

炭黑补强HIPS/SBS/SBR TPV的相态结构和性能研究

王灿灿, 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:采用动态硫化法制备炭黑补强高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)/丁苯橡胶(SBR)热塑性硫化胶(TPV),考察炭黑用量对TPV物理性能的影响,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。结果表明:在TPV的分散相中填充炭黑,可使TPV的拉伸强度和撕裂强度提高,炭黑用量(对于SBR胶料)为60份时,TPV拉伸强度和撕裂强度最大;在动态硫化过程中,橡胶相在交联的同时逐渐被撕碎为分散相,动态硫化至8 min,橡胶相呈稳定的类球状形貌,粒径为3~6 μm ,表面为纳米乱片层状结构。

关键词:高抗冲聚苯乙烯;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;丁苯橡胶;炭黑;相态结构;动态硫化

中图分类号:TQ334.2;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)01-0013-05

热塑性硫化胶(TPV)通过动态硫化法制备^[1],兼具高温下热塑性与常温下高弹性^[2],在分子共混及复合材料领域占有重要地位,目前已在建筑、汽车等领域得到广泛的应用^[3-4]。

高分子共混体系的相结构与形态主要涉及相的尺寸、分布及相间关系,在很大程度上由共混过程中形态演变决定。研究多相体系在共混过程中的形态演变和微观结构形成对于共混物相态结构变化的预测、加工条件的优化、形态结构的控制以及物理性能的改善等具有重要意义^[5-7]。对动态硫化体系而言,调控其性能的关键是控制形态结构。到目前为止,对动态硫化体系形态演变的研究除聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)体系外^[8],其他体系未见报道。

本课题组前期成功制备出炭黑补强高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)/丁苯橡胶(SBR)TPV^[9],并对其Mullins效应等进行了研究。本工作对炭黑补强HIPS/SBS/SBR TPV的性能和相态结构进行研究。

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)

作者简介:王灿灿(1990—),女,山东泰安人,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

1 实验

1.1 主要原材料

HIPS,牌号622P,聚丁二烯的质量分数为0.075,上海赛科石化有限责任公司产品;SBS,牌号YH-792,苯乙烯质量分数为0.30,湖南岳阳巴陵石油有限公司产品;SBR,牌号1712,苯乙烯质量分数为0.235,芳烃油质量分数为0.375,中国石化齐鲁股份有限公司产品;炭黑N220,天津市金秋实化工有限公司产品。

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-TCS-2000型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;CH-10型厚度计,扬州市俊平试验机械有限公司产品;DZF-6020型真空干燥箱,上海和呈仪器制造有限公司产品;JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本电子公司产品;能量分散X射线谱(EDX),英国牛津仪器公司产品。

1.3 试样制备

SBR配方:SBR 100,氧化锌 4,硬脂酸 1.2,防老剂4010NA 1.6,硫黄 0.8,促进剂CZ 1.6,促进剂TS 0.2,炭黑 变量。

(1)室温下在开炼机上将SBR与各种配合剂混炼均匀制成混炼胶,下片。

(2)将HIPS及SBS在辊温为165℃的开炼机上充分熔融塑化,加入混炼胶动态硫化8 min,下片。

(3)将动态硫化胶在平板硫化机上于165℃预热5 min,排气3~5次,然后保压10 min,取出后冷压10 min,即制得TPV试样。

1.4 测试分析

1.4.1 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;拉伸性能按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⁻¹,采用直角型试样。

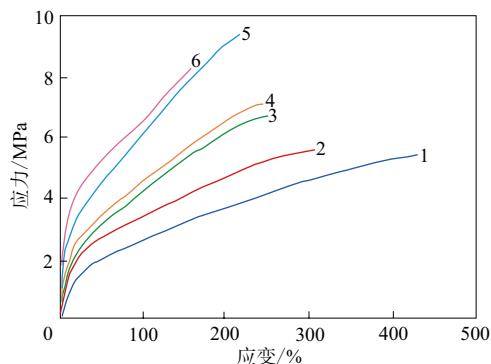
1.4.2 微观相态结构

将TPV试样置于80℃的二甲苯溶液中刻蚀45 min,然后在30℃真空干燥箱中干燥24 h;真空条件下,在刻蚀表面上喷涂一薄层铂,然后采用FE-SEM观察其形貌,采用EDX进行试样表面元素含量的测试。

2 结果与讨论

2.1 HIPS/SBS/SBR TPV的物理性能

HIPS/SBS/SBR TPV的应力-应变曲线如图1所示。



炭黑用量/份:1—0;2—6;3—12;4—24;5—37;6—49。

HIPS/SBS/SBR用量比为26/13/61。

图1 HIPS/SBS/SBR TPV的应力-应变曲线

从图1可以看出,随着炭黑用量增大,TPV的初始模量逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小,拉伸强度

显著增大,且当炭黑用量为37份时,TPV的拉伸强度达到最大值。

炭黑用量对HIPS/SBS/SBR TPV物理性能的影响如表1所示。

表1 炭黑用量对HIPS/SBS/SBR TPV物理性能的影响

项 目	炭黑用量/份					
	0	6	12	24	37	49
邵尔A型硬度/度	74	76	79	81	83	85
拉伸强度/MPa	5.42	5.62	6.86	7.19	9.43	8.61
拉断伸长率/%	432	317	257	249	222	188
拉断永久变形/%	30	30	20	22	25	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	42	43	43	46	41

注:HIPS/SBS/SBR用量比为26/13/61。

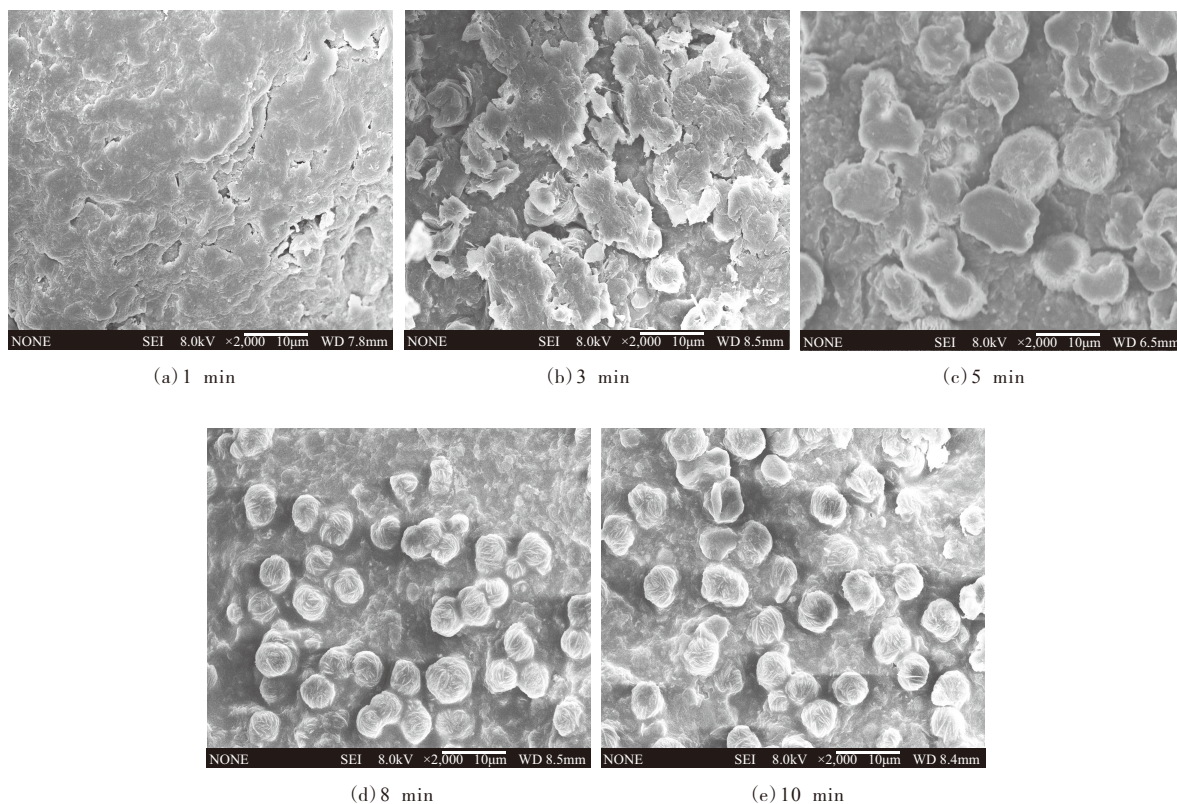
从表1可以看出:随着炭黑用量增大,TPV的硬度和拉伸强度均逐渐增大,撕裂强度略有增大,炭黑补强效果明显;当炭黑用量为37份时,拉伸强度和撕裂强度达到最大值;拉断伸长率随着炭黑用量增大而减小。通常来说,TPV的物理性能主要由树脂相决定,但橡胶相的影响也不可忽视。本研究在橡胶相中填充炭黑,橡胶相的强度提高使TPV的强度提高。当炭黑用量超过37份时,大量炭黑在SBR中难以分散均匀,易造成缺陷,同时炭黑的加入使得橡胶相体积增大,树脂相体积相应相应减小,导致体系的拉伸强度减小。

2.2 HIPS/SBS/SBR TPV的形态演变

HIPS/SBS/SBR TPV的形态照片如图2所示。

从图2可以看出,在硫化时间为1,3和5 min时,橡胶相的硫化程度较低,但在后续模压成型时,橡胶相中的残余硫化体系继续发生交联反应,使橡胶相的形态变得稳定。在动态硫化初期,橡胶相尚处焦烧期,树脂相和橡胶相在剪切力作用 and 高温条件下实现了熔融共混,此时体系呈现出共连续相结构;随着动态硫化时间的延长,在剪切力的作用下,橡胶相逐渐被撕裂成块并分散在树脂相中,呈现出两相结构,此时橡胶相的尺寸较大;延长动态硫化时间,在持续的剪切力作用下,橡胶相尺寸迅速减小且粒径较为均一,约为10 μm;当动态硫化时间为8 min时,橡胶相粒子尺寸继续减小;动态硫化时间为10 min时,橡胶相的粒子尺寸已变化不大,呈现稳定形态,且以彼此孤立的类球状粒子均匀分散在树脂相中,其粒径3~6 μm。

SBR混炼胶在165℃时的硫化曲线见图3。



HIPS/SBS/SBR用量比为26/13/61,炭黑用量为37份。

图2 不同动态硫化时间HIPS/SBS/SBR TPV的FE-SEM照片

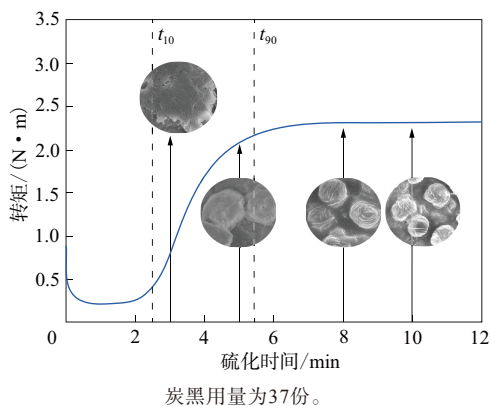


图3 SBR混炼胶的硫化曲线 (165 °C)

从图3可以看出,硫化曲线平坦期较长, t_{10} 和 t_{90} 分别为2.5和5.3 min。结合图2可以看出:当动态硫化时间为1 min时,橡胶相尚在焦烧期(0~ t_{10}),树脂相与橡胶相在剪切力的作用下实现了熔融共混;当动态硫化时间为3 min时,橡胶相已处于预硫化阶段,其交联反应开始,粘度剧增,转矩急剧增大,在较高的剪切力作用下,交联的橡胶相被迅速撕裂成碎块并演变成分散相;当动态硫化时间

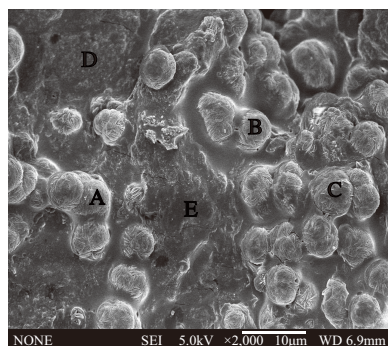
为5 min时,橡胶相已接近正硫化期,此时橡胶相粒子在剪切力的作用下,尺寸仍有所减小;当动态硫化时间为8 min时,硫化反应基本完成,橡胶相呈类球状粒子,且均匀分散在树脂相中;动态硫化时间为10 min时,橡胶相粒子的尺寸和形貌变化不大。

为进一步确认相态组分,采用EDX对TPV表面进行选区元素分析。SBR混炼胶用氧化锌作为活化剂,可根据锌含量对体系中的橡胶相和树脂相进行区分。通过刻蚀研究TPV相态结构,TPV表层的HIPS树脂相在刻蚀过程中被选择性刻除,SBR粒子由于已交联而不能溶解,因而在刻蚀后的表面突出可见。

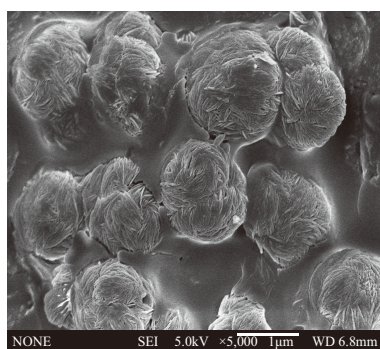
刻蚀HIPS/SBS/SBR TPV表面EDX测试区域如图4所示。

图4(a)标注区域对应的EDX测试结果如表2所示。

从表2可看出,区域A,B和C中锌的质量分数均远高于平坦区域D和E中锌的质量分数,这说明



(a) 放大2 000倍



(b) 放大5 000倍

注同图2。

图4 刻蚀HIPS/SBS/SBR TPV表面EDX测试区域

表2 刻蚀HIPS/SBS/SBR TPV表面区域
EDX测试结果

区域	元素质量分数 $\times 10^2$			
	锌	硫	碳	氧
A	13.55	0.96	72.18	13.31
B	11.26	0.88	72.37	15.49
C	11.83	0.78	72.32	15.07
D	2.73	0.77	85.76	10.74
E	2.55	0.86	85.53	11.06

注:同图2。

图4(a)中的突出粒子为橡胶相,而D和E处平坦区域为树脂相。在没有添加氧化锌的动态硫化体系树脂相中也检测到锌的信号,一方面,可能是由于在动态硫化过程中氧化锌的迁移所致;另一方面,由于EDX检测具有一定深度,因此可能会检测到树脂相下面的橡胶相。

为了更清楚地观察橡胶粒子的表面结构,将图4(a)中的粒子进行了放大,如图4(b)所示。

从图4(b)中可以看出,橡胶相粒子的表面非常粗糙,而且呈现出纳米乱片层状结构。在动态

硫化过程中,交联反应导致橡胶相的粘度剧增,橡胶相在剪切力的作用下被撕裂成块,橡胶相由于发生了不同程度的交联,其具备一定的弹性恢复能力,但在共混过程中,被撕裂的表面来不及恢复,HIPS熔体就进入其表面的褶皱缝隙处,导致粒子表面呈现片层状结构,而这些粗糙结构增大了两相界面,从而有助于体系物理性能的提高。

3 结论

(1) 在HIPS/SBS/SBR TPV的橡胶相中填充炭黑,体系的拉伸强度和撕裂强度显著改善,当炭黑用量为60份时,综合性能最好。

(2) 在HIPS/SBS/SBR TPV动态硫化过程中,橡胶相在剪切力的作用下被撕裂成分散相粒子;随着硫化时间延长,粒径逐渐减小且分布趋向均匀;在动态硫化时间为8 min时,橡胶相以稳定的类球状粒子分散在基体连续相中,粒径为3~6 μm ,表面呈纳米乱片层状结构。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 钟铎均,黄自华,王文志. 热塑性硫化胶的制备与应用进展[J]. 特种橡胶制品,2011,32(6):55-61.
- [4] 钱伯章. 国内外热塑性弹性体市场与产品开发进展[J]. 化工新型材料,2011,39(8):61-81.
- [5] 尹波,赵印,安海宁,等. PP/PE共混体系在双螺杆挤出初期的形态演变[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):192-195.
- [6] 黄汉雄,李晓静,黄有发. 单螺杆挤出机内聚丙烯/聚酰胺6共混物形态演变的研究[J]. 中国塑料,2005,19(10):57-59.
- [7] Abdou-Sabet S, Patel R P. Morphology of Elastomeric Alloys[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(5):769-779.
- [8] 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.
- [9] Li S, Wei D Y, Zhao J, Wang Z B. Carbon Black Reinforced Thermoplastic Vulcanizates Based on High Impact Polystyrene/Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer/Styrene-Butadiene Rubber Blends[J]. International Polymer Processing, 2014, 29(5):594-601.

收稿日期:2015-08-18

Morphology Evolution and Properties of Carbon Black Reinforced HIPS/SBS/SBR TPV

WANG Cancan, WANG Zhaobo

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

Abstract: TPV based on HIPS/SBS/SBR blends with carbon black was prepared by dynamic vulcanization. The effect of carbon black content on the physical properties of TPV was investigated, and the morphology evolution of phase structure was observed by field emission scanning electron microscope. The results showed that the filling of carbon black in the SBR phase could improve the tensile strength and tear strength of TPV obviously. The tensile strength and tear strength of TPV were the largest when the addition level of carbon black was 60 phr (for SBR). During the dynamic vulcanization process, the rubber phase was evolved into spherical particles with diameter range of 3~6 μm at 8 min, and the particle surface was rough and composed of large amounts of nano-layer sheet structure.

Key words: HIPS; SBS; SBR; carbon black; phase structure; dynamic vulcanization

橡胶行业“十三五”规划纲要发布

中图分类号: TQ330 文献标志码: D

2015年10月27日,在中国橡胶工业协会八届七次常务理事扩大会议暨第16届全国橡胶工业信息发布会上,中国橡胶工业协会正式发布了《中国橡胶行业“十三五”发展规划指导纲要》。

该《纲要》紧紧围绕《中国制造2025》和《中国橡胶工业强国发展战略研究》的总目标,提出了具有战略性、创新性的新思路、新任务和新措施,以及一批对行业结构调整、转型升级有重大带动作用的产品、技术、工艺,以创新驱动、智能制造、绿色发展、品牌打造为引领,力争在“十三五”末实现橡胶工业强国初级阶段的目标。

中国橡胶工业“十三五”发展目标是:调整结构,用高新技术改造传统橡胶工业,提质增效,重点放在提高质量、自动化水平、信息化水平、生产效率、环境保护和经济效益方面。

橡胶工业总量保持增长趋势,但年均增长稍低于现有水平,继续稳固中国橡胶工业国际领先的规模影响力和出口份额。“十三五”期间,全行业销售额年增长7%左右,生胶消耗年增长6%左右。

《纲要》明确提出了“十三五”期间橡胶工业主要产品产量预测和规划目标。《纲要》要求:淘汰落后产能,限制低水平重复投入,提高产业集中度和企业竞争力;坚持自主创新,提高产品技术含量;节约能源、保护环境,大力推进绿色生产;加强行业自律,培育品牌产品,促进行业健康发展。

“十二五”期间,中国橡胶工业的发展取得了重大成绩。到“十二五”末,中国轮胎子午化率达到91%,绿色轮胎产业化已经启动;高强度输送带、线绳V带、钢丝编缠高压胶管比例大幅增加;汽车用橡胶制品质量提高、品种增加;胶鞋行业结构不断优化;湿法造粒炭黑工艺得到大力推广;橡胶助剂行业淘汰有毒有害产品,推广清洁生产工艺,绿色助剂比例达到92%;废橡胶综合利用率达到75%,大力推广绿色环保再生橡胶产品和开展清洁生产,节能降耗成效显著,每吨再生橡胶电耗降低20%。

“十三五”是中国迈向世界橡胶工业强国的关键阶段,该《纲要》的发布将对中国橡胶工业的可持续发展起到重要的引领和指导作用。

[摘自《信息早报》(化工专刊),2015-12-01]