

# 增容高抗冲聚苯乙烯/高乙烯基聚丁二烯橡胶热塑性硫化胶的形态演变及增容机制

赵 静<sup>1</sup>, 何 宁<sup>2</sup>, 王兆波<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛市产品质量监督检验所, 山东 青岛 266101)

**摘要:** 采用动态硫化法制备苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)增容高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVPBR)热塑性硫化胶(TPV), 通过场发射扫描电子显微镜观察动态硫化过程中橡胶相的形态演变, 研究增容剂SBS对TPV微观相态结构的影响并探讨其增容机制。结果表明: 随着硫化时间延长, SBS增容TPV中橡胶粒子粒径减小; 硫化时间为6 min左右, 橡胶粒子呈类球状均匀分散于树脂相中, 且粒径为3~5  $\mu\text{m}$ ; 与未增容TPV相比, SBS增容TPV中橡胶粒子表面粗糙, 形态均一, 粒径较小; 在剪切力作用下, SBS增容TPV中橡胶粒子表面形成纳米级杂乱的层叠式结构, 从而增强了其与树脂相的界面作用力, 提高了TPV的物理性能。

**关键词:** 高抗冲聚苯乙烯; 高乙烯基聚丁二烯橡胶; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物; 微观结构; 形态演变; 增容机制

**中图分类号:** TQ334. 2; TQ330. 38<sup>+</sup>7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2017) - 05

热塑性硫化胶(TPV)是热塑性弹性体(TPE)的一种, 其微观结构中树脂相为连续相, 交联橡胶粒子为分散相。TPV不仅具有类似硫化胶的物理性能, 还具有热塑性材料的成型特征<sup>[1-2]</sup>。目前, TPV广泛应用于汽车、建筑、医疗器械等领域<sup>[3-4]</sup>。

动态硫化过程中相态的演变及形成决定TPV最终微观结构, 影响其物理性能<sup>[5]</sup>。因此, 调控TPV性能的关键是控制其相态结构<sup>[6]</sup>, 而这一过程非常复杂, 尤其要考虑橡胶相在树脂相中的分散问题。

高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVPBR, 乙烯基质量分数在0.65以上)由于具有优异的抗湿滑性能和耐老化性能以及低生热的优点而备受关注。本工作采用动态硫化法制备苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)增容高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/HVPBR TPV<sup>[7]</sup>, 通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察动态硫化过程中橡胶相的形态演变, 研究增容剂SBS对TPV微观相结构的影响并探讨其增容机

制。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

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公司产品; HVPBR, 乙烯基质量分数为0.835, 数均相对分子质量为 $1.5 \times 10^5$ , 门尼粘度[ML(1+4) 100  $^{\circ}\text{C}$ ]为50, 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室提供; SBS, 牌号YH-792, 苯乙烯质量分数为0.4, 湖南岳阳巴陵石油化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

HIPS/HVPBR 30/70, SBS 12, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 1.4, 防老剂D 1.05, 防老剂4010 0.35, 硫黄 0.7, 促进剂TMTD 0.28, 促进剂CZ 0.84。

### 1.3 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; TCS-2000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FE-SEM, 日本电子公司产品; 能量分散X射线谱仪(EDX), 英国牛津仪器公司产品。

**基金项目:** 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM002); 山东省高等学校科技计划项目(J12LA15); 青岛市科技发展计划项目[12-1-4-3-(9)-jch]

**作者简介:** 赵静(1988—), 女, 山东滨州人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事动态硫化热塑性硫化胶的研究。

\*通信联系人

## 1.4 试样制备

室温下,在开炼机上将HVPBR与各种配合剂混炼均匀制成母炼胶,下片;将HIPS和SBS共混后置于160℃开炼机上充分熔融塑化,加入母炼胶进行动态硫化并定时取样;将动态硫化后的胶料转至180℃平板硫化机上预热6 min,排气3~5次,保压6 min,冷压8 min后下片。

## 1.5 分析测试

### 1.5.1 微观相态结构

将试样置于80℃下的二甲苯溶剂中刻蚀45 min,然后在室温下的真空干燥箱内干燥。真空条件下,在刻蚀试样表面喷涂一薄层铂,采用FE-SEM观察其微观相态结构,采用EDX测试其表面元素分布。

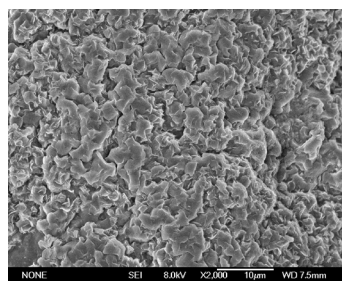
### 1.5.2 物理性能

邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第1部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试;拉伸强度按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,拉伸速率为500 mm·min<sup>-1</sup>,采用直角形试样。

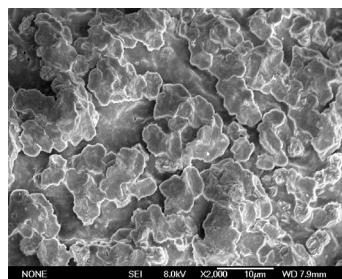
## 2 结果与讨论

### 2.1 SBS增容TPV的形态演变

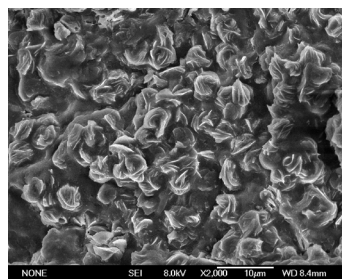
不同硫化时间TPV的FE-SEM照片如图1所示。从图1可以看出:刻蚀过程中TPV试样表层的树脂相HIPS被选择性刻除,而橡胶相HVPBR由于不能溶解,在刻蚀后试样表面突出可见;在动态硫化初期,橡胶相尚处于焦烧期而未发生交联,在温度场和剪切力作用下,橡胶相和树脂相实现熔融共混,此时两相均可溶于刻蚀液,在刻蚀试样表面观察不到明显的两相结构,如图1(a)所示;随着硫化时间延长,体系进入预硫化阶段,橡胶相逐渐发生交联导致粘度剧增,在剪切力作用下被撕裂成碎块并分散于树脂相中,当动态硫化时间为3 min时,体系已呈现明显的两相结构,橡胶粒子粒径为10 μm左右,如图1(b)所示;动态硫化时间继续延长,在持续剪切力作用下,橡胶粒子尺寸迅速变小且分布均匀,其粒径为4~6 μm左右,如图1(c)所



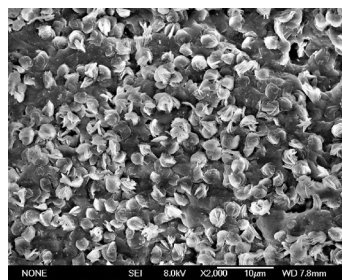
(a) 1 min



(b) 3 min



(c) 5 min



(d) 6 min

图1 不同硫化时间TPV的FE-SEM照片

示;动态硫化时间为6 min时,橡胶粒子尺寸继续得以细化,并彼此孤立且均匀地分散于树脂相中,此时粒径为3~5 μm,如图1(d)所示。

TPV的硫化特性曲线如图2所示。从图2可以看出:焦烧期(0~t<sub>10</sub>)硫化反应尚未开始,在剪切力的作用下,橡胶相和树脂相熔融共混;当硫化时间为3 min时,橡胶相已处于预硫化阶段,橡胶交联导

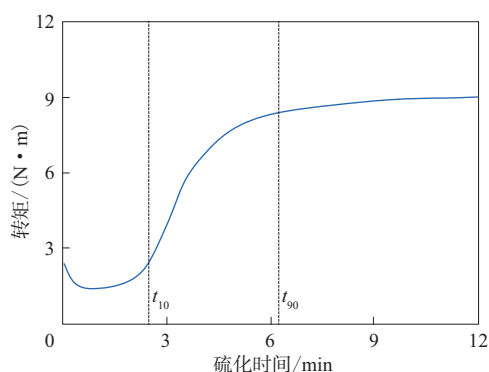


图2 TPV的硫化特性曲线(160 °C)

致体系粘度剧增,转矩迅速增大,在剪切力作用下橡胶相被撕裂呈碎块转变为分散相,这与图1(b)相对应;当硫化时间为 $t_{90}$ (6 min左右)时,胶料转矩接近平衡状态,此时硫化反应基本完全,橡胶粒子呈稳定结构分散于树脂相中,这与图1(d)相对应。

为进一步验证刻蚀TPV试样表面突出粒子为橡胶相HVPBR,采用EDX对刻蚀TPV试样表面进行元素分析。由于HVPBR母炼胶中添加了活性剂氧化锌,因而TPV中橡胶相和树脂相可根据锌元素含量多少进行区分。刻蚀TPV试样表面EDX测试所选区域(A和B)照片见图3,区域A和B的EDX测试结果如表1所示。从表1可以看出:区域A中锌质量分数为0.0787,远大于区域B中锌质量分数(0.0161),这表明刻蚀TPV试样表面的突出

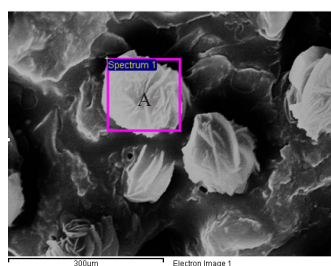
表1 区域A和B的EDX测试结果

| 元 素 | 质量分数 $\times 10^2$ |       |
|-----|--------------------|-------|
|     | 区域A                | 区域B   |
| 碳   | 77.75              | 88.27 |
| 氧   | 13.62              | 9.67  |
| 锌   | 7.87               | 1.61  |
| 硫   | 0.77               | 0.45  |

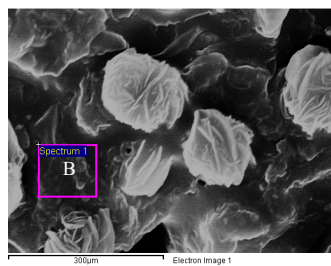
粒子为橡胶相HVPBR,空白区域应为树脂相。分析认为,在树脂相中并未添加氧化锌,但却检测到了锌含量,一方面可能是因为在动态硫化过程中氧化锌发生少量迁移;另一方面是由于EDX的检测具有一定深度,可能会检测到表层下的橡胶相HVPBR。

## 2.2 SBS对TPV微观相态结构的影响

SBS增容前后TPV的FE-SEM照片如图4所示。从图4可以看出:未增容TPV中橡胶粒子表面光滑,形态不一,粒径为5~8  $\mu\text{m}$ ;SBS增容TPV中橡胶粒子明显细化,呈类球状形态且表面存在较大起伏,粒径为3~5  $\mu\text{m}$ 。C. D. Han<sup>[8]</sup>认为可采用熔体流变行为解释多相体系的微观形态。一方面,体系中增容剂趋向于分布在橡胶相与树脂相之间的界面处,使界面粘度增大,阻止橡胶粒子之间发生接触和聚集,这意味着橡胶粒子之间若要相互接触和聚集就必须排挤开接触区域的树脂相和增容剂,而较大的界面粘度使树脂相和增容剂

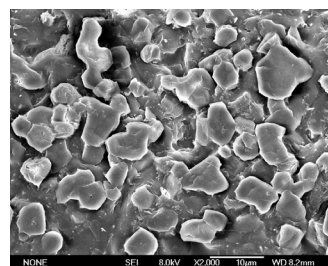


(a)

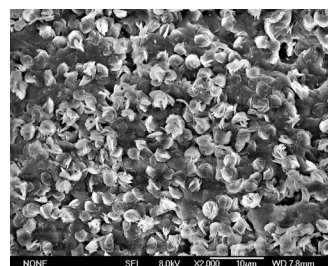


(b)

图3 刻蚀TPV试样表面EDX测试所选区域(A和B)照片



(a) 增容前



(b) 增容后

图4 SBS增容前后TPV的FE-SEM照片



难以被排挤掉,因此增容剂的存在阻碍了橡胶粒子之间的合并<sup>[9]</sup>,从而起到细化橡胶粒子尺寸的作用;另一方面,界面粘度增大导致动态硫化过程中界面处所受剪切力增大,橡胶相被撕裂后表面变得粗糙。

### 2.3 SBS增容TPV的增容机制

SBS增容前后TPV的物理性能如表2所示。从表2可以看出,与未增容TPV相比,SBS增容TPV的邵尔A型硬度和拉断永久变形变化不大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,这表明SBS提高了TPV的物理性能。

表2 SBS增容前后TPV的物理性能

| 项 目                        | 增容前 | 增容后  |
|----------------------------|-----|------|
| 邵尔A型硬度/度                   | 83  | 83   |
| 拉伸强度/MPa                   | 4.1 | 10.8 |
| 拉断伸长率/%                    | 66  | 272  |
| 拉断永久变形/%                   | 21  | 25   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 26  | 44   |

刻蚀SBS增容TPV试样表面的高倍FE-SEM照片如图5所示。从图5可以看出:TPV中橡胶粒子的表面存在大量纳米级片层状结构,其厚度约为100 nm,且呈杂乱的层叠式结构排布。分析认为,加入SBS后,动态硫化体系尤其是界面处的粘度增大,在剪切力作用下,橡胶相被逐渐撕裂成分散粒

子,形成具有纳米尺寸的片层状结构;这些片层状结构使TPV中两相界面面积大幅增大,进一步增强了橡胶相和树脂相之间的界面作用,宏观上表现为TPV物理性能的提高。

### 3 结论

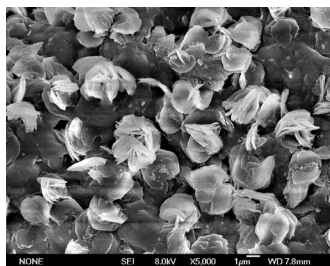
(1) 随着硫化时间延长,SBS增容TPV中橡胶粒子粒径减小;硫化时间为6 min左右,橡胶粒子呈类球状且均匀分散于树脂相中,粒径为3~5 μm。

(2) 与未增容TPV相比,SBS增容TPV中橡胶粒子表面粗糙,形态均一,粒径较小。

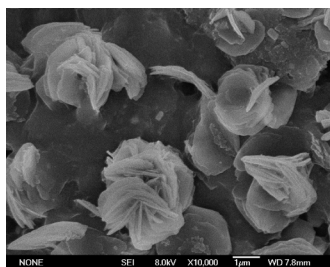
(3) 在剪切力作用下,SBS增容TPV中橡胶粒子表面形成纳米级杂乱的层叠式结构,从而增强了其与树脂相的界面作用力,提高了TPV的物理性能。

### 参考文献:

- [1] Chatterjee K, Naskar K. Study on Characterization and Properties of Nanosilica-Filled Thermoplastic Vulcanizates[J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 48 (6) : 1077-1084.
- [2] Duin M. Recent Developments for EPDM-Based Thermoplastic Vulcanizates[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 233 (1) : 11-16.
- [3] 邢立华,伍社毛,张立群,等. NBR/PA12 TPV的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57 (3) : 139-144.
- [4] 吕秀凤,张保生,邱桂学. EPDM/POE动态硫化热塑性硫化胶的性能与结构[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (9) : 530-534.
- [5] Martin G, Barres C, Sonntag P, et al. Morphology Development in Thermoplastic Vulcanizates (TPV) : Dispersion Mechanisms of a Pre-crosslinked EPDM Phase[J]. European Polymer Journal, 2009, 45 (11) : 3257-3268.
- [6] Chen Y Z, Li H L. Phase Morphology Evolution and Compatibility Improvement of PP/EPDM by Ultrasound Irradiation[J]. Polymer, 2005, 46 (18) : 7707-7714.
- [7] Zhao J, Wei D Y, Hua J, et al. Dynamically Vulcanized High Impact Polystyrene/High Vinyl Polybutadiene Rubber Composites Compatibilized by Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer[J]. Journal of Reinforced Plastic and Composites, 2014, 33 (12) : 1120-1129.
- [8] Han C D. Multiphase Flow in Polymer Processing[M]. New York: Academic Press, 1981: 341-342.
- [9] Kumar C R, Nair S V, George K E, et al. Blends of Nylon/Acrylonitrile Butadiene Rubber: Effects of Blend Ratio, Dynamic Vulcanization and Reactive Compatibilization on Rheology and Extrudate Morphology [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43 (9) : 1555-1565.



(a) 放大5 000倍



(b) 放大10 000倍

图5 刻蚀SBS增容TPV试样表面的高倍FE-SEM照片

收稿日期:2014-08-24

## Morphology Evolution and Compatibilizing Mechanism of Compatibilized HIPS/HVPBR TPV

ZHAO Jing<sup>1</sup>, HE Ning<sup>2</sup>, WANG Zhaobo<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** The SBS block copolymer compatibilized HIPS/HVPBR TPV was prepared by dynamic vulcanization method. The morphology evolution of rubber phase during dynamic curing process was observed by field emission scanning electron microscope. The effect of compatibilizer SBS on microstructure of TPV was investigated and its compatibilizing mechanism was discussed. The results showed that, the size of rubber particles in SBS compatibilized TPV was decreased with curing time extending, when the curing time was about 6 min, the rubber particles were spherical and dispersed in the resin phase with the size of 3~5  $\mu\text{m}$ . Compared with the uncompatibilized TPV, the rubber particles in SBS compatibilized TPV had rougher surface, uniform shape and smaller size. Under the action of shearing force, the nano-level messy stacked structure on the surface of rubber particles in SBS compatibilized TPV was formed, which enhanced the interfacial force between rubber particles and resin phase and improved the physical properties of TPV.

**Key words:** HIPS; HVPBR; SBS block copolymer; microstructure; morphology evolution; compatibilizing mechanism