

# 硅土对动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体性能的影响

胡长存, 章永化, 游华燕, 陈志华, 王国忠  
(华南理工大学高分子系, 广东 广州 510640)

**摘要:**用硅烷偶联剂甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和丙烯酸丁酯(BA)对硅土(SE)进行表面接枝改性,用傅立叶红外光谱分析了改性硅土的表面化学结构。以改性硅土与EPDM和PP等共混,采用动态硫化的方法制备了热塑性弹性体(TPE),考察了改性硅土对热塑性弹性体的力学性能和耐磨性能的影响。结果表明:添加改性硅土可使TPE的100%定伸强度、撕裂强度和耐磨性能有所提高,但是拉伸强度有所下降。

**关键词:**三元乙丙橡胶;聚丙烯;热塑性弹性体;硅土;表面接枝;性能

**中图分类号:**TM215.2;TQ333.4;TQ325.14 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-9239(2006)02-0032-04

## Effect of Siliceous Earth on Dynamically Vulcanized EPDM/PP Thermoplastic Elastomers

HU Chang-cun, ZHANG Yong-hua, YOU Hua-yan, CHEN Zhi-hua, WANG Guo-zhong  
(Department of Polymer Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Siliceous earth is modified by surface grafting polymerization of methacryloxypropyl trimethyl silane and butyl acrylate. The surface of the modified siliceous earth is determined by Fourier infra-red spectrum. Ethylene-propylene-diene-monomer/ Polypropylene thermoplastic elastomers filled with the modified siliceous earth is prepared by dynamically vulcanized. The mechanical and abrasion properties of the filled TPE are tested. Results show that the modulus at 100%, tear strength and abrasion of the TPE filled with the modified siliceous earth are improved, but tensile strength decreases.

**Key words:** ethylene-propylene-diene rubber; polypropylene; thermoplastic elastomer; siliceous earth; surface grafting; property

### 1 前言

三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)热塑性弹性体(TPE)的研究始于上世纪60年代。1962年, Geller等人<sup>[1]</sup>提出了部分动态硫化共混法,但是此方法不易得到低硬度的热塑性弹性体。后经美国Uniroyal公司的Fisher<sup>[2]</sup>系统地研究后,该公司开发出EPDM/PP共混型热塑性弹性体,通过橡胶和塑料的部分硫化,橡胶相的局部交联大大改善了共混物的永久变形性能,不足之处是EPDM橡胶颗粒较大。70年代后期,Coran<sup>[3-5]</sup>和Paterl在部分动态硫化的基

础上进一步加以发展,用动态完全硫化的方法得到了性能更为优良的热塑性弹性体。美国Monsanto公司于80年代初成功地用此法制备了EPDM/PP热塑性弹性体,并于1982年正式以商品名Stantoprene实现工业化生产。

但是由于TPE强度不高,耐磨性能不好,同时成本偏高。通过加入一些功能性填料对TPE改性是降低成本并拓展其使用范围的一个很好途径,但是该方面的研究并不多<sup>[6,7]</sup>,而且研究的主要是聚酯短纤维和超细滑石粉等常用填料。硅土90%以上是天然的结晶二氧化硅,细度8~20 $\mu\text{m}$ 。研究表明,它不仅像一般的矿物填料那样起着填充增量作用,而且表现了独特的增强作用<sup>[8-10]</sup>,是一种新型的功能性矿物填料。本研究采用无机粒子表面接枝的办法,在硅土表

收稿日期: 2006-01-09

作者简介: 胡长存(1980-),男,硕士研究生,研究方向为动态硫化热塑性弹性体的制备和改性,(电话)020-22236918(电子信箱)hooke-scute@126.com。

面上接枝聚丙烯酸丁酯分子链, 提高它与 TPE 的相容性, 进一步发挥硅土的增强作用, 达到提高 TPE 的强度和耐磨性能的目的。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

EPDM: K5508, DSM 公司产品; PP: F401, 大连石化公司产品; 15# 白矿油: 广州合成材料研究院提供; 硅土:  $\text{SiO}_2$  含量 92.7%, 广西来宾石膏矿产开发有限公司产品; 硅烷偶联剂: MPTMS, 美国 Witco 公司; 丙烯酸丁酯: 分析纯, 广州化学试剂厂产品, 使用前经碱洗除阻聚剂处理; 过氧化苯甲酰: 分析纯, 广州化学试剂厂产品, 使用前经重结晶处理; 硫磺、硬脂酸、氧化锌、促进剂和其他配合剂均为市售工业品。

### 2.2 主要设备仪器

Haake 流变仪: Haake PolyLab System, 美国 Thermo Electron Corporation 生产; 橡胶耐磨试验机: GT-7012-D, 台湾高铁仪器厂生产; 平板硫化机: QLB-D 350 mm  $\times$  350 mm  $\times$  25 t, 上海第一橡胶机械厂生产; 拉力试验机: XL-50A, 广州试验仪器厂生产; 制样机: CP-25, 上海第一橡胶机械厂生产; 邵氏硬度计: XY-1, 上海化工机械四厂生产。

### 2.3 试验过程

#### 2.3.1 改性硅土(m-SE)制备

量取 95% 的乙醇 0.55 L, 置于 1 L 的三颈烧瓶中, 在搅拌的情况下加入 150 g 硅土(SE), 待分散均匀后加入 3 g 的硅烷偶联剂 MPTMS, 在 55  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 2 h。然后加入一定量的丙烯酸丁酯和占单体用量 0.6% 的过氧化苯甲酰, 于 70  $^{\circ}\text{C}$  下聚合 2 h, 在乙醇回流温度下再聚合 12 h。冷却过滤, 滤渣置于真空烘箱内在 100  $^{\circ}\text{C}$  下烘至少 4 h, 研磨过 300 目筛, 得到改性硅土(m-SE)。

#### 2.3.2 傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析

改性硅土用索氏提取器经丙酮抽提 24 h 以上。硅土、改性硅土分别与 KBr 压成片, 采用德国 BRUKER 公司的 VECTOR33 傅立叶红外变换光谱仪分别测定硅土、改性硅土的 FTIR 谱图。

#### 2.3.3 硅土填充 TPE 的制备

将 70 质量分数的 EPDM、30 质量分数的 PP 和 30 质量分数的白矿油的混合物投入到 175  $^{\circ}\text{C}$  的 Haake 流变仪密炼室中, 待充分熔融后, 加入硅土、活性剂、硫化剂、促进剂以及其他配合剂, 硫化时间为 6 min 左右。硫化结束后, 所得 TPE 在平板硫化机上

180  $^{\circ}\text{C}$  热压 5 min, 冷压 5 min, 试样放置 24 h 后裁片, 测试性能。

### 2.3.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528-1998 进行测试, 速度为 500 mm/min; 撕裂性能按 GB/T 529-1999 进行测试, 速度为 500 mm/min; 耐磨性能按 GB/T 9867-1998 进行测试, 试样为圆柱型, 直径为  $(16 \pm 0.2)$  mm, 高度为 6~10 mm, 垂直作用力为  $(10 \pm 0.2)$  N, 行程为 40 m。

## 3 结果与讨论

### 3.1 改性硅土的红外光谱分析

比较图 1 中两条谱图可见: 经过接枝改性硅土的 FTIR 谱图(m-SE 曲线) 中出现了  $1734 \text{ cm}^{-1}$  和  $1165 \text{ cm}^{-1}$  两处吸收峰, 其中  $1734 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是酯基中的羰基  $\text{C}=\text{O}$  振动吸收峰,  $1165 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是  $\text{C}-\text{O}$  键的振动吸收峰,  $2962 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $-\text{CH}_3$  或  $-\text{CH}_2$  的  $\text{C}-\text{H}$  键的振动吸收峰, 表明了改性硅土表面在硅烷偶联剂 MPTMS 的作用下接枝上了聚丙烯酸丁酯的分子链。这是因为在改性反应中, 硅土表面的  $\text{Si}-\text{OH}$  基与偶联剂分子中的三甲氧基硅端基  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  缩合而连接上了有机硅基团, 且在引发剂作用下偶联剂的另一端基  $-(\text{CH}_2)_3\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  则与 BA 发生共聚, 使硅土表面接枝上了聚丙烯酸丁酯(PBA) 分子链。这样就可以提高硅土粒子表面的亲油性, 以利于制备硅土填充量高的高分子材料, 同时由于硅土表面接枝的 PBA 分子链与聚合物基体之间的缠结会使修饰更加均匀紧密, 可以更充分发挥硅土粒子和聚合物基体各自的优点。

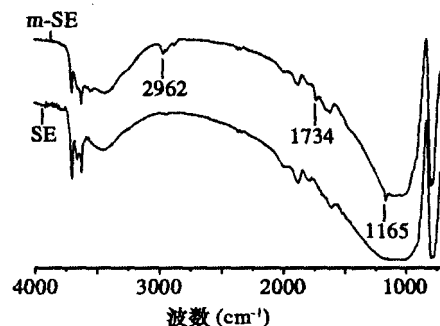


图 1 硅土的傅立叶变换红外光谱图

### 3.2 硅土含量对 TPE 性能的影响

试验比较了不同含量的改性硅土填充 TPE 试样的拉伸强度、100% 定伸强度、撕裂强度以及邵尔 A

型硬度,结果列于表 1。

表 1 不同改性硅土含量的 TPE 的力学性能

改性硅土填充的质量分数, %	拉伸强度 MPa	100 %定伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	硬度 邵尔A
0	15.5	5.3	53.0	80
5	15.4	6.5	57.4	81
10	13.2	7.4	58.8	82
20	12.2	7.6	54.3	83
30	11.5	7.6	50.7	84

由表 1 可见,随着试样中改性硅土含量的增加, TPE 的拉伸强度随之下降,当改性硅土的质量分数大于 10 % 时,下降得就比较明显了。其原因可能是我们选用的硅土  $\text{SiO}_2$  含量太高,而片状的伊利石、高岭石较少,所以没有发挥硅土在聚合物中起的多矿物复合作用,即在不同形态的空穴的填充和交联下,形成了致密而高强度的聚合物填充剂堆积结构<sup>[9]</sup>。而当硅土含量进一步增加,会导致聚合物分子链间距增大,同时还发生硅土粒子的团聚而分散不均匀,使得 TPE 的拉伸强度有比较明显的下降。

表 1 还表明, TPE 的 100 % 定伸强度随着改性硅土的含量而缓慢增加,说明了硅土粒子对 TPE 有一定的补强作用。这可能是由于硅土粒子成为应力集中点,降低了总的裂纹引发应力,且由于微粒表面的塑性变化也阻止了裂纹的扩展,从而提高了 TPE 的 100 % 定伸强度。同时,改性硅土填充质量份数在 10 % 之前, TPE 的撕裂强度随着改性硅土填充量的增加而增大,当改性硅土质量份数为 10 % 时,撕裂强度最大,为 58.8 kN/m; 当填充量质量分数超过 10 % 时,撕裂强度有些下降。这可能由于改性硅土在 EPDM 交联时作为交联中心使 EPDM 分散更细小<sup>[11]</sup>,分散更均匀,这种包核结构有效地降低了 EPDM 分散相的粒径,从而减少了 EPDM 颗粒间距,使得 TPE 撕裂强度增加,但是过多的无机粒子容易形成团聚,性能反而下降。此外,改性硅土填充没有明显提高 TPE 硬度。

为了考察 MPTMS 和 PBA 对硅土表面接枝改性的作用效果,比较了改性硅土和硅土填充 TPE 试样的力学性能。它们的拉伸强度、100 % 定伸强度以及撕裂强度分别见于图 2、图 3 和图 4。

由上述图表可以看出,硅土表面接枝 PBA 分子链提高了其与 TPE 基体间的相容性和相互作用力,使改性硅土获得比硅土更强的增强作用,因此改性硅

土填充 TPE 的主要力学性能都要优于硅土填充的 TPE。

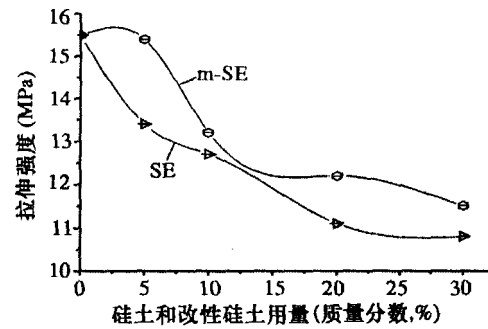


图 2 硅土和改性硅土用量对 TPE 拉伸强度的影响

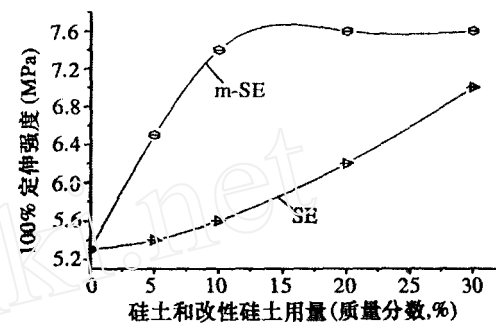


图 3 硅土和改性硅土用量对 TPE 100 % 定伸强度的影响

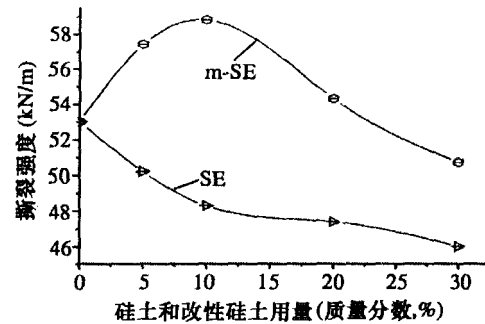


图 4 硅土和改性硅土对 TPE 撕裂强度的影响

### 3.3 硅土对 TPE 耐磨性能的影响

改性硅土和硅土填充量与 TPE 耐磨性能的关系如图 5 所示。结果显示,在硅土添加量比较少时,磨损体积随着硅土添加量增加而缓慢增加,当硅土的添加量大于 10 % 时,磨损体积随着硅土添加量增加而急剧增加。不难看出,未改性的硅土由于在 TPE 中相容性不好,不能提高 TPE 的耐磨性能。

在改性硅土添加量比较少时,磨损体积却随着改性硅土的增加而缓慢减少,当改性硅土的质量分数为 10 % 时,磨损体积最小,为  $0.07 \text{ cm}^3$ ,可见少添加量的改性硅土能够提高 TPE 的耐磨性能,而当改性硅土的质量分数大于 10 % 时,磨损体积又随着改性硅

土的添加量而增加。这是由于硅土改性后,表面接枝上了柔顺的 PBA 链段,与 TPE 的相容性增加,能更好地分散在 TPE 之中,从而提高了 TPE 的耐磨性能,但是加入过多的硅土容易形成团聚,从而导致耐磨性能的下降。

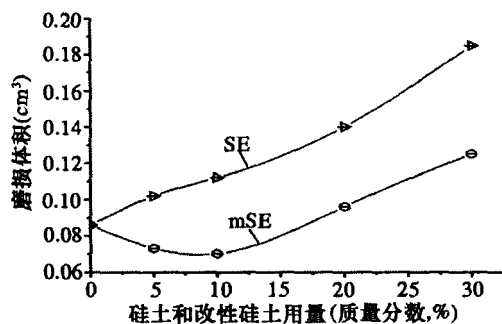


图5 改性硅土和硅土填充量与 TPE 耐磨性能的关系

### 3.4 改性硅土对 TPE 的加工曲线的影响

不同改性硅土填充量下的 TPE 加工曲线如图 6 所示。从图中不难看出,改性硅土的加入对 TPE 的加工曲线有着较大的影响。曲线 1 是不加硅土的 TPE 加工曲线,其加料峰和硫化后的平台都要低于加改性硅土的;随着改性硅土的加入,加料峰和硫化后平台都在缓慢提高。其原因可能是刚性硅土粒子具有较大模量,使物料混合需要更大的剪切力,并且加入越多的硅土粒子,剪切力也越大,转矩也越大。同时随着改性硅土的加入,硫化时间缓慢增加,这是因为改性硅土的加入对硫磺有稀释作用,同时硅土呈酸性,对硫化过程有抑止作用。

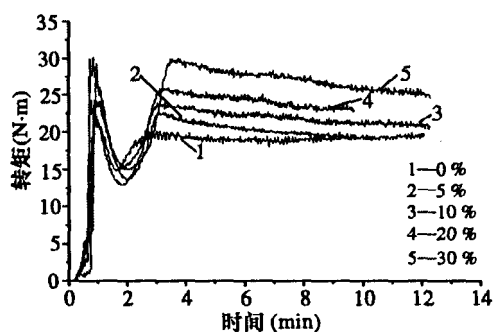


图6 不同改性硅土填充量下的 TPE 加工曲线

## 4 结论

(1) 经硅烷偶联剂(MPTMS)/丙烯酸丁酯(BA)接枝聚合改性后,硅土表面可接枝上聚丙烯酸丁酯(PBA)分子链,提高了硅土与三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)热塑性弹性体(TPE)基体的相容性。

(2) 用接枝改性硅土填充 TPE,可以提高 TPE 的 100%定伸强度和撕裂强度,并且在改性硅土质量分数为 10%时,可以显著地提高 TPE 的耐磨性能,同时也可以降低成本。

(3) 加入改性硅土粒子,可以提高硫化后转矩,增加硫化时间。

## 参考文献:

- [1] Gessler A M. Process for Preparing a Vulcanized Blend of Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber: US,3037954[P]. 1962-06-05.
- [2] Fisher W K. Dynamically Partially Cured the Thermoplastic Blend of Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic: US,3806558[P]. 1974-04-23.
- [3] Coran A Y, Das B, Patel R P. Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin: US,4130535[P]. 1978-12-19.
- [4] Coran A Y, Patel R. Rubber - thermoplastic Compositions Part . EPDM / PP Thermoplastic Vulcanizates[J]. Rubber Chem Technol, 1980, 53(1): 141 - 150.
- [5] Coran A Y, Patel R. Rubber - thermoplastic Compositions Part . Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates [J]. Rubber Chem Technol, 1982, 55(1): 116 - 136.
- [6] 耿海萍,朱玉俊,伍社毛,等. 共混方法和设备对聚酯短纤维增强动态硫化 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(1): 47 - 49.
- [7] 杨华明,曹建红,敖伟琴,等. 超细滑石粉填充 PP 的增强效应 [J]. 中国塑料, 2003, 17(1): 82 - 84.
- [8] 蒋叙良,李长江,潘建强. 浙江硅土及其开发应用[J]. 浙江地质, 1994, 10(2): 67 - 75.
- [9] 潘建强,李长江,蒋叙良,等. 硅土充填高聚物的性能研究[J]. 科技通报, 1996, 12(3): 139 - 142.
- [10] 黄俊连,韦日钦. 硅土一种极有前途的橡胶工业无机填料[J]. 橡胶工业, 1991, 38(1): 526 - 530.
- [11] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人. EPDM/PP 动态硫化热塑性弹性体的研制及应用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 9 - 12.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告