

动态硫化法制备 SBR/PP 共混物的研究

郭红革, 邵长虹, 谷勤翠, 傅政, 潘炯玺

(青岛化工学院 高分子工程材料研究所, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用动态硫化技术, 在双辊开炼机上制备 SBR/PP 共混物, 并研究不同硫化体系、共混比、混炼时间、炭黑用量、环烷油用量和流动助剂用量对共混物力学性能的影响。结果表明: 选用低结晶度且熔融指数小的 PP 与 SBR 共混, 采用半有效硫化体系, 橡塑比为 70/30~60/40, 共混时间为 9 min 时, 共混物综合力学性能较好。通过正交试验设计得出: 炭黑用量增大, 共混物的拉伸强度、硬度增大而扯断伸长率降低; 环烷油、流动助剂用量对共混物力学性能的影响趋势与炭黑相反。

关键词: SBR; PP; 共混物; 动态硫化

中图分类号: T Q333. 1; T Q330. 6⁺3 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)09-0520-05

动态硫化是指橡胶在与树脂共混时借助交联剂和强烈的机械剪切应力的作用进行硫化反应的过程。采用这种工艺制造的共混物在相态上表现为完全交联了的橡胶颗粒分散在树脂基质中。这类以橡胶为主的共混物在进行动态硫化之前, 根据共混原理, 组分用量高的橡胶倾向于形成连续相; 随着动态硫化程度的提高, 橡胶相的粘度逐渐增大, 而树脂用量低、粘度小, 因而导致组分粘度成为决定相态的主要因素: 粘度大的橡胶由连续相逐渐过渡为分散相, 而树脂则变为连续相。共混物在高温、高剪切应力作用下, 橡胶在硫化的同时被粉碎成颗粒分散在熔融树脂中。交联了的橡胶颗粒除了使共混物获得弹性外, 还能提高其模量和韧性; 与之共混的结晶树脂由于晶区的存在, 大大提高了材料的刚性和强度。热塑性树脂在熔融温度下会产生塑性流动, 给这种共混物提供了成型能力, 此即为制取共混型热塑性弹性体的基本原理^[1]。

动态硫化技术不仅适用于早期研究的 EPDM/PP 共混体系, 而且还适用于其它的橡塑共混体系。SBR 是世界上产量最大的通用 SR, 价格低廉; PP 为四大通用塑料之一, 因此

SBR/PP 热塑性弹性体若能开发成功, 必将具有极高的实用价值和广阔的应用前景。本课题采用动态硫化工艺对 SBR/PP 共混体系进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 牌号 1502, 齐鲁石化公司橡胶厂产品。PP: 牌号 EPS30R, T30S, T36F, 齐鲁石化公司产品; 牌号 J640, 扬子石化公司产品; 牌号 1700, 北京燕山石化公司产品。其它各种助剂均为市售工业品。

1.2 试样制备

将 PP 在热辊[辊温(165±5)°C]上熔融 1 min, 然后加入 SBR 母炼胶, 在一定时间内动态硫化下片, 在 25 t 平板硫化机上压片, 保压冷却后取出裁样。

2 结果与讨论

2.1 SBR 与 PP 的相容性

SBR 为非结晶聚合物, 而 PP 则具有结晶能力, 二者在聚集态上的这种差别导致它们之间不会完全相容。但 SBR 和 PP 又同为非极性聚合物, 二者的溶解度参数亦相差不大 ($\delta_{PP}=16.3\sim17.3$, $\delta_{BR}=17.3$)^[2], 根据相容性原理, 可以预测 SBR 和 PP 之间仍具有一定的相容

作者简介: 郭红革(1969-)女, 山东青岛人, 青岛化工学院高分子工程材料研究所工程师, 硕士, 主要从事橡塑共混热塑性弹性体制品的研究开发工作。

性,故本试验未考虑采用相容剂。

2.2 PP 牌号对共混物性能的影响

不同牌号的 PP 在性质上存在着差别(见表 1),因此,选择不同牌号的 PP 与 SBR 共混,所得共混物的性能也不同,应根据实际需要合理选择 PP 品牌。

表 1 不同牌号 PP 的特点

牌 号	熔融指数/[g ² (10 min) ⁻¹]	聚合物类型
EPS30R	1.8	共聚物
J640	6.3	共聚物
T30S	3.0	均聚物
T36F	2.5	均聚物
1700	12.0	均聚物

根据文献[3],选定橡塑比为 70/30,用简单机械共混法制备共混物,所得的不同牌号 PP 与 SBR 共混物的性能见表 2。

表 2 PP 牌号对 SBR/PP 共混物性能的影响

项 目	T30S	T36F	EPS30R	1700	J640
拉伸强度/MPa	4.55	3.39	3.68	2.91	1.91
扯断伸长率/%	90	110	120	100	110
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31.0	21.9	22.1	20.1	14.5
邵尔 A 型硬度/度	85	84	83	84	81

PP 均聚物是由丙烯分子等规聚合而成,分子排列规整,结晶度高。PP 共聚物是在丙烯聚合过程中加入一定量的其它单体进行共聚,破坏了分子的规整程度,因此结晶度低。结晶区起物理交联点的作用,使 PP 强度高但韧性小。熔融指数是指塑料熔体每 10 min 流过毛细管的质量,其不仅表征树脂流动性好坏,还表征相对分子质量的大小。熔融指数越小,相对分子质量越大,内聚能也越大,其分子链间的缠结密度越高,强度也就越高。从表 2 看出,牌号为 T30S 的 PP 为均聚物,熔融指数小,其与 SBR 共混物的拉伸强度、撕裂强度、硬度高,扯断伸长率低。牌号为 EPS30R 的 PP 为共聚物,强度略有下降,但扯断伸长率增大。实际应用中,应根据材料使用性能要求、加工工艺条件等来选择具有适当结晶度和熔融指数的 PP 树脂。

共混物经动态硫化后,因 PP 牌号不同而导致的材料性能差别更显著(见表 3)。

表 3 动态硫化后 SBR/PP 共混物的性能

项 目	PP 牌号	
	T30S	EPS30R
拉伸强度/MPa	12.5	8.01
扯断伸长率/%	110	250
邵尔 A 型硬度/度	95	89

注:采用普通硫磺硫化体系,动态硫化条件为:(165±5)℃×5 min。

从此试验还可看出,简单机械共混物的各项力学指标不能满足其作为一种材料所应具备的性能要求。因为 SBR 为非自补强橡胶,树脂虽对其有补强作用,但 SBR 相作为材料的薄弱环节易受到破坏,同时简单机械共混使两者之间的分散程度欠佳,所以应考虑采用动态硫化工艺,使 SBR 以微小颗粒分散于 PP 连续相中,从而获得良好的性能。

对本试验来说,在强度要求不是很高的情况下,为使材料具有一定的弹性,应选择 EPS30R。

2.3 硫化体系的选择

为了能安全操作,使 SBR/PP 有充分的时间共混均匀,并避免动态硫化后返原,应寻找一种焦烧时间足够长、硫化速度快、平坦区长的硫化体系。本研究分别采用典型的有效硫化体系、半有效硫化体系、普通硫磺硫化体系及过氧化物(DCP)硫化体系进行静态试验,所得硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,硫化温度为 160℃时,普通硫磺硫化体系的焦烧期最短(4 min),半有效硫化体系的焦烧期最长(7 min),硫化速度也较

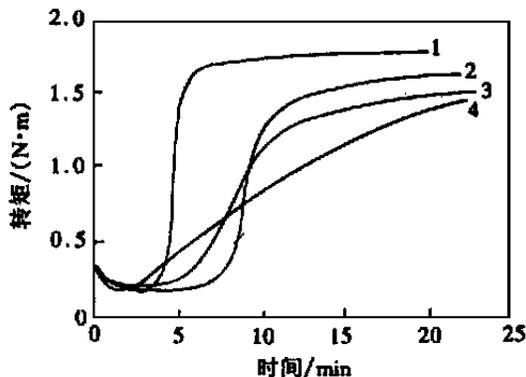


图 1 不同硫化体系的硫化曲线(160℃)
硫化体系:1—普通硫磺;2—半有效;3—有效;4—DCP

快(正硫化时间为 12 min), 最能满足前述条件, 故硫化体系选定为半有效硫化体系。

2.4 共混比对共混物性能的影响

本试验确定橡塑比范围为 80/20 ~ 50/50, 共混比对材料性能的影响见图 2。

由图 2 可见, 随塑料用量的增大, 共混物的拉伸强度、扯断伸长率、硬度和扯断永久变形均增大, 这是因为共混物的特性通常取决于共混组成, 由于 PP 强度大、硬度高、塑性也大, 从而导致共混物的塑料特征加强, 即拉伸强度等增大。当 SBR 用量过高时(大于 PP 用量), 由于共混物中相互间粘附作用弱的硫化胶颗粒聚集(PP 因用量小而不能完全形成连续相), 扯断伸长率反而较低, 即随 PP 用量的增大, 扯断伸长率也增大。

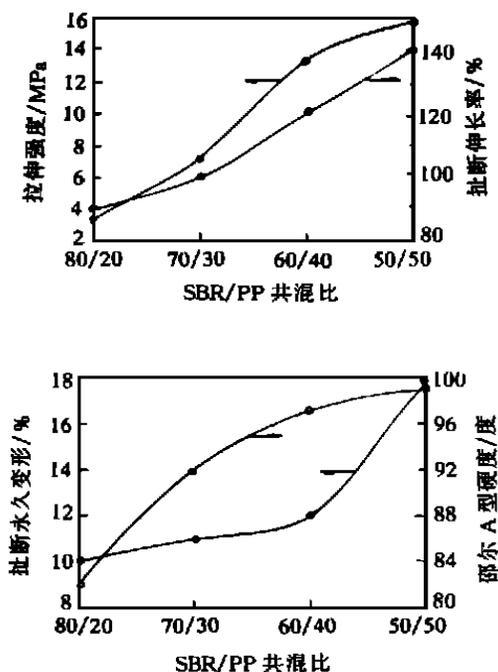


图 2 SBR/PP 共混比对共混物性能的影响

动态硫化工艺可使橡胶相得到充分的交联。大量交联的 SBR 的存在, 会使共混物的流动性下降。因此, 为了获得既具有较理想的橡胶弹性, 又有一定强度、良好的加工流动性及适当硬度的共混材料, 应合理选择共混比, 初步确定适合的橡塑比为 70/30 ~ 60/40。

2.5 共混时间对共混物性能的影响

混炼工艺条件对共混物性能有重要影响。

有资料^[4]表明, 混炼温度升高, 共混物的拉伸强度和扯断伸长率等力学性能随之提高。本试验由于条件所限, 共混设备为开炼机, 共混温度受外界因素干扰严重, 不能严格控制, 故把试验温度固定为一个区间, 即在 $(165 \pm 5)^\circ\text{C}$ 范围内, 而仅考察共混时间对共混物性能的影响。

通过静态硫化曲线得出的正硫化时间为 12 min。由于此时共混所采用的温度稍高于静态硫化时的温度, 且有强烈的剪切应力作用, 预计硫化时间应缩短。因此, 选取共混时间分别为 5, 7, 9 和 11 min 进行试验, 以比较其共混物性能优劣, 从而确定最佳的共混时间。共混物性能随共混时间的变化如图 3 所示。

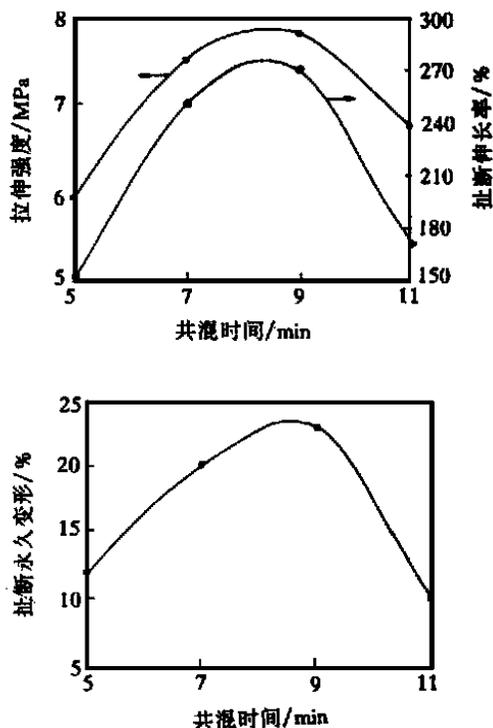


图 3 共混时间对 SBP/PP 性能的影响

从图 3 可以看出, 共混时间为 9 min 时, 拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形均出现峰值。这是因为随着共混时间的延长, 橡胶相交联程度提高, 两相形态及大小存在着系列转变, 在强烈的机械剪切作用下, 橡胶相由连续相变为被粉碎的微小颗粒均匀分散于 PP 连续相中, 宏观性能达到最佳; 随着共混时间的进一步延长, PP 降解和 SBR 硫化返原, 导致性能下

降。可见共混时间有一最佳值。

2.6 正交试验设计

为讨论橡塑共混比、炭黑用量、环烷油用量、流动助剂用量对材料拉伸强度、扯断伸长率和硬度的影响,并用直观分析法比较其对性能指标影响程度的大小,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验表进行正交试验。确定的因子和水平见表 4。正交试验设计及数据分析结果分别见表 5 和 6。

表 4 因子与水平

水 平	因 子			
	A	B	C	D
1	80/20	10	10	1
2	70/30	20	20	3
3	60/40	30	30	5
4	50/50	40	40	7

注: A—橡塑共混比, B—炭黑用量(份), C—环烷油用量(份), D—流动助剂用量(份)。

表 5 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计

试验号	A	B	C	D	E	X	Y	Z
1	1	1	1	1	1	4.30	190	77
2	1	2	2	2	2	3.30	150	75
3	1	3	3	3	3	4.08	210	76
4	1	4	4	4	4	2.94	180	72
5	2	1	2	3	4	4.03	225	81
6	2	2	1	4	3	5.80	178	87
7	2	3	4	1	2	5.32	272	75
8	2	4	3	2	1	5.52	172	83
9	3	1	3	4	2	5.65	276	83
10	3	2	4	3	1	5.05	210	82
11	3	3	1	2	4	7.31	180	89
12	3	4	2	1	3	6.63	240	88
13	4	1	4	2	3	5.45	356	84
14	4	2	3	1	4	6.25	282	87
15	4	3	2	4	1	7.06	284	90
16	4	4	1	2	3	7.30	220	92

注: E—空白, X—拉伸强度(MPa), Y—扯断伸长率(%), Z—邵尔 A 型硬度(度)。

由表 6 可知:随橡塑比的减小,即随着塑料组分的增多,拉伸强度、扯断伸长率、硬度均增大;随炭黑用量的增大,拉伸强度、硬度增大,扯断伸长率下降;随环烷油用量的增大,拉伸强度、硬度减小,扯断伸长率增大;流动助剂的作用与环烷油相同。

影响拉伸强度、扯断伸长率、硬度的各因子

表 6 直观分析结果

项 目	A	B	C	D
拉伸强度/M Pa				
M_1	14.62	19.43	24.71	21.93
M_2	20.67	20.40	21.02	21.58
M_3	24.64	23.77	21.50	20.46
M_4	26.06	22.39	18.76	21.45
m_1	3.66	4.86	6.18	5.48
m_2	5.17	5.10	5.26	5.40
m_3	6.52	5.94	5.38	5.12
m_4	6.25	5.60	4.69	5.36
R	2.86	1.08	1.49	0.36
扯断伸长率/%				
M_1	730	1 047	768	984
M_2	847	820	899	786
M_3	906	946	940	865
M_4	1 142	812	1 018	918
m_1	182.5	261.8	192	246
m_2	211.8	205	224.8	196.5
m_3	226.5	236.5	235	216.3
m_4	285.5	203	254.5	229.5
R	103	58.8	62.5	49.5
邵尔 A 型硬度/度				
M_1	300	325	345	327
M_2	326	331	334	331
M_3	342	330	329	323
M_4	353	335	313	329
m_1	75.0	81.3	86.3	81.8
m_2	81.5	82.8	83.5	82.3
m_3	85.5	82.5	82.3	80.8
m_4	88.3	83.8	78.3	82.3
R	13.3	2.5	8.0	2.0

注: $M_i (i=1\sim 4)$ 表示各因子 i 水平的试验结果之和; m_i 表示各因子 i 水平试验结果的平均值; R 表示各因子试验结果的极差,其大小表示因子对指标影响的大小, R 大表示该因子的影响大。

按影响程度从大到小依次为:共混比、环烷油用量、炭黑用量、流动助剂用量。

因此,根据以上所得结论和实际使用要求,合理选择配方,可以达到热塑性弹性体的性能指标要求。流动助剂对各性能影响较小,可以适当增大其用量以改善材料的流动性;环烷油作为软化剂,可增大橡胶相的容积,从而改善加工流动性,同时降低硬度;炭黑对一般的热塑性弹性体并无明显的补强效果,因为热塑性弹性体的强度主要取决于树脂相的结晶度、橡胶相的交联度及两相界面的结合程度。对于 SBR/PP 共混物,因 SBR 为非自补强橡胶,炭

黑的加入对其仍具有一定的补强效果,但没有环烷油的影响程度大。炭黑的使用可提高硬度、降低成本,还能得到其它一些优良的性能。

本试验范围内,综合性能良好的SBR/PP共混物配方为:SBR 60;PP(EPS30R) 40;炭黑 30;环烷油 10;流动助剂 3。采用半有效硫化体系,共混条件为:(165±5) °C×9 min。所得共混物拉伸强度为7.31 MPa,扯断伸长率为180%,邵尔A型硬度为89度。

3 结论

(1)与SBR动态共混的PP宜选取低结晶度的共聚型树脂,同时熔融指数要小,本试验选取EPS30R。

(2)SBP/PP共混比为70/30~60/40时,共混物在保证有一定强度的前提下有较好的弹性。

(3)选取半有效硫化体系,工艺条件为:160~170 °C下动态硫化9 min。

(4)通过正交试验设计,得出对共混物强度性能的影响程度从大到小的顺序为共混比、环烷油用量、炭黑用量和流动助剂用量。

参考文献:

- [1] 邓本诚,李俊山.橡胶塑料共混改性[M].北京:中国石化出版社,1996.475.
- [2] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997.390.
- [3] 宋文华,何金良,潘少波.SBR/PE共混体系的研究[J].高分子材料,1992(1):14-16.
- [4] 邱桂学,许淑贞.用动态硫化法制备SBR/HDPE热塑性弹性体[J].合成橡胶工业,1990,13(2):117-121.
- [5] 张殿荣,马占兴,杨清芝.现代橡胶配方设计[M].北京:化学工业出版社,1994.143.

收稿日期:2000-03-19

Study on SBR/PP blend prepared with dynamic vulcanization

GUO Hong-ge, SHAO Chang-hong, GU Qin-cui, FU Zheng, PAN Jiong-xi

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The SBR/PP blend was prepared with the dynamic vulcanization on a two-roll mill. The influence of different curing systems, blending ratios, mixing cycle times, carbon black levels, naphthenic oil levels, and fluid agent levels on the physical properties of blend was investigated. The results showed that the better physical properties of blend were obtained by using PP with low crystallinity and melt index, semi-efficient curing system, 70/30~60/40 SBR/PP blending ratio and mixing cycle for 9 min. It was found through orthogonal experimental design that the tensile strength and hardness of blend increased, and the elongation at break decreased as the level of carbon black increased; and the naphthenic oil and fluid agent showed an adverse effect trend on the physical properties when compared with carbon black.

Keywords: SBR; PP; blend; dynamic vulcanization

启事 2 则: (1)《第十一届全国轮胎技术研讨会论文集》尚有少量存余出售,定价每册 100 元。有需要者请速与本刊编辑部张川同志联系(电话:010-68156717)。(2)2001 年报刊征订工作即将开始,请广大读者勿忘到当地邮局办理《橡胶工业》订阅手续。《橡胶工业》杂志国内刊号为 CN 11-1812/TQ,国际标准刊号为 ISSN 1000-890X,国内邮发代号为 2-380,每期定价 10 元,全年 120 元。读者如有少量漏订,也可直接与本刊编辑部联系订阅。