

乙烯-辛烯共聚物/SBR 共混物的研究

刘 力, 田 明, 冯予星, 张继阳, 王泽沛

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了乙烯-辛烯共聚物(POE)/SBR 共混物的力学性能和相态结构。结果表明, 随着 POE8180(辛烯质量分数为 0.28)/SBR 共混比(除 50/50 外)增大, 共混物的力学性能提高; POE8003(辛烯质量分数为 0.18)用量不超过 40 份时, 随着 POE8003/SBR 共混比增大, 共混物的力学性能提高; POE8003 制成粘度较大的炭黑母料后再与 SBR 母炼胶共混, 可提高共混物的力学性能。POE8180 与 SBR 的共混温度为 120 °C 时共混物的综合力学性能最佳; POE8180/SBR 共混物为两相结构, POE8180/SBR 共混比为 40/60 时共混物呈互穿网络结构。

关键词: 共混物; 乙烯-辛烯共聚物; SBR

中图分类号: T Q325. 1; T Q333. 1 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)04-0201-04

PE/SBR 共混物是典型的橡塑共混体系, 具有力学性能、耐磨性能、耐油性能和外观性能好的特点。乙烯-辛烯共聚物(POE)的结构类似于 PE, 辛烯质量分数为 0.20 ~ 0.30。由于 POE 的相对分子质量分布窄, 分子中的 PE 段是结晶相, 因此 POE 不仅力学性能好, 而且还具有热塑性, 同时辛烯长侧链还赋予其良好的耐屈挠疲劳性^[1]。

本课题对 POE/SBR 共混物的力学性能和相态结构进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

POE, 牌号 POE8180 和 POE8003(基本性能见表 1), 美国杜邦-道化学公司产品; SBR, 牌号 SBR1500, 兰州化学工业公司合成橡胶厂产品; 炭黑 N234, 天津海豚炭黑有限公司产品; 其它配合剂均为市售品。

1.2 配方

(1) SBR 母炼胶配方: SBR 100; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 促进剂 D 1; 促进剂 M 1; 防老剂 4010NA 1。

(2) POE/SBR 共混物配方: POE/SBR

表 1 POE8180 和 POE8003 的基本性能

性 能	POE8180	POE8003
辛烯质量分数	0.28	0.18
密度/(Mg·m ⁻³)	0.863	0.885
门尼粘度[ML(1+4)121 °C]	35	22
熔融指数/[g·(10 min) ⁻¹]	5	10
邵尔 A 型硬度/度	66	86
拉伸强度/MPa	10.1	30.3
扯断伸长率/%	> 800	700

(SBR 母炼胶提供) 100; 硫黄 2。

1.3 仪器与设备

XLL-250 型拉力试验机, 广州材料实验机厂产品; LH-II 型硫化仪, 北京化工机械厂产品; H-800 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品。

1.4 加工工艺

(1) 在双辊开炼机上将 SBR 与配合剂混合制得 SBR 母炼胶。

(2) 在双辊开炼机上将 POE 塑化(POE8180 和 POE8003 的塑化辊温分别为 105 和 120 °C)后加入 SBR 母炼胶, 混合后在冷辊条件下加入硫黄并混匀。

(3) 试样在 25 t 平板硫化机上硫化。

2 结果与讨论

2.1 POE8180/SBR 共混物的力学性能

POE8180/SBR 共混物的力学性能见表 2。

表 2 POE8180/SBR 共混物的力学性能

项 目	POE8180/SBR 共混比										
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	100/0
硫化时间(150℃)/min	8	11	11	12	12	13	12	11	13	11	—
邵尔 A 型硬度/度	52	47	50	56	56	58	62	64	68	68	68
300%定伸应力/MPa	1.6	1.6	2.8	3.1	2.2	2.4	3.5	4.4	2.9	3.1	3.0
拉伸强度/MPa	1.9	2.6	5.1	6.9	7.3	3.6	8.9	7.0	8.6	13.7	10.0
扯断伸长率/%	360	480	500	600	660	485	655	515	765	830	880
扯断永久变形/%	0	8	12	24	28	34	70	66	120	144	180
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.6	18.3	24.1	26.6	30.8	29.4	32.7	35.1	33.1	31.8	28.8

从表 2 可以看出, POE8180/SBR 共混比小于 50/50 时, 随着 POE8180/SBR 共混比增大, 共混物的拉伸强度逐渐提高; POE8180/SBR 共混比为 50/50 时, 拉伸强度突然降低, 说明这时共混物不稳定, 两相间发生了相转变, 共混物的性能对共混工艺和共混温度的依赖性较强。从表 2 还可以看出, 随着 POE8180/SBR 共混比增大, 共混物的 300%定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形和撕裂强度均呈增大或提高趋势。

2.2 POE8003/SBR 共混物的力学性能

由于与 POE8180 相比, POE8003 的强度

高、熔融指数小, 因此可以确定 POE8003/SBR 共混物两相间发生相转变的 POE8003/SBR 共混比小于 50/50, 为此将共混物中 POE8003/SBR 的共混比确定在 0/100~40/60 范围内进行试验。POE8003/SBR 共混物的力学性能见表 3。从表 3 可以看出, 随着 POE8003/SBR 共混比增大, 共混物的各项性能均呈增大或提高趋势; POE8003/SBR 共混比为 40/60 时, 共混物的性能发生突变, 即拉伸强度提高幅度超过 1 倍、扯断伸长率增大幅度接近 1 倍, 说明这时共混物两相间发生了相转变。

表 3 POE8003/SBR 共混物的力学性能

项 目	POE8003/SBR 共混比							
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70	40/60
硫化时间(150℃)/min	8	12	14	13	14	12	11	14
邵尔 A 型硬度/度	52	60	62	65	70	75	70	76
300%定伸应力/MPa	1.6	1.7	2.1	2.3	2.9	2.8	2.6	3.6
拉伸强度/MPa	1.9	1.7	3.2	3.8	6.0	7.8	8.1	17.4
扯断伸长率/%	360	300	440	460	540	600	640	880
扯断永久变形/%	0	8	8	16	20	32	48	88
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.6	—	21.6	24.4	31.7	29.2	34.7	38.5

由于 POE8003 的门尼粘度[ML(1+4)121℃]仅为 22, 而且 POE8003 对温度很敏感, 塑化过程中强剪切作用产生的温升会使其粘度大大降低^[2], 而 SBR 母炼胶的门尼粘度[ML(1+4)121℃]为 30, 因此 POE8003 与 SBR 的共混不是等粘度共混。为此, 我们在 POE8003 中加入炭黑以提高其粘度后再与 SBR 母炼胶共混。POE8003 炭黑母料(配方: POE8003 100; 抗氧剂 1010 1; 炭黑 变量)与 SBR 母炼胶共混的共混物性能见表 4。从表 4 可以看出, 随着 POE8003 炭黑母料中炭黑用量增大, 共混物的 300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度呈增大或提高的趋势, 炭黑用量达到 30 份

后, 共混物的各项性能趋于稳定。这是因为: ① POE8003 炭黑母料的炭黑用量为 30 份时, POE8003 炭黑母料的门尼粘度[ML(1+4)121℃]为 31, 与 SBR 母炼胶的门尼粘度接近, POE8003 炭黑母料与 SBR 母炼胶的共混是等粘度共混; ② POE8003 炭黑母料的炭黑用量超过 30 份时, 过量的炭黑会破坏 POE8003 的结晶结构, 使 POE8003 炭黑母料的强度下降; ③ 对共混物而言, POE8003 炭黑母料中含有的炭黑量很小, 即使共混过程中 POE8003 炭黑母料的炭黑向 SBR 相大量迁移, 迁移的炭黑也起不到对 SBR 的补强作用。

表4 POE8003(炭黑母料)/SBR共混物的力学性能

项 目	POE8003(炭黑母料)的炭黑用量/份						
	0	10	15	20	25	30	50
硫化时间(150℃)/min	12	12	12	13	12	12	13
300%定伸应力/MPa	2.9	2.8	3.1	3.2	3.5	3.8	4.2
拉伸强度/MPa	6.0	7.1	7.3	7.5	5.9	9.5	9.7
扯断伸长率/%	540	540	500	540	440	520	520
扯断永久变形/%	20	24	24	20	24	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31.7	31.5	29.0	35.0	31.2	34.4	34.4

注: POE8003/SBR共混比为20/80。

2.3 共混温度对 POE8180/SBR 共混物力学性能的影响

共混温度对 POE8180/SBR 共混物力学性能的影响见表5。从表5可以看出,共混温度为120℃时 POE8180/SBR 共混物的综合力学性能最好。因此,POE8180与SBR的共混温度为120℃最佳。

表5 共混温度对 POE8180/SBR 共混物力学性能的影响

项 目	共混温度/℃			
	105	110	115	120
硫化时间(150℃)/min	10	11	9	10
300%定伸应力/MPa	2.0	2.2	2.8	2.4
拉伸强度/MPa	6.5	9.1	7.1	9.9
扯断伸长率/%	680	700	640	720
扯断永久变形/%	36	32	8	28

注: POE8180/SBR共混比为40/60。

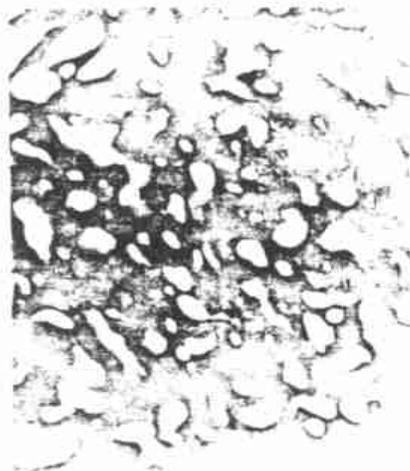
2.4 POE8180/SBR 共混物的相态结构

POE8180/SBR 共混物断面的 TEM 照片如图1所示。从图1可以看出,POE8180明显为分散相。在 POE8180/SBR 共混比为20/80的共混物中,POE8180的粒子粒径(0.3~0.5 μm)较小,分布较均匀,说明 POE8180与SBR具有良好的相容性;在 POE8180/SBR 共混比为40/60的共混物中,POE8180和SBR均为条状聚集状态,呈互穿网络结构,这种结构利于应力分散^[3]。

3 结论

(1)随着 POE8180/SBR 共混比增大,共混物的力学性能提高。

(2)POE8003 用量不超过40份时,随着 POE8003/SBR共混比增大,共混物的力学性能



(a) POE8180/SBR 并用比为20/80



(b) POE8180/SBR 并用比为40/60

图1 POE8180/SBR 共混物断面的 TEM 照片提高。

(3)共混温度为120℃时 POE8180/SBR 共混物的综合力学性能最好。

(4)POE8180/SBR 共混物为两相结构, POE8180/SBR 共混比为40/60时共混物呈互

穿网络结构。

参考文献:

[1] 刘力. 聚烯烃热塑性弹性体 POEs 的配方-性能研究及改性 PP 共混合金的结构-性能研究[D]. 北京: 北京化工

大学, 1999.

[2] 田明, 张立群, 向雪花, 等. 聚烯烃弹性体的流变性能[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(5): 303.

[3] 杨金平, 杜江山, 李玮, 等. 氯磺化聚乙烯/SBR 共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 204.

收稿日期: 2000-11-06

Study on POE/SBR blend

LIU Li, TIAN Ming, FENG Yu-xing, ZHANG Ji-yang, WANG Ze-pei

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mechanical properties and phase structure of POE/SBR blend were investigated. The results showed that the mechanical properties of POE8180/SBR blend improved as the proportion of POE8180 (the octylene content was m28%) increased except for the blend with the blending ratio of 50/50; the mechanical properties of POE8003/SBR blend improved as the proportion of POE8003 (the octylene content was m18%) increased up to 40; the mechanical properties of blend improved when POE8003 was mixed to form a carbon black masterbatch with high viscosity and then blended with SBR masterbatch; the optimum comprehensive mechanical properties of blend were obtained when POE8180 was blended with SBR at 120 °C; and POE8180/SBR blend possessed two-phase structure and existed as IPN structure when the blending ratio of POE8180/SBR was 40/60.

Keywords: blend; POE; SBR

双星高档鞋生产基地建成

中图分类号: TS943.714 文献标识码: D

2001年1月12日, 双星集团高档鞋基地落成剪彩仪式在青岛开发区举行。与此同时可生产3种不同工艺, 即硫化鞋、冷粘鞋和皮鞋, 具有国际领先水准的综合生产线也正式投入使用。

双星高档鞋生产基地主要以生产中、高档双星产品为主, 年产量可超过1000万双。这是双星集团新世纪致力于建立科技型鞋城规划的第1个基地。该基地从制帮到成型的200多道工序突破了原有的单一制鞋技术, 全部按照3种制鞋工艺的要求而设置, 其所拥有的8条生产线是国内最先进、单线生产能力最强、跨度最大的综合制鞋流水线。其制鞋流水线达到了投资少、见效快的目的, 投入使用后所生产的产品不仅可以满足国内市场需求, 而且80%将远销到30多个国家和地区。

双星高档鞋基地的建成, 标志着双星集团

驶入了以高科技产业全面提升品牌的快车道, 标志着该集团在国际制鞋业的生产工艺和生产技术上有了新的突破和创新, 是双星名牌进入高级阶段的标志。

近年来, 双星面临着中国即将加入WTO的发展趋势, 在鞋业市场竞争日趋激烈的情况下, 致力于以科技兴企, 加快了科技开发与投入的力度。如以集团拥有全国制鞋业唯一的国家级技术开发中心为科技孵化器, 逐步在全国重要城市和鞋业信息中心汇聚地成立了技术开发中心, 并以其为依托建立了中小型专业制鞋企业以及配套企业。据统计, 双星近5年来的科技总投入就达2亿多元, 直接和间接创造的经济效益占集团效益总额的1/3, 为社会解决了近2万名劳动力。

高档鞋基地的建成, 实现了双星十几年来改变传统工艺的思路, 完成了硫化鞋和冷粘鞋合并成一种工艺的愿望。

(摘自《中国化工报》, 2001-01-20)