

# 动态硫化丙烯酸酯橡胶/聚对苯二甲酸乙二醇酯热塑性弹性体补强体系的研究

于海宁, 韩吉彬, 段红云, 伍社毛, 张立群\*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**采用动态硫化法制备丙烯酸酯橡胶(ACM)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热塑性硫化胶(TPV), 并研究硅土、炭黑和白炭黑对 TPV 物理性能、流变性能和耐油性能的影响。结果表明:与硅土和炭黑相比,白炭黑对 ACM/PET TPV 的补强效果较好;白炭黑的填料网络结构使 TPV 的表现粘度明显增大;白炭黑的加入能够提高 TPV 的物理性能和耐油性能,当白炭黑用量为 50 份时,所制得的 ACM/PET TPV 综合性能最佳。

**关键词:**丙烯酸酯橡胶;聚对苯二甲酸乙二醇酯;热塑性弹性体;补强剂

**中图分类号:**TQ333.97;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)09-0551-04

1962 年 A. M. Gessler 等<sup>[1]</sup>首次提出用动态硫化法制备热塑性硫化胶(TPV)后, A. Y. Coran 等<sup>[2]</sup>对动态硫化法制得的 TPV 进行了深入研究,指出橡胶相的粒径在 2  $\mu\text{m}$  以下时材料具有类似于传统硫化胶的应力-应变性能特征。与传统的热固性硫化胶相比,热塑性弹性体具有加工方便、生产效率高、可循环利用、设备投资少等特点,并可采用挤出、注射、吹塑等方法进行加工<sup>[3-4]</sup>。

丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优良的耐油和耐高温性能,而聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有高结晶度和耐高温的优点。对于 ACM 与 PET 的共混体系,两者均属于极性材料,相容性较好,理论上可以形成性能较好的 TPV 材料,同时具备两种材料的优点。此共混体系的研究在国内外还没有报道。但是 ACM 是非结晶性橡胶,生胶的拉伸强度仅为 2 MPa,因此需添加补强剂才可以使用<sup>[5]</sup>。橡胶加工中常用的补强剂有活性填料和惰性填料。近年来用纳米粒子材料填充改性热塑性弹性体受到普遍关注。纳米粒子材料可以在降低成本的同时提高热塑性弹性体的物理性能<sup>[6-8]</sup>。本工作采用动态硫化法制备 ACM/PET

TPV,研究硅土、炭黑和白炭黑 3 种补强剂对 TPV 物理性能、微观结构和耐油性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

ACM, 牌号 AR72HF, 日本瑞翁公司产品; PET, 牌号 HVPET-102, 中国石化北京燕山石化分公司产品;白炭黑, 牌号 Z-142, 法国罗地亚公司产品;硅土, 牌号 325, 广州广盈贸易有限公司提供;炭黑, 牌号 N550, 美国卡博特公司产品。

### 1.2 试验配方

ACM 65, PET 35, 氧化锌 6, 硬脂酸 2, 硫化剂 TCY 1.5, 促进剂 BZ 2.25, 补强剂变品种、变量。

### 1.3 设备和仪器

JIC-725 型开炼机, 广东湛江橡塑机械制备厂产品; SK-160B 型高温开炼机, 上海橡胶机械厂产品; PolyLab A 型哈克密炼机, 赛默飞世尔科技有限公司产品; ZSK-25 型双螺杆挤出机, 德国 WP 公司产品; XLB-D 400 $\times$ 400 型热压机和 XLB-D 350 $\times$ 350 型冷压机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; Instron 3211 型毛细管流变仪, 英国 Instron 公司产品; H800-I 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品。

**基金项目:**国家重点基础研究发展计划项目(2011CB606003)

**作者简介:**于海宁(1986—), 女, 山东烟台人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事热塑性硫化胶的研究和制备。

\* 通信联系人

## 1.4 试样制备

首先将 PET 在 100 ℃ 烘箱中干燥 12 h, 再将高温开炼机升温至 240 ℃, 将干燥后的 PET 颗粒置于开炼机上熔融, 然后加入 ACM, 混合均匀后下片; 试片冷却后在常温开炼机上加入硫化剂等加工助剂, 混合均匀后在双螺杆挤出机上进行动态硫化。TPV 在 245 ℃ 的平板硫化机上先预热 10 min, 保压 4 min, 然后冷压至室温, 再制成标准的试样。

## 1.5 性能测试

### 1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试; 拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试; 撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 采用新月形试样; 压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试, 试验条件为  $(150 \pm 2)^\circ\text{C} \times 72 \text{ h}$ 。

### 1.5.2 微观结构

将 TPV 试样进行冷冻超薄切片, 并用四氧化钨染色, 采用 TEM 观察试样的微观结构。

### 1.5.3 流变性能

采用毛细管流变仪对 ACM/PET TPV 的流变性能进行测试并观察挤出物外貌。试验条件: 250 ℃ 下预热 8 min 后挤出。

### 1.5.4 耐油性能

耐油性能按照 GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试, 试验液体为 ASTM 3# 油, 试样尺寸为 25 mm × 50 mm × 2 mm, 试验条件为 150 ℃ × 48 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理性能

补强剂对 ACM/PET TPV 物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 加入白炭黑的 TPV 的 100% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度的增幅明

表 1 补强剂对 ACM/PET TPV 物理性能的影响

| 项 目                          | 空白  | 硅土  | 炭黑  | 白炭黑 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 82  | 88  | 95  | 96  |
| 100% 定伸应力/MPa                | 1.3 | 2.1 | 1.7 | 5.2 |
| 拉伸强度/MPa                     | 1.9 | 2.1 | 2.4 | 7.4 |
| 拉断伸长率/%                      | 337 | 120 | 126 | 242 |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 19  | 17  | 23  | 42  |

注: 补强剂用量均为 50 份。

显, 这说明白炭黑对 ACM/PET TPV 体系具有良好的补强效果。硅土和炭黑 N550 的加入并未使 TPV 的物理性能明显提高, 这可能是由于硅土属于惰性填料, 与橡胶和聚酯分子间相互作用力较弱, 界面相容性不佳导致补强效果不明显。在动态硫化过程中, 橡胶发生相态反转成为分散相, 炭黑粒子是活性填料, 与橡胶分子链之间相互作用力强, 从而阻碍了相态反转过程, 因此所制备的 TPV 性能较差。白炭黑与橡胶分子链的作用力比硅土强、较炭黑弱, 使体系较好地完成相态反转同时起到补强作用, 是该体系理想的补强剂, 所制备 TPV 的物理性能较好。

白炭黑用量对 ACM/PET TPV 物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 白炭黑用量对 ACM/PET TPV 物理性能的影响

| 项 目                          | 白炭黑用量/份 |      |     |     |     |     |
|------------------------------|---------|------|-----|-----|-----|-----|
|                              | 0       | 30   | 40  | 50  | 60  | 70  |
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 82      | 88   | 94  | 96  | 97  | 98  |
| 100% 定伸应力/MPa                | 1.3     | 4.1  | 5.5 | 6.7 | 0.5 | 0.4 |
| 拉伸强度/MPa                     | 1.9     | 5.4  | 6.3 | 7.5 | 8.3 | 9.2 |
| 拉断伸长率/%                      | 337     | 257  | 245 | 242 | 165 | 118 |
| 拉断永久变形/%                     | 6.9     | 13.0 | 9.8 | 20  | 16  | 6   |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 19      | 33   | 38  | 45  | 54  | 61  |
| 压缩永久变形/%                     | 71      | 80   | 79  | 83  | 90  | 92  |

从表 2 可以看出, 当白炭黑用量分别为 30, 40 和 50 份时, ACM/PET TPV 的邵尔 A 型硬度、100% 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形逐渐增大, 而拉断伸长率减小, 这是因为随着白炭黑用量的增大, 白炭黑可以充分地分散在橡胶和聚酯分子链之间, 起到补强作用, 使体系的物理性能提高, 但是材料中橡胶所占的比例下降, 而体系的弹性由橡胶提供, 所以材料的弹性有所下降, 表现为拉断和压缩永久变形增大。当白炭黑用量大于 50 份时, TPV 的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度继续增大, 但是 TPV 的 100%

定伸应力和拉断伸长率急剧减小。因此 TPV 体系中白炭黑的最佳用量为 30~50 份。

## 2.2 微观结构

加入不同用量白炭黑的 TPV 的 TEM 照片

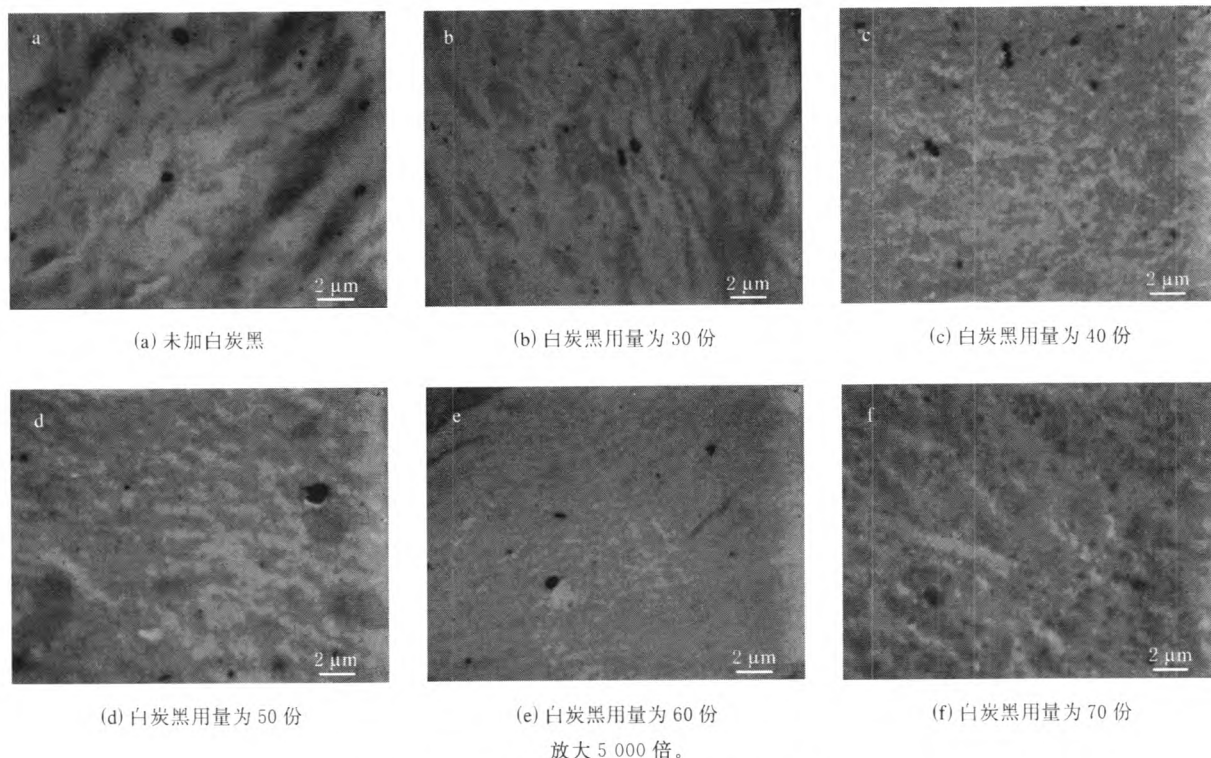


图 1 加入不同用量白炭黑的 TPV 的 TEM 照片

散在连续的塑料相中,这是典型的 TPV 结构。从图 1(b)可以看出,分散的橡胶相粒径变化不明显。从图 1(c~f)可以看出,随着白炭黑用量的增大,两相界面变得逐渐模糊,这是由于白炭黑用量过大,两相很难分辨,其中较黑的是橡胶相,而灰色部分为白炭黑干扰相。从图 1 还可以看出,白炭黑的加入使分散的橡胶粒子粒径变小且分布更加均匀。

## 2.3 流变性能

白炭黑用量对 ACM/PET TPV 流变性能的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,无论有无白炭黑,TPV 材料的表观粘度均随着剪切速率的增大而减小,表现出非牛顿流体的特征。未加入白炭黑时,TPV 的拉伸强度较小,表观粘度对剪切速率敏感,随着剪切速率的增大而减小较快。加入 30 份白炭黑后,在相同的剪切速率下,TPV 的表观粘度明显增大,且随着白炭黑用量的增大而增大。随着白

如图 1 所示,其中深色区域为四氧化钨染色的 ACM 相,浅色区域为 PET 相,深色小黑点为橡胶中的杂质。

从图 1(a)可以看出,橡胶相以岛屿的形式分

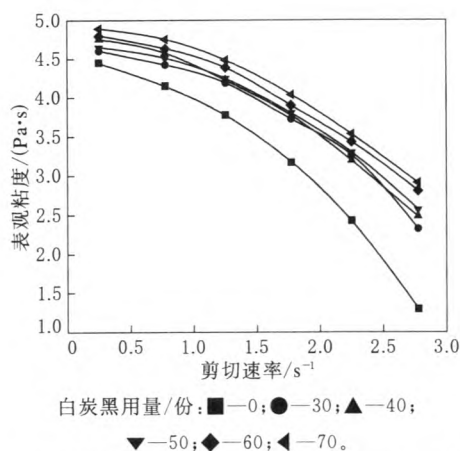


图 2 白炭黑用量对 ACM/PET TPV 流变性能的影响  
炭黑的加入,由于白炭黑的 Payne 效应,TPV 表观粘度对剪切速率的敏感度下降。

## 2.4 耐油性

当白炭黑用量分别为 0, 30, 40, 50, 60 和 70 份时, ACM/PET TPV 的质量变化率分别为 20.3%, 14.8%, 12.1%, 9.3%, 9.5% 和 9.9%。

随着白炭黑用量的增大,ACM/PET TPV 的质量变化率呈减小趋势,耐油性能提高。这一方面是由于白炭黑的补强作用使材料的界面相容性变好,因此耐油性能得以改善;另一方面白炭黑对PET 结晶起到了诱导成核作用,提高了聚酯的结晶度,使其耐油性能提高。

### 3 结论

(1) 与硅土、炭黑 N550 相比,白炭黑对 ACM/PET TPV 体系的补强效果最显著。

(2) 白炭黑的填料网络结构使 TPV 的表现粘度明显增大,白炭黑的加入能够提高 TPV 的耐油性能。

(3) 当补强剂用量为 30~50 份时,ACM/PET TPV 的物理性能最好;当白炭黑用量为 50 份时,ACM/PET TPV 的综合性能最佳。

### 参考文献:

[1] Gessler A M, Cranford, Haslett W H. Process for Preparing a

Vulcanized Blend of Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber[P]. USA: USP 3 037 954, 1962-06-05.

[2] Coran A Y, Patel R. Rubber Thermoplastic Compositions. Part II. NBR-Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53(4): 781-794.

[3] G 霍尔登, N R 莱格, R 夸克, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 153-154.

[4] 孙亚娟, 张美珍, 周凯梁, 等. EPDM/PP 热塑性动态硫化胶的进展[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(1): 46-50.

[5] 吴绍吟, 马文石. 丙烯酸酯橡胶的加工与性能[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(3): 1-5.

[6] 余庆彦, 田洪池, 韩吉彬, 等. 纳米  $\text{CaCO}_3$  对三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(6): 7-10.

[7] 韩秀萍, 李志君, 何祖飞, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  增强 NR/HDPE 共混型热塑性弹性的研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 3(18): 12-16.

[8] 魏福庆, 李志君, 殷茜, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  对天然橡胶/聚丙烯共混型热塑性弹性体的改性[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(3): 215-219.

收稿日期: 2013-03-10

## Study on Reinforcing System of Acrylate Rubber/Polyethylene Terephthalate Thermoplastic Vulcanizates

YU Hai-ning, HAN Ji-bin, DUAN Hong-yun, WU She-mao, ZHANG Li-qun

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

**Abstract:** The acrylate rubber (ACM)/polyethylene terephthalate (PET) thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization method, and the influence of different reinforcing agents (siliceous earth, carbon black and silica) on the physical properties, rheological property and oil resistance of ACM/PET TPV was investigated. The results showed that, compared with siliceous earth and carbon black, silica was more effective in the reinforcement of ACM/PET TPV. By adding silica, the apparent viscosity of ACM/PET TPV increased, and the physical properties and oil resistance of ACM/PET TPV were significantly improved. When the addition level of silica was 50 phr, the comprehensive properties of ACM/PET TPV was the best.

**Key words:** ACM; PET; thermoplastic elastomer; reinforcing agent

### 橡胶基阻尼材料及其制备方法

中图分类号: TQ336.4<sup>+</sup>2 文献标志码: D

由上海交通大学申请的专利(公开号 CN 102140207A, 公开日期 2011-08-03)“橡胶基阻尼材料及其制备方法”, 涉及橡胶基阻尼材料配方

为: 乙丙橡胶 0~200, 丁腈橡胶 0~200, 石油树脂 0~200, 酚醛树脂 0~200, 增塑剂 6~16, 过氧化物硫化剂 1~6。该材料可在保持原有阻尼峰值不明显下降的同时, 有效拓宽阻尼温域。

(本刊编辑部 赵敏)