

天然橡胶/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/高密度聚乙烯热塑性硫化胶的制备及其性能研究

唐帆¹, 聂卫云²

(1. 安徽世界村新材料有限公司, 安徽 马鞍山 243000; 2. 南京鲸翼电力新能源有限公司, 江苏 南京 211200)

摘要: 制备天然橡胶(NR)/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)/高密度聚乙烯(HDPE)热塑性硫化胶(TPV)并研究其性能。结果表明, 当动态硫化时间为8 min、EVA用量为12份、炭黑N330用量为40份时, NR/EVA/HDPE TPV的综合物理性能最好。

关键词: 天然橡胶; 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 高密度聚乙烯; 热塑性硫化胶; 动态硫化

中图分类号: TQ334.9

文章编号: 2095-5448(2023)09-0441-03

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.09.0441



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

热塑性硫化胶(TPV)属于热塑性弹性体(TPE)中的一种, 主要由含量较高的交联橡胶相作为分散相和含量较低的树脂相作为连续相组成, 内部呈“海-岛”结构, 在熔融态下具有可塑性, 且在常温下具有类似橡胶的高弹性, 广泛应用于汽车、建筑、电子等领域^[1-2]。

A. M. GESSLER等^[3]于1962年首次提出动态硫化的概念, 并采用动态硫化技术制备了TPV材料。此后, 美国Uniroyal公司W. K. FISCHER^[4]和A. Y. CORAN等^[5-8]深入系统地研究了TPV的全动态及部分动态硫化体系。

近年来, 为了节约资源和保护环境, TPV逐渐取代了不可回收的热固性橡胶^[9-11], 且成为TPE领域增长最快的品种。但TPV仍普遍存在硬度大、弹性差、永久变形大等缺点, 这些问题限制了其推广应用。

目前报道的TPV主体材料以三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)和丁腈橡胶(NBR)/聚酰胺(PA)居多, 以其他橡胶为基体的研究相对较少。

天然橡胶(NR)具有优良的弹性、绝缘性、隔水性与可塑性等, 可在一定程度上弥补TPV的缺陷, 扩大其应用范围。

本工作采用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)改善NR/高密度聚乙烯(HDPE)共混物的界面相容性, 通过动态硫化法制备NR/EVA/HDPE TPV, 并在NR相中填充炭黑提高补强性能, 考察动态硫化时间、EVA用量和炭黑用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SVR3L, 越南产品; EVA, 牌号630, 乙酸乙烯酯质量分数为0.17, 日本东曹公司产品; HDPE, 牌号5000S, 熔融指数为0.1 g·min⁻¹, 中国石油兰州石化公司产品; 炭黑N330, 天津金秋实化工有限公司产品; 氧化锌, 分析纯, 广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 配方

NR母炼胶配方为: NR 100, 炭黑N330 变量(0~40), 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 1.5, 防老剂4020 1.5, 硫黄 2.5, 促进剂CZ 2.5, 促进剂TMTD 0.4。

作者简介: 唐帆(1987—), 男, 江苏南京人, 安徽世界村新材料有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事废橡胶绿色高值化循环利用研究。

E-mail: 736130360@qq.com

1.3 主要设备和仪器

X(S)N-5L型密炼机,南京凯驰机械有限公司产品;XK-250B型开炼机,无锡市吉象橡塑机械有限公司产品;MZ-3012型平板硫化机和LX-A型邵氏硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;MDR S3L型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;AI-7000S型万能材料试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上按配方将NR与各种配合剂混炼均匀,制成NR母炼胶下片。

将HDPE和EVA的混合物在密炼机中于160℃下充分熔融塑化后,加入NR母炼胶进行动态硫化。动态硫化条件为160℃×(6~10) min,NR/EVA/HDPE的质量比为65/(0~16)/30。

将动态硫化后的胶料在160℃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。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

试样物理性能分别按照GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009,GB/T 529—2008进行测试。

1.5.2 压缩永久变形

将注压法制备的小圆柱形试样放入夹具中,按20%压缩率将夹具均匀紧固,使试样压缩至规定高度,在70℃下放置22 h后,再在室温下停放2 h,打开夹具取出试样并在自由状态下停放1 h,测量试样高度。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化时间对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

动态硫化时间对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响见表1。

表1 动态硫化时间对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

项 目	动态硫化时间/min				
	6	7	8	9	10
邵尔A型硬度/度	89	91	93	93	94
拉伸强度/MPa	9.9	12.4	13.9	13.2	12.6
拉断伸长率/%	79.3	88.9	97.7	96.2	89.3
压缩永久变形/%	10	10	8	6	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	52	56	59	60

注:炭黑N330用量为40份,EVA用量为12份。

从表1可以看出:随着动态硫化时间延长,NR/EVA/HDPE TPV的硬度和撕裂强度逐渐提高,说明随着动态硫化的进行,TPV中的橡胶组分发生充分的交联;TPV的拉伸强度和拉断伸长率先提高后降低,这可能与高分子链段在高温状态下的降解有关,也可能由于橡胶组分完全交联后仍进行高速共混剪切,HDPE分子链断裂程度加剧,相对分子质量减小;TPV的压缩永久变形始终保持较低水平并略有降低。

综合来看,当动态硫化时间为8 min时,NR/EVA/HDPE TPV的综合物理性能最佳。

2.2 EVA用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

NR与HDPE相容性不佳,本工作用EVA改善TPV的界面相容性。EVA用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响见表2。

从表2可以看出:随着EVA用量的增大,NR/EVA/HDPE TPV的硬度总体呈减小趋势,这主要是由于EVA的硬度小于90度,在小用量情况下,TPV硬度略微减小;TPV的拉伸强度和拉断伸长率先提高后略有降低,当EVA用量为12份时拉伸强度和拉断伸长率最高;TPV的撕裂强度逐渐提高。

综上所述,在NR/EVA/HDPE TPV中加入适量EVA,不仅可以促进交联的橡胶相在树脂相中的良好分散,还可以强化两相界面作用。EVA在两相界面处起桥梁作用,促进了大分子间的相互渗透,两相界面作用显著增强。当EVA用量为12

表2 EVA用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

项 目	EVA用量/份								
	0	2	4	6	8	10	12	14	16
邵尔A型硬度/度	92	85	70	78	78	78	77	76	75
拉伸强度/MPa	11.5	12.3	12.6	12.7	12.8	13.3	13.8	13.7	13.6
拉断伸长率/%	84.2	85.1	87.3	88.2	91.5	93.0	97.5	96.6	95.1
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	70	73	75	77	82	84	85	87

注:动态硫化时间为8 min,炭黑N330用量为35份。

份时,TPV的综合物理性能较好。

2.3 炭黑用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

炭黑N330用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响如表3所示。

表3 炭黑N330用量对NR/EVA/HDPE TPV物理性能的影响

项 目	炭黑N330用量/份				
	0	10	20	30	40
邵尔A型硬度/度	6	7	9	10	8
拉伸强度/MPa	9.6	9.6	11.2	12.3	14.0
拉伸伸长率/%	290	190	145	110	100
压缩永久变形/%	91	88	92	91	93

注:动态硫化时间为10 min,EVA用量为16份。

从表3可以看出:随着炭黑N330用量的增大,NR/EVA/HDPE TPV的硬度先增大后减小,说明在TPV的橡胶相中填充炭黑可以使橡胶相的强度提高,界面强度改善;TPV的拉伸强度逐渐提高,拉伸伸长率逐渐降低,说明炭黑N330对TPV具有良好的补强效果;压缩永久变形变化不大。综合来看,炭黑N330用量为40份时TPV的综合物理性能较好。

3 结论

(1) 当动态硫化时间为8 min时,NR/EVA/HDPE TPV的综合物理性能最佳。

(2) 添加适量EVA可以提高NR和HDPE两相界面作用,当EVA用量为12份时,NR/EVA/HDPE TPV的综合物理性能较好。

(3) 在NR/EVA/HDPE TPV的橡胶相中填充炭黑N330,具有良好的补强效果。炭黑N330用量为40份时,NR/EVA/HDPE TPV的综合物理性能

能较好。

参考文献:

- [1] YAO P J, WU H G, NING N Y, et al. Microstructure and properties of bromo-isobutylene-isoprenorubber/polyamide 12 thermoplastic vulcanizate toward recyclable inner liners for green tires[J]. RSC Advances, 2016, 6 (36) : 30004-30013.
- [2] NING N Y, LI X Y, TIAN H C, et al. Unique microstructure of an oil resistant nitrile butadiene rubber/polypropylene dynamically vulcanized thermoplastic elastomer[J]. RSC Advances, 2017, 7 (9) : 5451-5458.
- [3] GESSLER A M, HASLETT W H. Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber[P]. USA:USP 3037954, 1962-06-05.
- [4] FISCHER W K. Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic[P]. USA: USP 358643, 1973-09-11.
- [5] CORAN A Y, DAS B, PATEL R P. Thermoplastic vulcanizates of olefin rubber and polyolefin resin[P]. USA:USP 4130535, 1978-12-19.
- [6] 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.
- [7] ORR C A, CERNOHOUS J J, GUEGAN P, et al. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers[J]. Polymer, 2001, 42 (19) : 8171-8178.
- [8] 李超群,王德灵,王江. MXene对动态硫化型聚丙烯/三元乙丙橡胶共混体系性能的影响[J]. 塑料科技, 2023, 51 (4) : 11-15.
- [9] 周志峰,王清才,李花婷,等. 溴化丁基橡胶/聚酰胺动态硫化热塑性弹性体的性能与应用研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (12) : 909-913.
- [10] WU H G, TIAN M, ZHANG L Q, et al. New understanding of morphology evolution of thermoplastic vulcanizate (TPV) during dynamic vulcanization[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2015, 3 (1) : 26-32.
- [11] 王超. 酚醛树脂动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体的动力学研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69 (6) : 416-421.

收稿日期:2023-05-09

Study on Preparation and Properties of NR/EVA/HDPE Thermoplastic Vulcanizate

TANG Fan¹, NIE Weiyun²

(1. Anhui GVG New Material Co., Ltd, Ma'anshan 243000, China; 2. Nanjing Jingyi Electric New Energy Co., Ltd, Nanjing 211200, China)

Abstract: Natural rubber (NR) /ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) /high-density polyethylene (HDPE) thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared and its properties were studied. The results showed that when the dynamic curing time was 8 min, the amount of EVA was 12 phr, and the amount of carbon black N330 was 40 phr, the NR/EVA/HDPE TPV had the best comprehensive physical properties.

Key words: NR; EVA; HDPE; TPV; dynamic vulcanization