

BR/EVA/HIPS TPV 的制备和性能研究

张艺馨,于文娟,王兆波*

(青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:采用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改善 BR/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)/高抗冲聚苯乙烯(HIPS)共混物的界面相容性,通过动态硫化法制备 BR/EVA/HIPS TPV,并对其性能进行研究。结果表明:未加入 SBS 的 BR/EVA/HIPS 共混物未表现出橡胶类弹性体特征,而加入适量 SBS 的共混物表现出典型橡胶类弹性体特征;当 SBS 用量为 8~12 份时,BR/EVA/HIPS TPV 的综合物理性能较好,拉伸断面平滑,界面相容性良好。

关键词:BR;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;高抗冲聚苯乙烯;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;热塑性硫化胶

中图分类号:TQ333.2;TQ334.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0596-05

1962 年,A. M. Gessler 等^[1]提出了动态硫化制备热塑性硫化胶(TPV)的方法,之后 W. K. Fisher^[2]和 A. Y. Coran 等^[3-5]分别对部分动态硫化和全动态硫化体系进行了深入研究。TPV 是热塑性弹性体(TPE)的一种,微观呈现海-岛结构,在熔融态下具有可塑性,在常温下具有类似橡胶的高弹性。

相对未交联或轻度交联的橡塑共混体系而言,动态硫化体系的物理性能显著改善,这是由于交联橡胶粒子的形态更为稳定所致。但是,通常情况下橡胶与塑料是不相容的,这就不可避免地出现一定程度的相分离,并导致共混物性能劣化。在动态硫化体系中加入相容剂,可有效增强界面作用,改善共混物性能^[4-5]。嵌段和接枝共聚物被广泛用于提高共混体系的界面相容性,带有特定官能团的高分子或偶联剂的反应性增容也因低成本而受到关注^[6]。

目前文献报道的动态硫化体系以 EPDM/聚丙烯和 NBR/聚酰胺居多。赵洪玲等^[7]采用动态硫化法成功制备了 SBR/高抗冲聚苯乙烯(HIPS)TPV。BR 是仅次于 SBR 的第二大通用 SR,具有弹性高、耐磨性能好、耐低温及动态性能优等特点,目前尚未见共混型 BR/HIPS TPV 的报道。本工作采用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

(SBS)改善 BR/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)/HIPS 共混物的界面相容性,通过动态硫化法制备 BR/EVA/HIPS TPV,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BR,牌号 9000,顺式 1,4-结构质量分数为 0.96,中国石油新疆独山子石化公司产品;HIPS,牌号 622P,聚丁二烯质量分数为 0.075,上海赛科石油化工有限责任公司产品;EVA,牌号 630,乙酸乙烯酯质量分数为 0.17,日本东曹公司产品;SBS,牌号 YH-792,苯乙烯质量分数为 0.40,湖南岳阳巴陵石油化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机和 50 t 平板硫化机,上海群翼橡塑机械有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-AI-7000S 型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A 型硬度计,上海险峰电影机械厂产品;JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.3 试样制备

在低温开炼机上按配方将 BR 制成母炼胶。BR 胶料配方为:BR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 D 1.5,防老剂 4010 0.5,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1.2,促进剂 TMTD 0.35。

将 HIPS,EVA 和 SBS 的混合物于 160 ℃高

作者简介:张艺馨(1987—),女,黑龙江鹤岗人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事动态硫化热塑性硫化胶的研究。

* 通信联系人

温开炼机上充分熔融塑化后,加入 BR 母炼胶进行动态硫化,动态硫化条件为 160 ℃×8 min。

将动态硫化后的胶料在 180 ℃平板硫化机上预热 5 min,排气 3~5 次,然后保压 10 min,再冷压 10 min,裁片制样。

1.4 测试分析

共混物拉伸断面形貌采用 SEM 观察,观察前试样在真空条件下喷金。共混物的物理性能按

相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 共混比对 BR/EVA/HIPS 共混物性能的影响

本工作采用的 BR 胶料在 160 ℃下的 t_{90} 为 8.01 min,且硫化平坦期长,适宜在开炼机上进行动态硫化操作。共混比对 BR/HIPS 共混物物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 共混比对 BR/HIPS 共混物物理性能的影响

项 目	BR/HIPS 共混比							
	0/100	30/70	40/60	50/50	60/40	65/35	70/30	100/0 ¹⁾
邵尔 A 型硬度/度	97	96	95	95	92	87	84	51
拉伸强度/MPa	21.5	11.7	8.6	7.5	5.0	3.7	2.9	1.8
拉断伸长率/%	40	25	23	27	29	34	30	207
拉断永久变形/%	13	8	5	5	5	4	6	3
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	106	56	40	33	22	17	12	12

注:1)BR 静态硫化胶,配方同动态硫化配方,硫化条件为 160 ℃×8 min。

从表 1 可以看出:BR 静态硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度均较低,而 HIPS 则是强度较高的热塑性塑料;随着 BR 用量的增大,共混物的拉伸强度和撕裂强度大幅度下降,而邵尔 A 型硬度仅略有降低,拉断永久变形始终保持很低水平。

从表 1 还可以看出,所有共混物的拉断伸长率均不高于 40%,远低于 ASTM D 1566—2007a《橡胶相关标准术语》规定的橡胶类弹性体拉断伸长率大于 100%的要求,这种共混物不属于橡胶类弹性体。理论上讲,HIPS 为苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物,与 BR 应该具有一定的相容性,但表 1 的测试结果却未能验证这一点,这可能是由于 HIPS 中聚丁二烯含量相对较低、聚丁二烯中乙烯基含量高以及苯乙烯在聚丁二烯上的接枝对其结构单元的改变等因素降低了两相的相容性所致。

在动态硫化过程中,单纯将 HIPS 与 BR 混炼胶进行动态硫化,工艺性能较差,动态硫化产物外观为碎渣状,模压成型性亦不理想。根据前期工作经验,在体系中加入适量的 EVA 可显著改善工艺性能。采用 5 份 EVA 等量部分替代 HIPS 得到的 BR/EVA/HIPS 共混物(共混比为 65/5/30)性能如下:邵尔 A 型硬度 85 度,拉伸

强度 3.2 MPa,拉断伸长率 35%,拉断永久变形 4%,撕裂强度 14 kN·m⁻¹。由此可见,加入 EVA 后,共混物的拉伸强度和撕裂强度略有下降,但由于 EVA 具有良好的流动性,使共混体系的加工性能明显改善,但所得共混物仍不属于橡胶类弹性体。

2.2 SBS 对 BR/EVA/HIPS 共混物性能的影响

考虑 BR 和 HIPS 的分子结构特点,选用 SBS 改善 BR/EVA/HIPS 共混物的界面相容性。SBS 用量对 BR/EVA/HIPS 共混物邵尔 A 型硬度和拉伸强度的影响如图 1 所示。

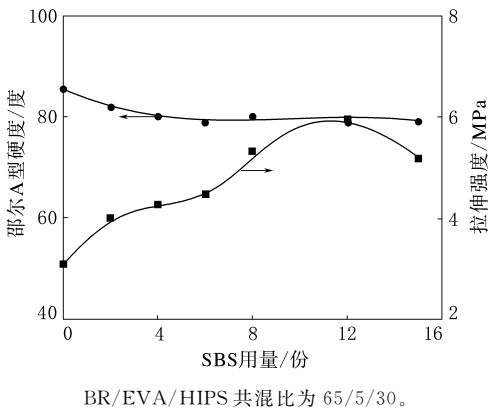


图 1 SBS 用量对 BR/EVA/HIPS 共混物邵尔 A 型硬度和拉伸强度的影响

从图1可以看出:随着SBS用量的增大,共混物拉伸强度先明显增大,当SBS用量为12份时达到最大,随后缓慢下降;共混物邵尔A型硬度总体变化不大,这主要是由于所用SBS的邵尔A型硬度为90度,因此对体系硬度影响甚微。

SBS用量对BR/EVA/HIPS共混物拉断伸长率和拉断永久变形的影响如图2所示。

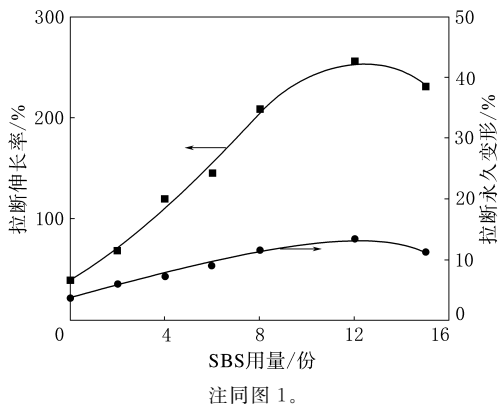


图2 SBS用量对BR/EVA/HIPS共混物拉断伸长率和拉断永久变形的影响

从图2可以看出:随着SBS用量的增大,共混物拉断伸率先显著增大,当SBS用量为12份的时达到最大,随后略有减小;拉断永久变化的变化规律与拉断伸长率一致,但变化幅度很小,拉断永久变形始终在15%以下。

根据ASTM D 1566—2007a规定,符合拉断伸长率大于100%且100%拉伸永久变形小于50%的材料即可归属于橡胶类弹性体,本工作测试拉断永久变形,测试条件比100%拉伸永久变形严格。从图2可以看出,当SBS用量超过4份时,动态硫化共混物即可归属于TPV。

SBS用量对BR/EVA/HIPS共混物撕裂强度的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着SBS用量的增大,共混物撕裂强度增大,当SBS用量为12份时,撕裂强度可提高100%以上。

综上所述,在BR/EVA/HIPS共混物中加入适量的SBS,共混物的拉断伸长率大幅度提高,且拉断永久变形仍保持较低,动态硫化共混物属于TPV。相容剂SBS的存在,不仅可以促进TPV中交联的橡胶粒子在树脂基体中良好分散,还会强化两相界面作用。SBS分子链中的聚丁二烯链

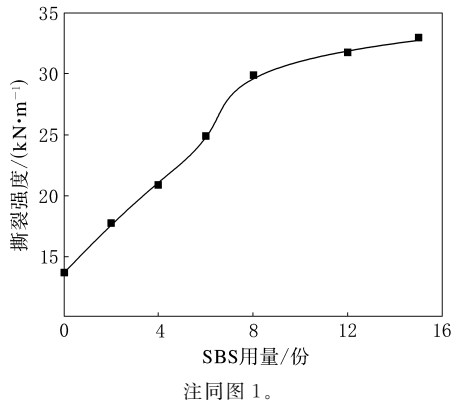


图3 SBS用量对BR/EVA/HIPS共混物撕裂强度的影响

段和聚苯乙烯链段分别与BR和HIPS有良好的相容性,SBS在界面处起到了桥梁作用,促进了大分子间的相互渗透,两相界面作用得到显著增强^[8]。此外,SBS中的聚丁二烯链段含有大量双键,虽然SBS分散在HIPS相中,但也可能与BR共交联,在界面处产生一定的化学键合,从而更有效地改善界面作用。TPV的物理性能主要由树脂连续相所赋予,但界面作用增强后,橡胶相可承担更多外力,进一步提高TPV的强度;界面作用的强化也可使TPV受到拉伸作用时界面处的树脂相发生塑性形变,而不至于过早发生界面分离。J. Oderkerk等^[9-10]认为,在外力场作用下拉伸时,TPV中橡胶粒子外围赤道附近的薄层树脂会发生强迫塑性形变;当去掉外力发生松弛时,这部分塑性形变将在高弹性橡胶相回复作用的带动下被拉回来,因此TPV的拉断永久变形较小。

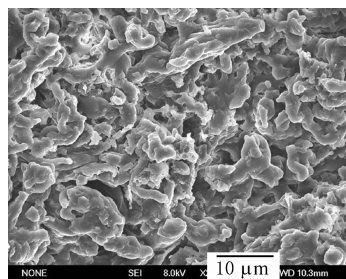
值得注意的是,当SBS用量超过12份后,TPV的物理性能有降低趋势,这可能是由于过多的SBS会严重割裂基体HIPS的连续性所致。

2.3 SEM分析

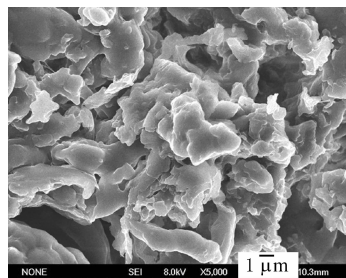
加入SBS前后BR/EVA/HIPS共混物的SEM照片分别如图4和5所示。

从图4可以看出,未加入SBS的共混物拉伸断面分布着数量、尺寸较大且形状不规则的块状物,这些块状物虽然底部仍与基体连接,但彼此间相对孤立存在、堆砌较松散[见图4(b)],这可能是由于BR与HIPS之间的界面结合不佳,在外力作用下发生微观相分离所致。

从图5可以看出,加入SBS的共混物拉伸断



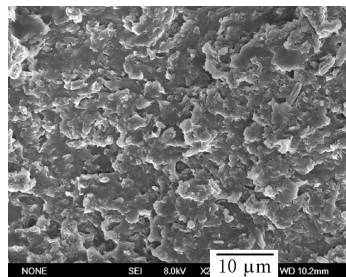
(a)放大 2 000 倍



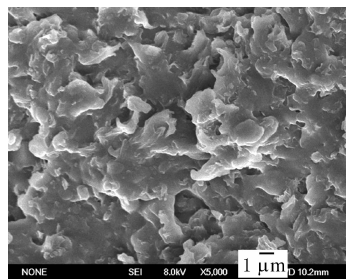
(b)放大 5 000 倍

注同图 1。

图 4 未加入 SBS 的 BR/EVA/HIPS 共混物 SEM 照片



(a)放大 2 000 倍



(b)放大 5 000 倍

注同图 1。

图 5 加入 8 份 SBS 的 BR/EVA/HIPS 共混物 SEM 照片
面更为平坦,断面为一个整体,表面仅有少量尺寸较小的粒子,在大变形后拉伸断面能够很好地回复且整体保存良好。这表明 SBS 强化了两相之间的界面结合,即使在大应力的破坏作用下,断面处仍能保持微观相结构的完整。从图 5(b)可以

看出,拉伸断面存在少量由于 HIPS 塑性形变而形成的撕裂带,塑性形变在试样断裂后未能实现完全回复,导致 TPV 存在部分残留形变。

3 结论

(1)未加入 SBS 的 BR/EVA/HIPS 共混物未表现出橡胶类弹性体特征,而加入适量 SBS 的共混物属于 TPV。

(2)当 SBS 用量为 8~12 份时,BR/EVA/HIPS TPV 的综合物理性能较好。

(3)加入 SBS 后,BR/EVA/HIPS TPV 的拉伸断面平滑,界面相容性良好,未发生微观相分离。

参考文献:

- [1] Gessler A M, Haslett W H Jr. Process for Preparing a Vulcanized Blend of Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber[P]. USA:USP 3 037 954,1962-06-05.
- [2] Fischer W K. Thermoplastic Blend of Partially Cured Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic[P]. USA:USP 3 758 643,1973-09-11.
- [3] Coran A Y, Das B, Patel R P. Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin [P]. USA: USP 4 130 535,1978-12-19.
- [4] Corley B E, Radusch H J. Intensification of Interfacial Interaction in Dynamic Vulcanization[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics,1998,37(2):265-273.
- [5] Orr C A, Cernohous J J, Guegan P, et al. Homogeneous Reactive Coupling of Terminally Functional Polymers [J]. Polymer,2001,42(19):8171-8178.
- [6] Jansen P, Garcia F G, Soares B G. Effect of Mercapto-modified Ethylene-vinyl Acetate on the Curing Parameters and Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Vulcanized Nitrile Rubber/Ethylene-vinyl Acetate Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,90(9):2391-2399.
- [7] 赵洪玲,王兆波,程坤坤,等. SBR/HIPS TPV 的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(10):593-597.
- [8] Liu X, Huang H, Xie Z Y, et al. EPDM/Polyamide TPV Compatibilized by Chlorinated Polyethylene[J]. Polymer Testing, 2003,22(1):9-16.
- [9] Oderkerk J, Groeninckx G. Investigation of the Deformation and Recovery Behavior of Nylon-6/Rubber Thermoplastic Vulcanizates on the Molecular Level by Infrared-Strain Recovery Measurements[J]. Macromolecules, 2002, 35 (10): 3946-3954.
- [10] Oderkerk J, Schaetzen G D, Goderis B, et al. Micromechanical Deformation and Recovery Processes of Nylon-6/Rubber

Thermoplastic Vulcanizates as Studied by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy[J]. Macro-

molecules, 2002, 35(17): 6623-6629.

收稿日期: 2011-04-28

Preparation and Properties of BR/EVA/HIPS TPV

ZHANG Yi-xin, YU Wen-juan, WANG Zhao-bo

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The interfacial compatibility of BR/EVA/high impact polystyrene(HIPS) blend was improved by SBS, the BR/EVA/HIPS thermoplastic vulcanizate(TPV) was prepared by dynamic vulcanization, and its properties were investigated. The results showed that, the BR/EVA/HIPS blend without SBS did not show rubbery behavior, and the blend with proper level of SBS showed typical rubber behavior. When the addition level of SBS was 8~12 phr, the comprehensive physical properties of BR/EVA/HIPS TPV were better, and the tensile fracture surface was relatively smooth, indicating good interfacial compatibility.

Key words: BR; EVA; high impact polystyrene; SBS; thermoplastic vulcanizate

邓禄普成为韩国某新型通用直升机 独家轮胎供应商

中图分类号: TQ336.1+1 文献标志码: D

英国《中部商业新闻》(www.midlandsbusinessnews.co.uk)2011年2月17日报道:

邓禄普航空轮胎公司透露, 近日已经与韩国航空工业公司(KAI)签订合约, 成为韩国某新型通用直升机(KUH)——Surion的独家轮胎供应商。

Surion直升机是韩国自主研发的新机型, 以替代服役多年的500MD和UH-1H直升机。Surion直升机于2010年年初首飞成功, 目前该机的订购量已超过245架。

该新型直升机可执行包括空中打击、投送兵力及后勤运输、搜索和救援、指挥和控制等多项任务。因此, 该机型对于多山的韩国是非常实用的。KAI还有意将其改型为商用机。

邓禄普航空轮胎公司董事长Ian Edmondson说: “KAI公司是一家成长性很好的企业。近年来, 该公司开发了一系列旋翼、固定翼军用和民用飞机。长期以来, 我们彼此信任并相互支持。签下新的合约也是基于我们良好的合作关系。我们一直是韩国军方航空轮胎独家供应商, 我们所提供的产品和服务项目已超过100个。由此充分证

明, 我们的产品和服务是高品质的。与KAI公司签署的上述协议将进一步提升邓禄普品牌对亚洲航空工业的影响力。我们重视在亚洲的发展, 并为此新建了一家新胎配送及旧胎翻新中心, 以便为亚太地区客户提供更快捷的服务。”

(曙光橡胶工业研究设计院 邓海燕摘译)

低滚动阻力轮胎的胎面胶料以及 采用该胎面胶的轮胎

中图分类号: TQ333.1; TQ336.1 文献标志码: D

由杭州中策橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 101792545A, 公开日期 2010-08-04)“低滚动阻力轮胎的胎面胶料以及采用该胎面胶的轮胎”, 涉及的胎面胶配方为: 溶聚丁苯橡胶(SSBR) 65~85, BR或NR 15~35, 高性能橡胶助剂 Nanoprene 10~20, 炭黑 6~40, 白炭黑 45~80, 硅烷偶联剂 3~6, 高芳烃油 20~45, 增粘树脂 1~5, 氧化锌 1~4.5, 硬脂酸 0.5~2.5, 硫黄 1.5~3.5, 促进剂 2~5。其中, SSBR中苯乙烯质量分数不大于0.35, 乙烯基质量分数为0.35~0.65。该胎面胶料60℃下的 $\tan\delta$ 为0.11~0.14, 0℃下的 $\tan\delta$ 大于0.35, 以保证抓着性能。

(本刊编辑部 马晓)