

原材料·配方

POE用量对POE/BR共混物性能的影响

尹佳杰¹, 罗忠林², 罗发亮^{1*}, 马琴¹, 路晶¹, 刘永东¹

(1. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏神州轮胎有限公司, 宁夏 平罗 753400)

摘要:为拓宽顺丁橡胶(BR)的应用范围,采用聚烯烃类热塑性弹性体(POE)改善BR的拉伸性能和抗撕裂性能,研究POE用量对POE/BR共混物性能的影响。结果表明:随着POE用量的增大,POE/BR共混物的 t_{90} 缩短,门尼粘度增大,拉伸强度和撕裂强度明显提高;当POE用量达40份时,POE/BR共混物的拉伸强度和撕裂强度与未添加POE的BR硫化胶相比均提高近1.7倍,且拉伸断面的裂纹扩展更加粗糙。

关键词:顺丁橡胶;聚烯烃类热塑性弹性体;共混物;拉伸强度;撕裂强度

中图分类号:TQ333.2;TQ334.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)08-0603-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.08.0603



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

顺丁橡胶(BR)作为一种有规立构聚合物^[1-2],分子链中大量的内旋转C—C单键使其具有较高的链柔顺性,因此BR具有许多优点^[3-4],例如在所有橡胶中,BR弹性最好,同时在高温(60~80℃)下滞后损失小,故其具有较低的滚动阻力和较高的耐磨性能^[5]。目前,BR更多地应用于轮胎中^[6-8],部分应用于鞋底、输送带等其他橡胶制品中^[9-10]。然而BR存在拉伸强度和撕裂强度较低以及抗湿滑性能不良等问题,因此BR需要与其他橡胶共混以改善其性能,例如与溶聚丁苯橡胶共混可改善其抗湿滑性能^[11],与天然橡胶共混可改善其拉伸性能和抗撕裂性能。

目前的研究中,BR不再局限于与橡胶共混,也与树脂共混,例如,与聚丙烯树脂(PP)共混可以同时提升其冲击强度和拉伸强度^[12-13],与聚苯乙烯(PS)共混可以提升其综合性能^[14]。聚烯烃类热塑性弹性体(POE)既具有塑料的性质,又兼有橡胶的

特性,因而常被用于PP和聚乙烯等塑料的增韧^[15],同时也用于改善橡胶的相容性^[16]。文献[17]报道,POE能够在BR中发挥增容剂的作用,然而POE对BR性能的影响未见详细报道。基于此,本工作采用POE/BR共混,研究POE用量变化对POE/BR共混物性能的影响,以期BR的多功能化、高性能化应用提供技术支持。

1 实验

1.1 主要原材料

BR,牌号9000,中国石油大庆石化分公司产品;POE,美国陶氏公司产品;炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂、硫黄、促进剂均由宁夏神州轮胎有限公司提供。

1.2 配方

POE/BR(共混比变化) 100,炭黑 30,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 2,硫黄 2,促进

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划(对外合作专项)项目(2019BFH02018);宁夏高等学校一流学科建设项目(NXYLXK2017A04)

作者简介:尹佳杰(1993—),男,宁夏灵武人,宁夏大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料结构、性能和改性研究。

*通信联系人(fll@nxu.edu.cn)

引用本文:尹佳杰,罗忠林,罗发亮,等. POE用量对POE/BR共混物性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(8): 603-607.

Citation: YIN Jiajie, LUO Zhonglin, LUO Faliang, et al. Effect of POE amounts on properties of POE/BR blends[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(8): 603-607.

剂 1。

1.3 主要设备和仪器

XH-401CE-120型两辊开炼机, 东莞市锡华检测仪器有限公司产品; 25 t平板硫化机, 淄博文哲橡塑机械有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 上海德杰仪器设备有限公司产品; FR-1402型门尼粘度计, 上海发瑞仪器科技有限公司产品; 邵氏A型硬度计, 高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品; GTM8050S型微机伺服控制电子万能材料试验机, 上海协强仪器制造有限公司产品; EVO18型扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段进行混炼: 一段高温混炼在XH-401CE-120型两辊开炼机上进行, 在150 °C辊温下将POE充分塑炼后, 加入BR充分混合后下片; 二段低温混炼仍在XH-401CE-120型两辊开炼机上进行, 在60 °C辊温下加入一段混炼胶并包辊, 然后依次加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂和硫黄, 混炼5 min, 制成POE/BR共混物。

混炼胶放置至少12 h后在25 t平板硫化机上硫化, 硫化条件为150 °C/13 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

采用MDR2000型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试胶料的硫化特性, 测试温度为150 °C。

1.5.2 门尼粘度

采用FR-1402型门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分: 门尼粘度的测定》测试胶料的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]。

1.5.3 物理性能

采用邵氏A型硬度计按照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)》测试胶料的邵尔A型硬度。

采用GTM8050S型微机伺服控制电子万能材料试验机测试胶料的拉伸性能和撕裂强度, 其中

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, 采用哑铃形II型试样, 拉伸速率为500 mm $\cdot$ min⁻¹; 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, 采用直角形试样。

1.5.4 SEM分析

对拉伸试样断面喷金, 使用EVO18型SEM于10 kV的加速电压下观察试样断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

POE用量对POE/BR共混物硫化曲线的影响如图1所示。

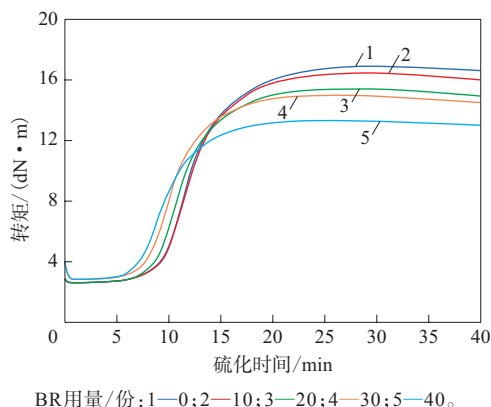


图1 POE用量对POE/BR共混物硫化曲线的影响
Fig.1 Effect of POE amounts on curing curves of POE/BR blends

硫化曲线不仅能够指导混炼胶的后续加工, 也能反映硫化胶的交联情况。从图1可以看出, 硫化曲线的最后部分明显显示出过硫化现象, 表明POE/BR共混物的交联网络结构在高温情况下稳定性较差, 意味着共混物不宜在高温下长时间使用。

POE用量对POE/BR共混物硫化特性参数的影响如表1所示。

t_{10} 和 t_{90} 分别反映胶料的加工安全性和最佳性能对应的硫化时间, 胶料的硫化速率可由硫化速率指数 $[100/(t_{90}-t_{10})]$ 来表征。从表1可以看出, 随着POE用量的增大, POE/BR共混物的 t_{10} 和 t_{90} 呈现小幅度的缩短趋势, 而硫化速率整体变化

表1 POE用量对POE/BR共混物硫化特性参数的影响
Tab.1 Effect of POE amounts on curing characteristic parameters of POE/BR blends

项 目	POE用量/份				
	0	10	20	30	40
t_{10}/min	7.27	7.26	7.01	6.09	5.28
t_{90}/min	16.04	16.51	16.05	15.06	14.45
硫化速率指数	11.40	10.81	11.06	11.15	10.91
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.44	2.58	2.59	2.58	2.68
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.76	16.19	15.00	14.04	11.82
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.32	13.61	12.41	11.46	9.14

不大。

F_L 可以反映胶料的加工性能,从表1可以看出,POE/BR共混物的 F_L 随着POE用量的增大而呈现小幅增大的趋势,说明加入POE略微增大了共混物的加工难度,这主要归因于POE的粘度要高于BR,致使共混物整体粘度增大。

$F_{\text{max}}-F_L$ 的大小可以表征硫化胶的交联密度,其值与交联密度成正比。从表1可以看出,POE/BR共混物的 $F_{\text{max}}-F_L$ 随着POE用量的增大出现下降的趋势。通常,硫黄硫化体系适用于不饱和双键主体材料,而POE分子链中不含不饱和双键,在硫化过程中不能被硫黄硫化,因此共混物交联密度下降归因于POE未发生硫化,并且阻碍了BR的硫化。

2.2 门尼粘度

POE用量为0, 10, 20, 30和40份的POE/BR共混物的门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]分别为59, 64, 65, 67和68。可以看出,随着POE用量的增大,POE/BR共混物的门尼粘度呈现逐渐增大的趋势,这主要归因于两个方面:一是POE比BR具有更大的粘度;二是POE与BR在高温剪切力的作用下发生链段缠结。通常,门尼粘度可以反映胶料加工性能的好坏,门尼粘度越大,胶料混炼加工越困难;但是门尼粘度越大,意味着胶料加工时的剪切力越大,硫化胶的力学性能越好。此外,POE用量增大导致的共混物的门尼粘度增幅较小,即加入POE并未大幅改变共混物的加工难度。

2.3 物理性能

POE用量对POE/BR共混物物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,POE/BR共混物的邵尔A型

表2 POE用量对POE/BR共混物物理性能的影响
Tab.2 Effect of POE amounts on physical properties of POE/BR blends

项 目	POE用量/份				
	0	10	20	30	40
邵尔A型硬度/度	60	63	68	72	72
拉伸强度/MPa	5.81	7.01	7.51	8.30	9.66
拉断伸长率/%	404	427	399	374	423
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	16	18	20	25	26

硬度、拉伸强度和撕裂强度均随着POE用量的增大而逐渐提高。未添加POE的BR硫化胶的拉伸强度仅为5.81 MPa、撕裂强度为16 kN · m⁻¹,物理性能表现出较低水平;当POE用量达40份时,共混物的拉伸强度和撕裂强度均为未添加POE的BR硫化胶的近1.7倍,即POE/BR共混物的物理性能明显提升。通常,硫化胶的物理性能与橡胶的微观结构和填料的分散效果密切相关。POE与BR在150 ℃高温下共混时,在剪切力作用下,POE与BR大分子链发生缠结,这有利于共混物整体物理性能的提升。同时,POE与BR大分子链之间的缠结,使得POE/BR共混物表现出粘度增大,而门尼粘度数据证实了这一点。因此,在低温混炼加工时,需要更大的剪切力,这使得炭黑达到相对较好的分散效果。

从表2还可以看出,POE/BR共混物的拉断伸长率并未随着POE用量的增大而出现明显的变化规律。

2.4 拉伸断面形貌分析

未添加POE的BR硫化胶和添加40份POE的POE/BR共混物的拉伸断面形貌如图2所示。

从图2可以看出,未添加POE的BR硫化胶断面较为平整,POE/BR共混物的断面较为粗糙。通常,硫化胶在拉伸过程中,在与拉伸方向垂直的方向会充分收缩,最终导致分子链断裂,宏观表现为裂纹的产生。

从图2(a)可以观察到未添加POE的BR硫化胶的拉伸断面的裂纹走向非常规整,这意味未添加POE的BR硫化胶在拉伸断裂过程中裂纹扩展走向单一,因此吸收能量较少,拉伸强度较低。从图2(b)能够清楚地观察到,POE/BR共混物的拉伸断面的裂纹较为清晰,裂纹的扩展较为杂乱、粗糙,

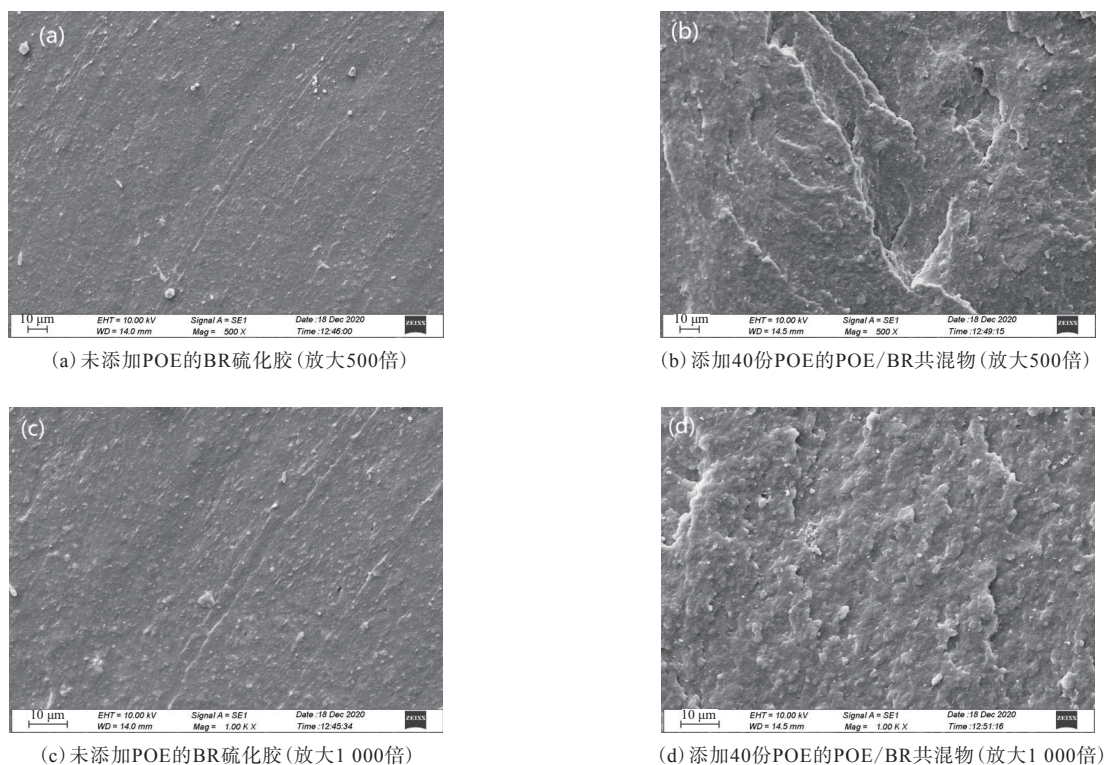


图2 未添加POE的BR硫化胶和添加40份POE的POE/BR共混物的拉伸断面形貌

Fig. 2 Tensile section morphologies of BR vulcanizate without POE and POE/BR blend with 40 phr POE

这意味着共混物在拉伸断裂过程中需要吸收更多能量,拉伸强度较高。

图2(c)和(d)分别是未添加POE的BR硫化胶和POE/BR共混物拉伸断面放大1 000倍的照片。可以看出,BR硫化胶的炭黑粒子分布较为集中,而POE/BR共混物的炭黑粒子分散较为均匀,这验证了POE的加入增大了共混物的粘度,从而在较大的混炼剪切力作用下炭黑分布更为均匀。

3 结论

(1)随着POE用量的增大,POE/BR共混物的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,门尼粘度逐渐增大;当POE用量为40份时,POE/BR共混物的 t_{10} 和 t_{90} 分别缩短至14.45和5.28 min,门尼粘度[ML(1+4)100℃]增大至68。由于POE不会被硫化,POE/BR共混物的交联密度随着POE用量的增大而降低。

(2)随着POE用量的增大,POE/BR共混物的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度均增大,拉伸伸长率变化较小;当POE用量为40份时,POE/BR

共混物的邵尔A型硬度为72度、拉伸强度为9.66 MPa、撕裂强度为26 kN·m⁻¹。

(3)从拉伸断面形貌可以看出,未添加POE的BR硫化胶的断面较为平整,炭黑粒子有一定程度聚集;POE/BR共混物的断面较为粗糙,炭黑粒子分散较为均匀。

参考文献:

- [1] 聂恒凯.橡胶材料与配方[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 王丽静,曲亮靓,解希铭,等.顺丁橡胶的结构与性能研究[J].轮胎工业,2018,38(11):667-672.
WANG L J, QU L L, XIE X M, et al. Structure and properties of butadiene rubber[J]. Tire Industry, 2018, 38(11): 667-672.
- [3] 王江涛.燕山稀土顺丁橡胶微观结构及力学性能[J].石化技术, 2020, 27(3): 102-103.
WANG J T. Microstructure and mechanical properties of Rare-earth based cis-polybutadiene rubber of Sinopec Beijing Yan Shan Company[J]. Petrochemical Industry Technology, 2020, 27(3): 102-103.
- [4] 梁梨花,钟建永,丁玲,等.顺丁橡胶的热氧老化及其机理[J].高分子材料科学与工程,2019,35(2):107-111,120.

- LIANG L H, ZHONG J Y, DING L, et al. Mechanism of thermal oxidative aging of butadiene rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35 (2) : 107–111, 120.
- [5] 江晚兰. 顺丁橡胶系并用胶具有高耐磨性的原因[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36 (1) : 11–17.
- JIANG W L. High wear resisting mechanism of BR based blends[J]. World Rubber Industry, 2009, 36 (1) : 11–17.
- [6] WRANA C, SCHAWWE J E K. Isothermal crystallization of cis-1, 4-polybutadiene at low temperatures[J]. Thermochimica Acta, 2020, 690: 178669.
- [7] 张铁柱, 张志强, 周志峰. 稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (6) : 439–442.
- ZHANG T Z, ZHANG Z Q, ZHOU Z F. Effect of NdBR/SBR blending on properties of tread compound of steel-belted radial tire[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (6) : 439–442.
- [8] 李海艳, 宋二华, 蒋延华, 等. 钕系顺丁橡胶在缺氧保用轮胎中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46 (19) : 45–49.
- LI H Y, SONG E H, JIANG Y H, et al. Application of neodymium-based butadiene rubber in run-flat tires[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2020, 46 (19) : 45–49.
- [9] 文林. 以CPE和POE为材料制备橡胶电缆护套研究[J]. 建筑工程技术与设计, 2016 (33) : 1633.
- WEN L. Study on preparation of rubber cable sheath with CPE and POE as materials[J]. Architectural Engineering Technology and Design, 2016 (33) : 1633.
- [10] 高宏. 氯丁橡胶/顺丁橡胶共混物结构及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [11] 陈名行, 蔡尚脉, 李花婷, 等. 硅烷化反应对端基改性溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2016, 14 (5) : 13–16.
- CHEN M X, CAI S M, LI H T, et al. Effect of silylation reaction on the properties of chain-end modified SSBR/BR blends[J]. Rubber Science and Technology, 2016, 14 (5) : 13–16.
- [12] 刘森. 等规聚丙烯/顺丁橡胶的结构和性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [13] 孙辉, 龚长华, 孙学辉, 等. 等规聚丙烯/顺丁橡胶合金的结晶和抗冲击性能[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23 (5) : 65–69.
- SUN H, GONG C H, SUN X H, et al. Crystallization characteristics and impact property of polypropylene/poly (cis-butadiene) rubber alloys[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23 (5) : 65–69.
- [14] 赵永仙, 潘炯玺, 刘学习, 等. 聚苯乙烯改性顺丁橡胶性能的研究[J]. 塑料科技, 1997 (3) : 18–21.
- ZHAO Y X, PAN J X, LIU X X, et al. Study on BR reinforced by PS[J]. Plastics Science and Technology, 1997 (3) : 18–21.
- [15] 娜迪热·加沙热提, 王益龙, 王志高. EPDM/POE/PP热塑性硫化橡胶材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48 (5) : 117–120.
- NADIRE · JIASHARETI, WANG Y L, WANG Z G. Study on POE and nucleating agent synergistic toughen polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48 (5) : 117–120.
- [16] 刘超栋, 师文博, 朱旭, 等. EPDM/POE/PP热塑性硫化橡胶材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48 (2) : 31–34.
- LIU C D, SHI W B, ZHU X, et al. Study on preparation and properties of EPDM/POE/PP thermoplastic vulcanizate material[J]. China Plastics Industry, 2020, 48 (2) : 31–34.
- [17] 郭俊, 王兆波. EVA/POE/BR TPV的粘弹行为研究[J]. 特种橡胶制品, 2020, 41 (1) : 12–16.
- GUO J, WANG Z B. Study on viscoelastic behavior of EVA/POE/BR TPV[J]. Special Purpose Rubber Products, 2020, 41 (1) : 12–16.

收稿日期: 2022-02-25

Effect of POE Amounts on Properties of POE/BR Blends

YIN Jiajie¹, LUO Zhonglin², LUO Faliang¹, MA Qin¹, LU Jing¹, LIU Yongdong¹

(1. Ningxia University, State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China;

2. Ningxia Shenzhou Tire Co., Ltd, Pingluo 753400, China)

Abstract: In order to broaden the application range of cis-polybutadiene rubber (BR), polyolefin thermoplastic elastomer (POE) was used to improve the tensile properties and tear resistance of BR, the effect of POE amounts on the properties of POE/BR blends was studied. The results showed that with the increase of POE amount, the t_{90} of POE/BR blends was shortened, the Mooney viscosity increased, the tensile strength and tear strength increased significantly. When the amount of POE reached 40 phr, the tensile strength and tear strength of POE/BR blend were nearly 1.7 times higher than that of the BR vulcanizate without POE, and the crack propagation on the tensile fractured section was rougher.

Key words: BR; POE; blend; tensile strength; tear strength