

动态硫化 SBR/PP 共混物力学性能的研究

张 勇¹, 郭红革², 李 良²

(1. 青岛宏达塑胶总公司, 山东 青岛 266032; 2. 青岛化工学院 高分子工程材料研究所, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究了不同共混比、不同类型 SBR 及不同硫化体系对动态硫化 SBR/PP 共混物力学性能的影响。试验结果表明, SBR/PP 共混物的最佳共混比为 60/40; E-SBR/PP 共混物的力学性能稍好于 S-SBR/PP 共混物; 采用硫黄硫化体系的共混物的力学性能优于采用过氧化物和酚醛树脂硫化体系的共混物; 动态硫化 SBR/PP 共混物的交联密度低于静态硫化 SBR 母炼胶的交联密度。

关键词: SBR; PP; 共混; 动态硫化; 力学性能

中图分类号: T Q334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)06-0325-05

共混型热塑性弹性体是弹性体与刚性热塑性树脂熔融共混时在交联剂作用下“就地”被硫化而形成的^[1]。共混物在高温、高剪切作用下, 橡胶组分在硫化的同时被充分剪切成微小的颗粒, 在机械混合下均匀地分散于塑料组分之中, 最后制成以橡胶组分为分散相, 塑料组分为连续相的混合体系。聚烯烃类共混型热塑性弹性体由于原料价格便宜, 共混操作方便, 密度较小, 近年来得到迅速发展, 其中研究最早、目前世界产量最大的一种为 EPDM/PP 共混物。

EPDM 以其与 PP 相似的分子组成及相近的溶解度参数和表面张力而成为与 PP 共混的首选弹性体, 并得到了开发及广泛使用。但我国目前 EPDM 的产量小、品种少、质量尚不及进口产品^[2]。结合我国国情及 PP 自身的物性, 本试验以 SBR/PP 共混进行动态硫化制取共混物, 以部分替代 EPDM/PP 共混物。

由于 SBR 应用广泛、加工技术成熟、产量大、价格低, 而且与 PP 树脂的极性相同, 溶解度参数和表面张力十分相近, 具有一定的相容性, 因此研究开发 SBR/PP 共混物具有重要的理论与实际意义^[1]。本工作研究了不同共混

比、不同类型 SBR 及不同硫化体系对动态硫化 SBR/PP 共混物力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

乳聚丁苯橡胶(E-SBR), 牌号 E-SBR1502, 中国石化齐鲁石油化工有限公司橡胶厂产品; 溶聚丁苯橡胶(S-SBR), 牌号 S-SBR2305, 中国石化北京燕化石油化工有限公司产品; PP, 牌号 EPS30R, 中国石化齐鲁石油化工有限公司产品; 其它助剂均为常用配合剂。

1.2 基本配方

配方 A: SBR 100; 促进剂 CZ 2.0; 硫黄 1.0; 硬脂酸 0.8; 氧化锌 5.0; 环烷油 10; 防老剂 4010NA 2.0。

配方 B: PP 100; 抗氧剂 1010 3.0; 流动助剂 2.0; 硬脂酸锌 1.0。

1.3 试样制备

(1) 在低温双辊炼胶机上将 SBR 与各种配合剂混合均匀制成母炼胶, 下片。

(2) 将 PP 于高温辊上熔融, 加入流动助剂及抗氧剂等混炼均匀, 然后加入母炼胶进行动态硫化, 下片。硫化条件为 $(165 \pm 5)^\circ\text{C} \times 9$ min。

(3) 在 25 t 平板硫化机上于 180°C 下预热 20 min, 排气 4~6 次, 然后保压 8 min, 取出冷

作者简介: 张勇(1969-), 男, 山东青岛人, 青岛宏达塑胶总公司工程师, 学士, 主要从事塑料改性、塑胶新产品配方的研究工作。

压 15 min 左右至室温后出片, 裁片制备试样。

1.4 性能测试

1.4.1 力学性能

胶料拉伸性能在 XLL-250 型拉力试验机上进行, 拉伸速度为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 硬度测试采用邵尔 A 型硬度计。胶料的力学性能均按相应的国家标准进行测试。

1.4.2 PP 球晶尺寸

先在电炉上放置载玻片, 待电炉恒温时把少许试样颗粒放置于载玻片上, 熔融后盖上盖玻片加压成膜, 试样尽量压薄, 然后切断电炉电源, 使试样在电炉上缓慢冷却至室温。将试样放在江南光学仪器厂生产的 XPT-7 型偏光显微镜下观察不同共混比的 SBR/PP 共混物中 PP 球晶尺寸, 待显微镜调焦清楚后照相。

1.4.3 交联密度

(1) 动态硫化共混物

称取约 2 g 的试样在室温下放入正己烷中溶胀 48 h (24 h 更换正己烷) 后, 取出用滤纸擦干立即称量 (W_1), 然后在 70°C 的烘干箱中干燥至质量恒定 (W_2), 计算平衡溶胀指数 Q :

$$Q = (W_1 - W_2) / W_2$$

(2) 静态硫化胶

将母炼胶在 165°C 下静态硫化到正硫化时间后取样, 采用 819 型交联密度测定仪测定硫化胶的溶胀前后毫伏值, 用下式计算溶胀橡胶的体积分数 Φ :

$$\Phi = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{b}{a} \right)^{3/2} - 1 \right] / \alpha}$$

式中 α —— 配方中橡胶的质量分数;

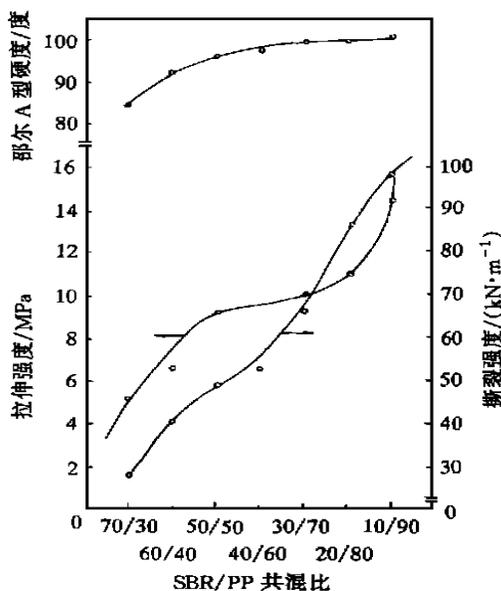
a —— 橡胶溶胀前的毫伏值;

b —— 橡胶溶胀后的毫伏值。

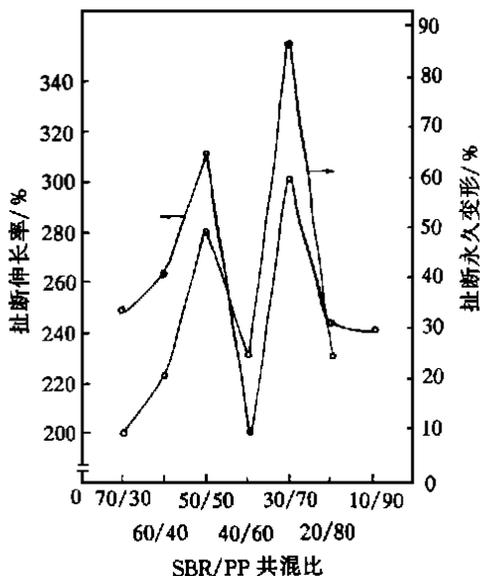
2 结果与讨论

2.1 共混比对共混物力学性能的影响

共混比对动态硫化的共混型热塑性弹性体的力学性能影响较大, 采用不同的橡塑共混比可制取不同品种、不同性能的共混物, 从而满足各种使用要求。SBR/PP 共混比对共混物力学性能的影响如图 1 所示。



(a)



(b)

图 1 SBR/PP 共混比对共混物力学性能的影响

由图 1(a)可以看出, 随着 PP 用量的增大, 共混物的拉伸强度、撕裂强度及邵尔 A 型硬度逐渐增大。这主要是由于 PP 树脂为结晶型聚合物, 当其用量较大时, 共混物的结晶度增大, 表现为材料能承受更高的外力。

由图 1(b)可以看出, 当 SBR/PP 共混比为 70/30 ~ 50/50 时, 共混物的扯断伸长率和扯断

永久变形逐渐增大,这是由于 PP 用量增大所表现出来的塑料特性增强所致;而当 SBR/PP 共混比为 40/60 时,由于共混物两相分散不均匀,应力集中点多造成缺陷,因此共混物的扯断伸长率和扯断永久变形较小;当 PP 用量增大

到 80 份时,材料由韧性断裂转变为脆性断裂,导致共混物的扯断伸长率陡降。

图 2 所示为不同共混比的 SBR/PP 共混物的偏光显微镜照片。

由图 2 可以看出,随着 SBR 用量的增大,



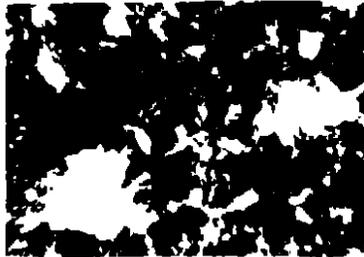
(a)SBR/PP 共混比为 0/100



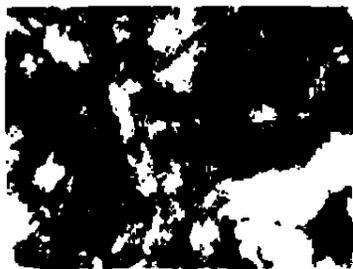
(b)SBR/PP 共混比为 10/90



(c)SBR/PP 共混比为 20/80



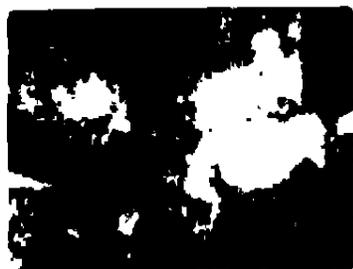
(d)SBR/PP 共混比为 30/70



(e)SBR/PP 共混比为 40/60



(f)SBR/PP 共混比为 50/50



(g)SBR/PP 共混比为 60/40

图 2 不同共混比的 SBR/PP 共混物的偏光显微镜照片

PP 球晶逐渐变小。这是因为在 SBR/PP 共混物中, SBR 小颗粒被均匀地分散于整个 PP 体系中,破坏了 PP 球晶的生长,使球晶变小,边缘变模糊, SBR 与 PP 两相间的界面作用力增强,从而提高了材料的韧性。在保持热塑性弹性体的弹性和较低的硬度前提下,选择 SBR/PP 共混物的共混比为 60/40。

2.2 SBR 对共混物力学性能的影响

目前 SBR 有 E-SBR 和 S-SBR 两大类。E-SBR 有近 50 年的发展历史,应用广泛,加工技术成熟;而 S-SBR 是一种发展较晚的新型胶种,在应用方面较 E-SBR 有部分优点^[3]。本试验选用 E-SBR 和 S-SBR 分别与 PP 共混进行力学性能对比,试验结果如表 1 所示。

表1 不同类型 SBR 对共混物力学性能的影响

项 目	S-SBR	E-SBR
拉伸强度/MPa	3.62	4.30
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24.23	25.05
扯断伸长率/%	283	274
扯断永久变形/%	36.7	34.0
邵尔 A 型硬度/度	89	90

注: SBR/PP 共混比为 60/40, 拉伸速度为 100 mm·min⁻¹。

由表 1 可以看出, S-SBR/PP 和 E-SBR/PP 共混物的力学性能相差不大。相对而言, E-SBR/PP 共混物的综合性能稍好一些, 且 E-SBR 的价格低于 S-SBR, 应用较 S-SBR 广泛, 故本试验选用 E-SBR。

2.3 硫化体系对共混物力学性能的影响

硫化体系对共混型热塑性弹性体的物理性能影响很大, 硫黄、过氧化物及酚醛树脂硫化体系对共混物都有良好的硫化作用。为选择 SBR/PP 共混物的最佳硫化体系, 采用上述 3 种硫化体系和不加硫化体系进行对比试验, 结果如表 2 所示。

表2 不同硫化体系对共混物力学性能的影响

项 目	空白	硫黄	过氧 化物	酚醛 树脂
拉伸强度/MPa	3.22	8.22	6.12	5.39
扯断伸长率/%	158	422	90	74
扯断永久变形/%	22	58	16	12
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	24.79	44.48	36.44	33.17
邵尔 A 型硬度/度	65	87	95	89

注: 硫黄硫化体系的配方同基本配方 A。过氧化物硫化体系的配方为: SBR 100; 硫化剂 DCP 2.0; 硫黄 0.5; 氧化镁 1.0。酚醛树脂硫化体系的配方为: SBR 100; 叔丁基酚醛树脂 3.0; 氯化亚锡 2.0。

由表 2 可以看出, 采用硫黄硫化体系的 SBR/PP 共混物的综合性能最好, 而采用过氧化物和酚醛树脂硫化体系的共混物性能都较硫黄硫化体系差。这是由于使用过氧化物作硫化体系时, 硫化剂 DCP 在使橡胶交联的同时, 对 PP 有降解作用, 使 PP 链断裂, 降低相对分子质量, 导致 PP 的结晶性下降, 从而使共混物的综合性能下降。不加硫化体系的共混物性能均低于加入硫化剂的共混物。因此, 本试验选用

硫黄硫化体系作为 SBR/PP 共混物的硫化体系。

2.4 橡胶相的交联密度

橡胶相的交联程度对共混物力学性能的影响很大, 只有橡胶相具有一定程度的交联, 才能赋予共混物有使用价值的力学性能。本试验对动态硫化的 SBR/PP 共混物和静态硫化的 SBR 母炼胶按不同方法分别进行交联密度的测定, 结果如表 3 所示。

表3 不同硫化状态下橡胶相的交联密度

项 目	1	2	3	平均值
动态硫化 SBR/PP				
ρ	0.332 0	0.310 3	0.340 3	0.327 5
静态硫化 SBR				
Φ	0.382 5	0.408 3	0.372 6	0.387 8

注: 动态和静态硫化胶所用的硫黄和促进剂用量相同。

由表 3 可以看出, 静态硫化母炼胶的交联密度高于动态硫化共混物的交联密度。这是由于在动态硫化共混物时, 硫黄和促进剂在共混过程中从浓度高的橡胶相向浓度低的树脂相中扩散, “损失”了一部分硫化剂, 使胶相的交联程度降低。橡胶颗粒的交联密度明显影响共混型热塑性弹性体的拉伸强度和扯断永久变形, 随着交联密度的增大, 共混物的拉伸强度增大, 扯断永久变形下降^[4]。但在某一特定剪切力作用下, 当分散相的交联密度大于 V_m (在特定剪切力下不能再将橡胶粒子破碎时的橡胶相交联密度) 时, 分散相内聚能密度太大, 在此剪切力下已不能将橡胶粒子打碎, 因而在随后的动态硫化时间内, 橡胶粒子的粒径将不再变小, 而只是进行更深程度的粒子内部交联; 只有当分散相的粒径小于 V_m 时, 分散相才能边分散边破碎, 形成更小的橡胶粒子, 从而获得更大的拉伸强度和扯断伸长率^[5]。因此, 分散相颗粒的交联密度不可太小, 也不能太大。

3 结论

(1) 在保持热塑性弹性体一定的弹性及硬度较低的前提下, 选择 SBR/PP 共混物的共混比为 60/40。

(2) E-SBR/PP 共混物的综合性能稍好于

S-SBR/PP 共混物,且 E-SBR 的成本低,应用广泛,故本试验选用 E-SBR。

(3)采用硫黄硫化体系对 SBR/PP 共混物进行动态硫化,比采用过氧化物和酚醛树脂硫化体系的效果好。

(4)动态硫化共混物的交联密度低于静态硫化母炼胶的交联密度。

参考文献:

[1] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京: 科学技术出版社,

1991. 338-339.

[2] 郭 晶. EPDM/PP 热塑性硫化胶发展概况[J]. 兰化科技, 1997, 15(1): 52-55.

[3] 王 真, 赵素合, 张建明. 溶聚丁苯橡胶研究进展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(7): 425-430.

[4] 邓本诚, 李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996. 479.

[5] 耿海萍, 朱玉俊, 伍社毛. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体分散相粒径[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 23-25.

收稿日期: 2000-12-11

Study on mechanical properties of dynamically cured SBR/PP blend

ZHANG Yong¹, GUO Hong-ge², LI Liang²

(1. Qingdao Hongda Plastics General Company, Qingdao 266032, China; 2. Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of the blending ratio, the SBR type and the curing system on the mechanical properties of dynamically cured SBR/PP blend were investigated. The test results showed that the optimum blending ratio of SBR/PP was 60/40; the mechanical properties of E-SBR/PP blend was somewhat better than those of S-SBR/PP blend; the mechanical properties of the blend cured by sulfur curing system were better than those by peroxide and phenolic resin; and the crosslink density of dynamically cured SBR/PP blend was lower than that of statically cured SBR masterbatch.

Keywords: SBR; PP; blend; dynamic vulcanization; mechanical properties

中橡协橡胶助剂专业委员会召开筹备会

中图分类号: TQ330.3 文献标识码: D

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会筹备会议于 2001 年 3 月 13 日在西安召开。会议邀请的 11 家企业的 12 位代表参加了此次会议。

会议由中国橡胶工业协会秘书长范仁德主持, 中国橡胶工业协会理事长鞠洪振在会上做了讲话。

与会代表们认为: 橡胶助剂是橡胶工业生产中的重要辅助原料。经过 40 多年的发展, 我国已经形成了比较完善的橡胶助剂研发、生产和销售体系。随着国家政府机构改革的到位和

我国加入 WTO 在即, 成立中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会的条件已经成熟。

即将成立的橡胶助剂专业委员会将以强化服务为主要工作。除了组织、收集和传递各种助剂信息外, 还将帮助会员企业建立研发体系、组织成果鉴定、协助项目立项、组织专家咨询和促进对外交流与合作等, 同时为政府部门制定发展规划和政策提出建议。

为了避免计划经济体制下按部门、所有制形式管理企业的弊端, 橡胶助剂专业委员会将按 WTO 的原则积极吸收各国有、股份制、民营和外资等不同经济成分的企业入会。

(中国橡胶工业协会秘书处 熊伟华 供稿)