能见图 6。填料为耐磨碳黑, 各样品的 EPDM/PP 相同, 交联剂用量及制备条件相同。共混体系的抗张强度和

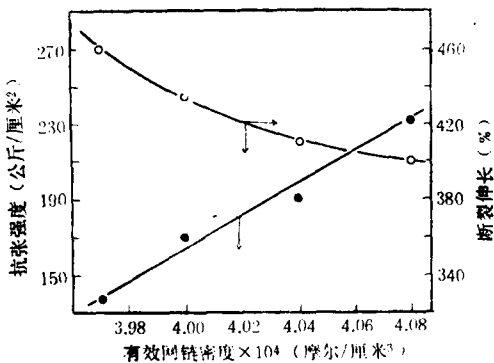


图 5 不同交联剂用量下有效网链密度和共混体系力学性能的关系

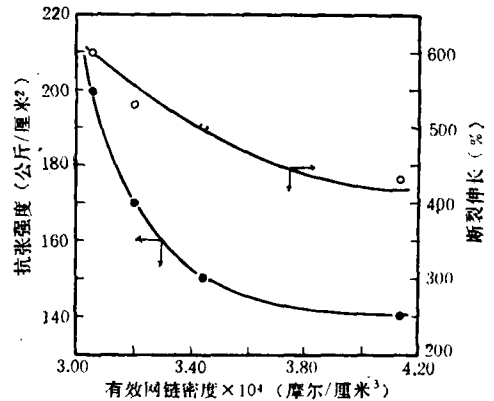


图 6 不同碳黑用量下有效网链密度和共混体系力学性能的关系

断裂伸长皆随有效网链密度的升高而降低,碳黑在 EPDM/PP 共混体系中不起补强作用。

以上实验现象说明,对于 EPDM/PP 二元共混体系,不一定存在纯胶硫化胶和碳黑硫化胶那样的有效网链密度与力学性能间的对应关系。

参 考 文 献

- [1] O'Connor, G. E. and Fath, M. A., *Rubber World*, 1981, 185(2), 25.
- [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] 莫志深, 合成纤维, 1981, 3, 52.
- [5] 范世林、冯之榴、田禾, 高分子通讯, 1965, 7, 336.
- [6] Coran, A. Y. and Patel, R., *Rubber Chem. Technol.*, 1980, 53, 141.
- [7] Holly, E. D., *Rubber Chem. Technol.*, 1966, 39, 1451.
- [8] Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, p. 164—166.
- [9] MacKnight, W. J., Karasz, F. E. and Fried, J. R., in "Polymer Blends", vol. 1, Paul, D. R. and Newman, S. eds., Academic Press, New York, 1978, p. 190.
- [10] Krause, S., *J. Macromol. Sci.,-Rev. Macromol. Chem.*, 1972, 7, 251.
- [11] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook", Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1975, p. IV-356.
- [12] Voeks J. F., *J. Polym. Sci., A2*, 1964, 5319.
- [13] Coran, A. Y. and Patel, R., *Rubber Chem. Technol.*, 1981 54, 91.
- [14] Karger-Kocsis, J., Kallo, A., Szafner, A., Boder, G. and Senyei, Zs., *Polymer*, 1979, 20, 37.

INTERFACIAL PENETRATION OF AMORPHOUS PHASES IN EPDM/PP BLENDS

YIN Jinghua, MO Zhishen, JI Feng, HUANG Baotong (Pao-Tung Huang)

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

LIU Jinqiang and LI Maoxin

(Research Institute, Shengyang Cable Works)

ABSTRACT

Studies were carried out on interfacial penetration of EPDM and amorphous portion of PP in EPDM/PP blends. Observations made with torsion pendulum, differential scanning calorimetry and wide-angle x-ray diffraction indicated that, though no compatibility between EPDM and PP, there existed interfacial penetration and thus partial interfacial compatibility between two amorphous phases. X-ray diffraction studies revealed that unit cell dimensions of PP did not change in the presence of EPDM. The influence of effective network chain density on mechanical properties of usual rubber vulcanizates did not apply in the case of vulcanized EPDM/PP blends.

Key words EPDM/PP blends, Blend compatibility, interfacial interaction