

三元乙丙橡胶与无规聚丙烯 高密度聚乙烯并用

黄宝琛 黄燕* 孙燕忠*

摘 要

本文从改善性能和降低成本入手,通过变换不同并用比,对三元乙丙橡胶与无规聚丙烯及高密度聚乙烯二元和三元并用体系的物理机械性能和加工性能进行了分析比较,发现三元并用时可在一定范围内克服二元并用体系的缺点,获得较好的综合性能。本文还就共混物的结构形态及技术经济指标等进行了讨论。

无规聚丙烯(APP)是聚丙烯树脂工业合成中的副产物,为一种常温时表现出粘弹性的低分子量无定形结构聚合物。作为副产物的综合利用,国内外均有报导^[1,2],但目前国内利用还很不充分。少量APP与橡胶并用,可以改善加工性能,降低胶料成本^[3-5],但是一般不宜超过15—20份,否则会引起强度的大大削弱和粘辊等加工上的困难。三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的橡胶弹性,同时又具有饱和聚烯烃的耐热、耐老化等独特性能,但胶料的自粘性互粘性较差,加工较为困难。我们考虑可以添加APP来改善其加工性能,而加APP后引起的强度降低、胶料发粘发软等,则可以通过与结晶性聚烯烃塑料并用来解决,因为结晶性聚烯烃可对EPDM补强,而EPDM用塑料补强后发硬、易脱辊等缺点又可为APP克服。关于这方面的工作,目前还未见报导。我们分别考察了EPDM与APP,EPDM与高密度聚乙烯(HDPE)二元并用以及EPDM与APP、HDPE三元并用体系的加工行为、共混物的结构与性能,发现三元并用体系具有良好的综合性能和较低的成本。

实 验 部 分

一、原材料

EPDM:兰州合成橡胶厂产。结合丙烯分子数为38.6%,第三单体为双环戊二烯,不饱和度为0.3~0.6摩尔双键/公斤胶,售价7500—8500元/吨。

APP:北京向阳化工厂聚丙烯装置副产品,分子量约2~3万,售价约400元/吨。

HDPE:吉林化学工业公司产。MFI=2,售价3100元/吨。

其余为常用橡胶助剂。

二、实验方法

* 本院84届毕业生。83届毕业生唐荣亮、余双玉也做过部分工作。

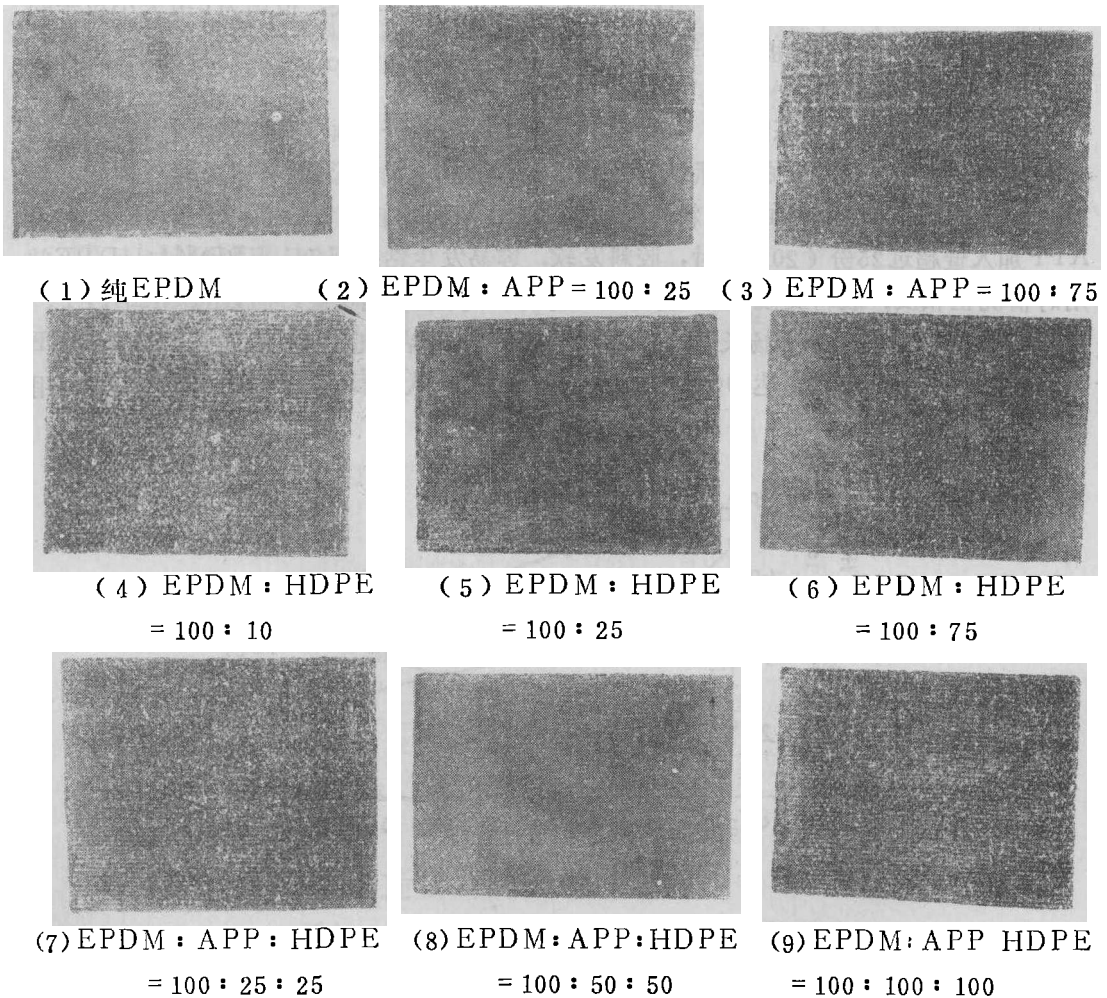
EPDM与APP及其它助剂共混在6吋开炼机常温进行,胶料与HDPE共混则在6吋电热高温开炼机上于140~150℃进行。胶料停放24小时以上在平板硫化机硫化试片,常规测定各项物理机械性能。相结构分析采用国产XS—BI型相差显微镜照相。

结果与讨论

一、共混体系的相容性及共混物结构

EPDM、APP、HDPE的化学结构非常类似,均为饱和碳氢链聚合物(除EPDM中有少量共聚双烯外),APP可看作是结合乙烯量为零的EPDM,而HDPE可看作是结合丙烯量为零的EPDM,根据相似相溶原则,它们应有好的相容性。从溶解度参数判断,

$\delta_{EPDM} = 8.0, \delta_{APP} = 8.1, \delta_{HDPE} = 8.2$ (卡/厘米³)^{1/2},相互很接近,也能推出同样结论。



比例尺 0 2 4 6 8 10 μ

图1. 不同配比共混物的相差显微相片

(无其它添加剂,未硫化试片,热压法制样,放大倍数为2500倍。)

从图1所示共混物的相差显微照片可以看出，EPDM与APP相容非常好，甚至在放大2500倍的照片中也看不出相的分离（照片1—3），可以认为是均相结构。这是因为EPDM与APP不仅 δ 值非常接近，而且均为无定形结构，APP的分子量又小，可以自由渗入到EPDM的大分子网络中。HDPE虽然也有与EPDM接近的 δ 值，但因其分子链高度规整，有很强的结晶趋势，尽管它们在高温熔融状态也能很好相容，但在降温过程中，因HDPE的结晶作用，即发生相分离，产生晶区（塑料相、硬相）和非晶区（橡胶相、软相）两相结构。从照片4—6可以看到，这样形成的相分布是非常均匀、致密的，相区大小都在1 μ 左右，而且边缘相互渗透，是一种比较理想的多相复合补强结构。EPDM与APP和HDPE三元共混物的相结构（照片7—9）显示了与EPDM—HDPE二元共混物相似的特征，相当于HDPE对EPDM—APP均相共混体系补强。同时可见，随着HDPE并用量的增加，塑料硬粒子（白色）增多增大，但均为 μ 级大小粒子的均匀分布，也是较为理想的补强结构。

二、共混工艺性

EPDM生胶不能素炼降解，自粘性互粘性差，因此开炼加工较困难，特别是高门尼值胶料。加入APP后，降低了它的门尼粘度（图2），同时又改善了其粘合性能，使加工变得容易，即便高门尼值胶料亦无妨，因此，可采用较便宜的高门尼值生胶。但APP加入量超过25份（20%）时，胶料发软，容易发生粘辊现象。EPDM与HDPE并用时情况正相反，胶料发硬，加入量超过25份时，即发生脱辊现象。而EPDM与APP、HDPE三元并用时，正好扬长避短，胶料软硬适中，不粘辊也不脱辊，在APP与HDPE的添加量均超过50份甚至达100份时仍能顺利加工，大大扩展了APP和HDPE的利用率，节约了生胶。

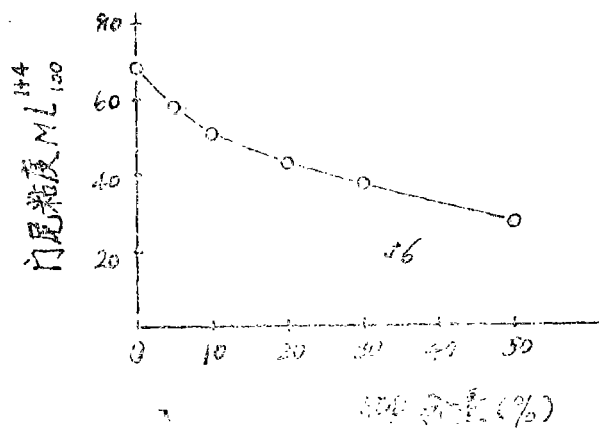


图2. 门尼粘度与APP含量的关系
(含50份HAF混炼胶，未经硫化前)

三、并用硫化胶的机械性能

以EPDM100份，添加高耐磨碳黑50份、氧化锌5份、硬脂酸1份、促TT1.5份、促M0.5份，促CZ1.0份和防4010 0.5份，与不同份量APP、HDPE并用，所得硫化胶的

机械性能测试结果如图3—10所示。

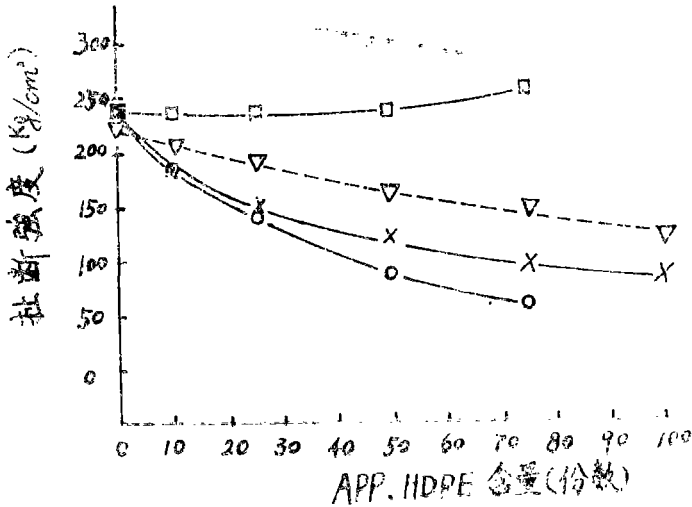


图3. APP、HDPE含量对扯断强度的影响

- APP含量
 - HDPE含量
 - ×——该份数APP再加同份数HDPE
 - ▽——×者经老化后之结果
- (以下图4—9符号均同图3)

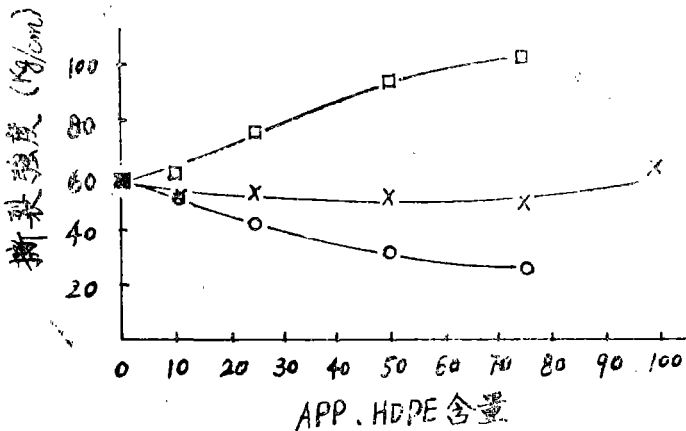


图4. APP、HDPE含量对撕裂强度的影响

从图3、图4看出，添加HDPE可对EPDM胶料补强，特别是对撕裂强度贡献较大。添加APP则情况相反，机械强度明显削弱。而三元并用体系的强度介乎两者之间，可以看作是HDPE对EPDM—APP二元体系补强了。值得指出的是，三元体系曲线是添加量增加一倍（两个相同份数的APP和HDPE）即含胶率进一步降低的情况下

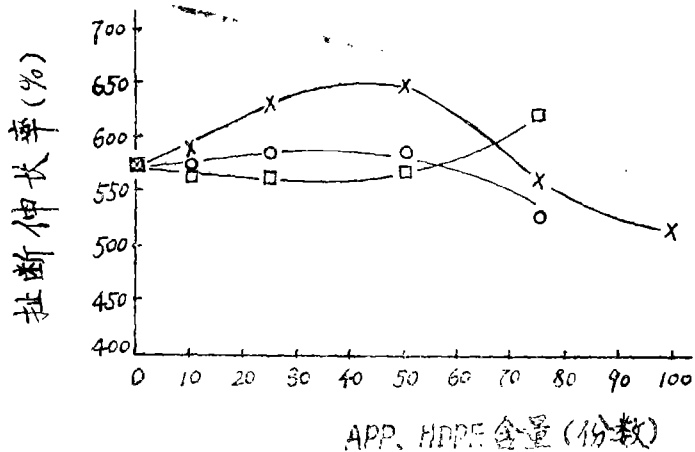


图5. APP、HDPE含量对伸长率的影响

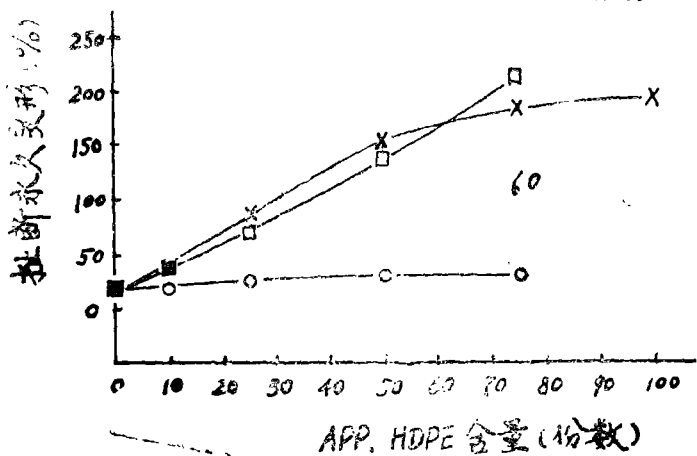


图6. APP、HDPE含量对永久变形的影响

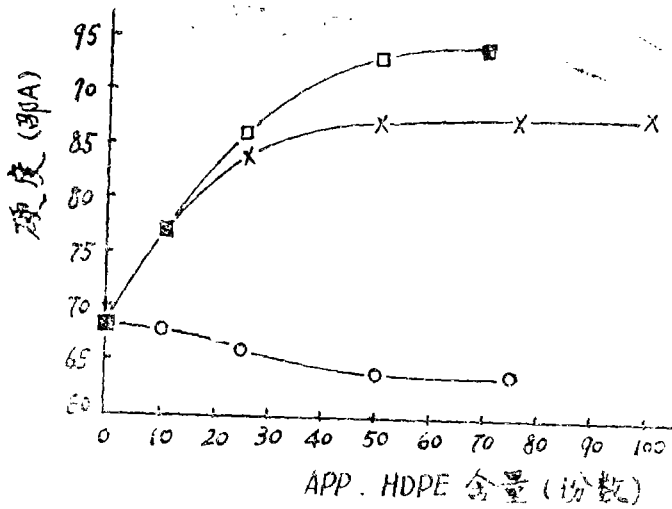


图7. APP、HDPE含量对硬度的影响

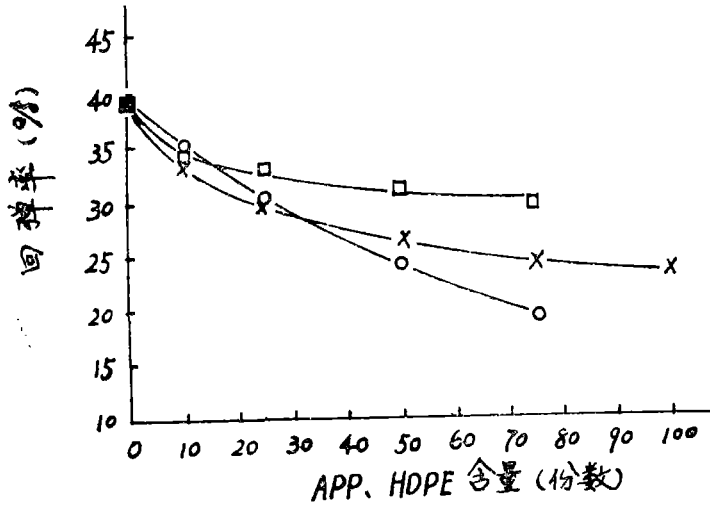


图8. APP、HDPE含量对回弹率的影响

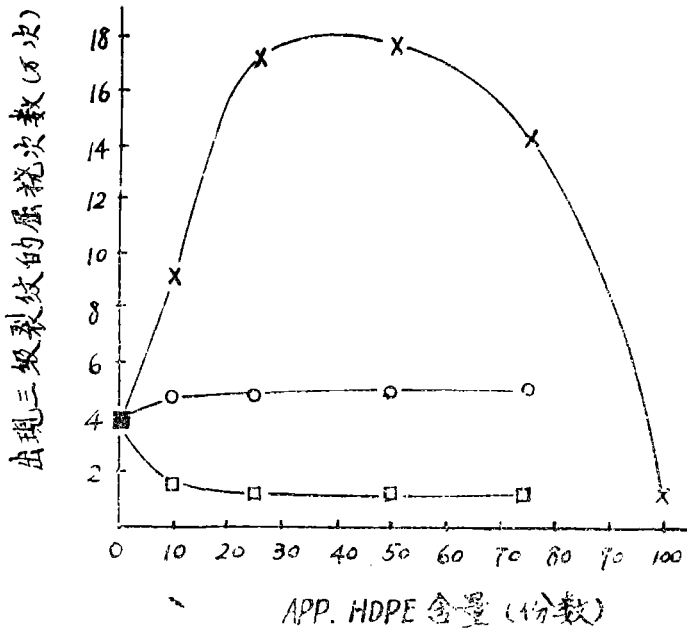


图9. 并用胶的屈挠性能

作出的，特别是经热空气老化后三元体系强度又有大幅度提高（图3中—▽—线），可见三元体系还可以通过强化硫化过程或增加硫化剂用量提高其机械强度。

图5显示出，三元体系的伸长率对两个二元体系来说具有加和作用，伸长率增大。但APP和HDPE含量过高后则下降。可能因体系不饱和度降低、交联密度减小所致。

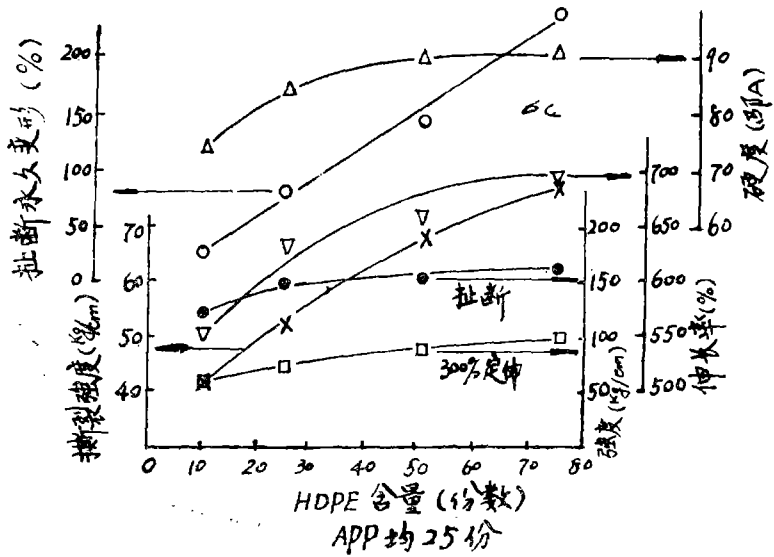


图10. 三元体系中HDPE含量对性能的影响

图6说明, APP对胶料永久变形影响不大, 永久变形主要由HDPE的塑性变形引起。因此, 三元体系的永久变形与只加HDPE的二元体系接近。

图7的实验数据表明, APP可使EPDM胶料硬度有所下降, 而HDPE使胶料硬度明显上升, 三元体系中APP使EPDM—HDPE并用胶软化, 达到硬度适中的效果。

图8可见, 无论APP或HDPE均使EPDM胶料回弹率下降, 以APP影响更大。三元并用时回弹率的降低程度处于两个二元体系之间, 有改善EPDM—APP二元体系弹性的作用。

图9对共混胶屈挠性能的研究出现了令人惊异的结果, 三元并用体系在一定并用比范围内, 表现出非常高的耐屈挠性能。例如并用50份APP和50份HDPE时, 出现三级裂纹的屈挠次数达到17.4万次, 比纯EPDM胶提高了三倍半, 而单加APP时并不使EPDM耐屈挠性增加多少, 单加HDPE是使EPDM屈挠性能下降的。但并用量太多, 如超过75份, 又会使屈挠性能急剧降低。引起这种高耐屈挠性的原因尚未研究清楚, 估计与APP改变了硬相与软相之间表面性质和动态应力分布有关。

图10为固定APP用量改变HDPE用量时对三元并用体系机械性能的影响。可以看出, 随着HDPE用量的增加, 各项性能指标均上升, 永久变形也明显增大, 也就是说, 体系表现出更多的塑料特征。

四、三元并用胶的耐老化、耐臭氧、耐寒性和电性能。

1. 耐热空气老化性能

将几组典型配方的试片在热空气老化箱中保持130℃连续老化96小时后测得的各项性能变化列于表1。

表1

并用胶老化前后性能的对比

配方及老化性能	试验号					
	41	55	58	62	65	66
EPDM (份数)	100	100	100	100	100	100
APP ("")	0	10	25	50	75	100
HDPE ("")	0	10	25	50	75	100
老化后扯断强度 (kg/cm ²)	224.2	200.8	192.5	161.5	147.4	116.8
扯断强度老化系数(老化后/老化前)	0.93	1.19	1.32	1.36	1.66	1.65
老化后扯断伸长率 (%)	300	303	433	460	510	451
伸长率老化系数(老化后/老化前)	0.52	0.52	0.68	0.71	0.91	0.87
老化后永久形变 (%)	8.2	16.0	46	103	142	164
永久形变老化系数(老化后/老化前)	0.51	0.47	0.57	0.67	0.78	0.85
老化后硬度 (邵氏)	71.0	78.3	82.3	87.0	88.3	91.7
硬度老化系数(老化后/老化前)	1.04	1.02	0.98	1.00	1.01	1.04

由表1的数据可见,经老化后纯EPDM胶样的扯断强度下降了,而三元并用体系的强度均有不同程度的提高。伸长率及永久变形均下降,但随APP及HDPE用量增加,下降幅度减小。硬度变化不明显,一般是稍有增加。引起以上现象的原因,可以认为是在老化中体系继续发生交联反应的缘故。说明EPDM的老化是结构化反应,最终使胶料变硬变脆、伸长率下降失去弹性而丧失使用价值,同时说明加入APP和HDPE可以减缓老化破坏过程。

2. 耐臭氧老化性能

选用EPDM:APP:HDPE=100:0:0, 100:25:0, 100:25:25, 100:50:50四个配方,在40℃,臭氧浓度为3838PPhm条件下,拉伸20%作静态老化8小时无裂纹,又在此气氛中(停供臭氧)停放24小时仍未发现裂纹。而在同样条件下,天然胶与顺丁胶并用胶试片5分钟即出现轻微裂纹,97分钟裂断;丁基胶试片97分钟出现裂纹,135分钟裂断。说明EPDM及其与APP、HDPE的并用胶均具有优秀的耐臭氧性能。

3. 耐寒性试验

几个典型配方的试片在XCW型低温脆性试验机中于-50℃下受到冲击无一发生断裂,说明耐寒温度均在-50℃以下。

4. 电性能

EPDM、APP、HDPE均为非极性饱和碳链结构碳氢化合物,具有优良的电绝缘性能,三元并用后也应具有同样好的电性能。对我们基本配方含有50份高耐磨碳黑的胶

料进行电性能测试的结果, 体积电阻率均在 10^{12} 以上, 较同样条件下EPDM胶还高, 而且随着并用APP、HDPE量的增加, 有增高的趋势(可能因含炔率增加引起)。

五、EPDM与APP、HDPE并用的技术经济指标

表2 并用体系的原料成本核算

配方及成本	试验号												
	41	43	44	45	47	48	49	58	59	62	63	65	66
EPDM (份数)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
APP ("")		25	50	75				25	25	50	50	75	100
HDPE ("")					25	50	75	25	50	50	75	75	100
原料成本(元/公斤)	5.95	5.20	4.63	4.18	5.57	5.28	5.05	4.95	4.76	4.36	4.23	3.92	3.61
指 标	1.00	0.87	0.78	0.70	0.94	0.88	0.85	0.83	0.80	0.73	0.71	0.66	0.61

(其它配合剂同图3—10)

从表2可见, 三元并用体系的原料成本有较大幅度下降, 可获得很好的经济效益。

结 论

EPDM与APP、HDPE三元并用胶具有加工容易、综合性能好、成本低廉的优点, 在APP并用量25—75份、HDPE并用量25—100份间都能得到较为满意的改善性能、降低成本的效果。

〔致谢〕 本工作曾得到本室许淑贞、陈占勋、李炳海老师、橡胶物机性能实验室江崇俞、安郁同、姜爱民、王旋, 高分子物理实验室叶林忠等老师大力支持与帮助, 谨此致谢!

参 考 文 献

- [1] С.С.Иванчев等, 宋执高译, 石油化工译丛, 5 (3), 1 (1984)。
- [2] 北京塑料工业公司工程师室, 塑料, 2, 40 (1982)。
- [3] 饭野情一等, 日本ゴム协会志, 47 (10), 697 (1974)。
- [4] U.S.Pat. 3456038
- [5] 北京橡胶六厂, 北京橡胶, 1, 36 (1983)。