

预交联时间对 SBR/POE 共混硫化胶性能的影响

郝良赐, 代欣, 刘长顺, 邓涛*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 本文考察了在 BIPB 硫化体系下不同 POE 相预交联时间对 SBR/POE 各共混硫化胶特性及硫化胶的物理机械性能的影响。结果表明, 在 SBR、POE 共硫化体系当中, 对 POE 分别预硫化 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min, 随着预交联时间的增加, SBR/POE 的交联密度先上升后下降; 当预交联时间为 6 min 时, 物理机械性能最佳, 且耐老化性能优异, 综合老化后的拉伸强度与扯断伸长率要比未预硫化或其他预硫化时间的共混硫化胶性能好。

关键词: SBR/POE; 预硫化时间; 硫化特性; 交联密度; 力学性能新

中图分类号: TQ330.67

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)07-0047-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.07.011

丁苯橡胶(SBR)是丁二烯和苯乙烯的无规共聚物, 由于该材料具有优异的抗裂耐磨、耐候性、老化稳定性、热强度等性能而被广泛应用, 特别是在汽车工业中, 如静音块、轮胎、减振器和阻尼器, 也在许多其他工业部门如电线电缆绝缘、粘合剂、橡胶玩具、模压橡胶制品、鞋底等有广泛应用^[1]。

乙烯-辛烯共聚物(POE)是陶氏化学公司开发的一种特殊共聚物, 它由聚乙烯主链和以单体烯烃共聚结合而成。是一种具有多种优良性能的多功能商用弹性体, 其在很多领域已经可以取代 PE, 不仅有优异的力学性能, 且更重要的是在耐高温性能上表现更为优异, 通过对 POE 进行交联可以提高它的物理机械性能, 从而增加其应用范围^[2]。POE 广泛应用与被用于各种应用领域, 如垫片、汽车内饰风管等^[3]。

POE 与 SBR 并用, 不仅提高了 SBR 的力学性能, 还改善了 SBR 的耐老化性能, 但由于 POE 饱和程度高, 且硫化温度较高, 但 SBR 由于存在较多的双键链段, 不饱和度较高, 硫化速度较快, 使 SBR 与 POE 的硫化难以同时进行共交联, 导致物理机械性能不佳, 所以需要 POE 进行预硫化^[4-5]。

本文通过对 POE 相进行预硫化, 研究了不同预硫化时间对 SBR70/POE30 混炼胶的物理机械性能, 耐磨性能以及耐热氧老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

SBR 1502, 中国石化; POE 8150, 美国陶氏化学公司; 炭黑 N330, 天津卡博特公司; 其他配合剂均为常用工业品。

1.2 主要实验设备

主要实验设备见表 1。

表 1 主要实验设备

主要设备	生产厂家
开炼机 X(S)K-160	上海双翼橡塑机械有限公司
平板硫化机 LCM-3C2-G03-LM	深圳佳鑫电子设备科技有限公司
GT-7017-M 型老化箱	台湾高铁有限公司
无转子硫化仪 GT-M2000-A	台湾高铁有限公司
电子拉力机 I-7000S	台湾高铁有限公司
邵氏硬度计	上海险峰电影机械厂
旋转辊筒式磨耗试验机 GM-1	江苏扬州市天发试验机械有限公司

1.3 实验配方及方案

主要实验配方及方案见表 2、表 3。

1.4 试样制备

按照配方采用常规工艺分别在密炼机中制备 SBR 混炼胶和 POE 混炼胶。将 POE 混炼胶在 150 °C 下分别按照实验方案分别预硫化 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min, 再将预硫化之后的 POE 混炼胶与 SBR 混炼

作者简介: 郝良赐(2000-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性方面的研究。

收稿日期: 2023-04-10

表 2 实验配方

原料	用量 / 份
SBR1502	70
POE8150	30
再生胶	30
炭黑 N220	20
炭黑 N330	30
SG-6	20
氢钙	25
C5 树脂	12
氧化锌	5
硬脂酸	2
微晶蜡	1
RD	2
BIPB	1.5
TAIC	1
合计	249.5

表 3 POE 的不同预硫化时间实验方案

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
POE 预硫化时间 /min	0	2	4	6	8

胶按照共混比 30:70 的比例在开炼机上混合均匀，下片，停放 16 h，最后将混合的共混胶在平板硫化仪硫化，得到共混硫化胶。

1.5 分析与测试

1.5.1 硫化特性

按 GB/T 16584—1996 测试，硫化条件为 170 °C /10 MPa×5 个不同的硫化时间。

1.5.2 力学性能

拉伸性能采用电子拉力试验机按照 GB/T 528—2008 进行测试，拉伸速度为 500 mm/min，测试温度为室温；撕裂性能采用电子拉力试验机按照 GB529 标准测试，测试温度为室温。

1.5.3 硬度测试

硬度为邵氏 A 硬度，按 GB/T531.1—2008 测定。

1.5.4 热氧老化

老化温度 120 °C，老化时间 72 h。

1.5.5 平衡溶胀法测交联密度

溶剂为环己烷，溶胀时间 53 h。

1.5.6 耐磨性测试

磨耗形式采用 DIN 辊筒磨耗，负载为 10 N。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

SBR 母炼胶与 POE 母炼胶在 170 °C 下的硫化曲线如图 1 所示。

由图可得，POE 的硫化速度远小于 SBR，所以需要 POE 进行预硫化。在 150 °C 下对 POE 分别预硫

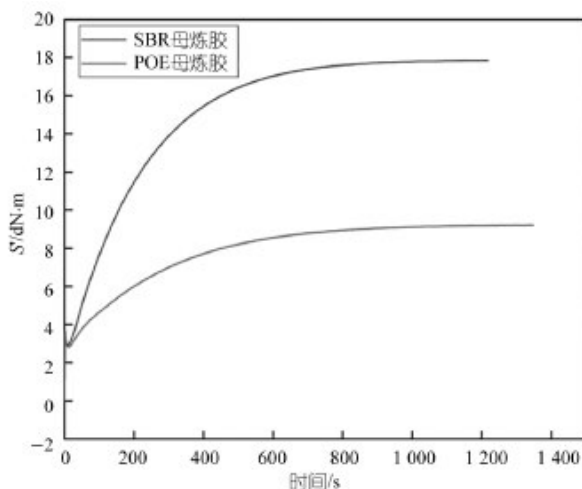


图 1 SBR 母炼胶与 POE 母炼胶的硫化曲线

化 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min 之后在进行共混之后的混炼胶硫化特性如表 4 所示。

表 4 共混胶在 POE 相不同预硫化时间下的硫化特性数据

试样	M_H /(dN·m)	M_L /(dN·m)	$M_H - M_L$ /(dN·m)	t_{10} /min:s	t_{90} /min:s
1 [#]	12.55	2.04	10.51	0:43	8:35
2 [#]	12.85	2.25	10.6	0:39	7:35
3 [#]	12.79	2.25	10.54	0:40	7:32
4 [#]	12.89	2.34	10.55	0:41	7:36
5 [#]	12.88	2.26	10.62	0:40	7:34

通过对不同的预硫化时间下共混胶的硫化特性进行分析，可以得出几种共混胶的转矩相差不大，且正硫化时间也相差很小。

2.2 SBR/POE 混炼胶老化前后的物理机械性能

由于预硫化时间对共混胶的硫化特性影响不大，所以需要进行物理机械性能的测试。SBR/POE 混炼胶老化前后的物理机械性能如表 5 所示。

由表 5 可以看出预硫化时间的长短对共混胶的硬度影响不大，时间越长硬度越大。但拉伸强度随着预硫化时间的增加而增加，这是因为随着预硫化时间的增加，POE 相交联程度上升，提高了混炼胶的交联密度。但预硫化时间太长物理机械性能普遍有所下降，这是因为预硫化太多，导致 POE 硫化程度过大，导致 POE 加工性能下降，共混不均匀，产生了应力集中，使力学性能下降。

在热氧老化之后可以看出，预硫化时间为 6 min 的时候拉伸强度和扯断伸长率在老化前后变化幅度相比其他组要好，且预硫化 6 min 的老化前后的拉伸强

度最大,物理机械性能提升明显,耐老化性能更为优异。当预硫化时间超过6 min后,老化前后的物理机械性能均开始下降,可能是因为预硫化程度过大,导致POE交联程度过大,导致两相相容性下降,共混不够均匀。

表5 SBR/POE共混胶老化前后的物理机械性能

编号	老化前后	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
硬度/邵A	老化前	77	79	80	80	80
	老化后	85	87	88	87	87
拉断强度/MPa	老化前	12.7	12.7	13.7	14.4	13.8
	老化后	5.4	9.7	10.0	11.1	9.7
扯断伸长率/%	老化前	484	551	512	521	596
	老化后	25	95	217	205	119
50%定伸应力/MPa	老化前	1.9	1.9	2.0	2.1	1.9
	老化后	-	6.9	4.4	4.9	6.0
100%定伸应力/MPa	老化前	2.9	2.7	3.0	3.1	2.6
	老化后	-	-	6.4	7.3	8.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	老化前	41.9	41.7	43.9	42.8	42.7
	老化后	23.5	22.1	30.4	33.2	28.9
扯断永久变形/%	老化前	50	55	40	45	40
	老化后	5	10	25	25	10

2.3 SBR/POE母炼胶老化前后的交联密度

老化前后在环己烷浸泡53 h后的凝胶-体积变化率如表6所示。由表6可知,在老化前,随着预硫化时间的增加,刚开始交联密度有所上升,在预硫化时间为4 min时达到最大值,但相差不大,当预硫化时间为6 min与8 min的时候,交联密度相同,说明随着预硫化时间过大,交联密度变化不大。

老化后的共混胶的交联密度不断上升,在预硫化6 min达到最大值,这是老化后其机械性能比其他预硫化时间要优异的主要原因。但预硫化时间继续增加,交联密度开始下降,且下降明显,这是因为对于为进行预交联的共混胶,在硫化时,SBR相硫化速度较快,导致消耗的硫化剂更多,使POE的交联程度不够,且在老化过程中交联度也上升较小;而当POE预硫化后,POE在未共混时已经消耗了一部分交联剂,所以两相交联更加匹配,使共混胶交联度上升,且在老化过程中,由于SBR在硫化时交联程度下降,在老化时进一步交联,所以相比未进行预交联的共混胶交联密度要大,且预硫化时间为6 min时交联密度提升明显,这也是4[#]老化后拉伸强度最大的主要原因。但是当预交联时间达到8 min后,POE相交联程度过大,使SBR消耗的交联剂下降,两相共交联的匹配程度开始下降,使交联密度下降,且老化前后交联密度变化小。

2.4 SBR/POE混炼胶的DIN磨耗

不同预硫化时间的SBR/POE混炼胶的DIN磨耗

表6 老化前后共混胶交联密度

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
老化前 V_r /%	0.351 0	0.352 5	0.385 6	0.378 1	0.378 1
老化后 V_r /%	0.403 5	0.509 4	0.502 4	0.564 6	0.407 1
差值	0.052 5	0.156 9	0.116 8	0.186 5	0.029

如图2所示,由图2可得,预硫化对共混胶的耐磨性能影响不大,随着预硫化时间的上升,DIN磨耗只有微小的变化,说明预硫化时间的长短对共混胶的耐磨性影响不大。

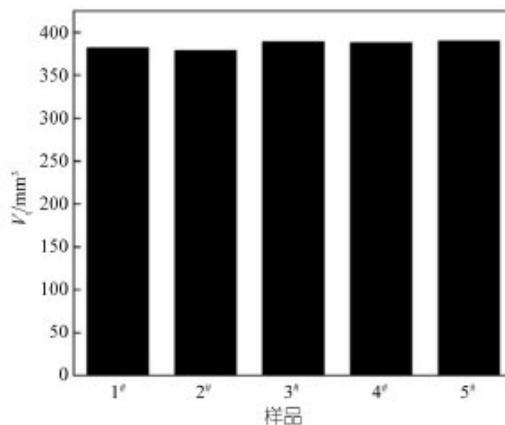


图2 POE预硫化时间对DIN磨耗的影响

3 结论

(1) 随着POE预硫化时间的上升,SBR/POE混炼胶交联密度先上升后下降,预硫化4 min时达到最大值,但是老化后在预硫化6 min交联密度达到最大值。

(2) 当预硫化时间为6 min时,老化前后的拉伸强度均最大,且扯断伸长率在老化后仅次于POE预硫化时间为4 min的混炼胶,物理机械性能提升效果明显,耐老化性能优异。

(3) POE预硫化时间的长短对SBR/POE混炼胶的耐磨性能影响不大。

参考文献:

- [1] Naima Rezig, Tassadit Bellahcene, Méziane Aberkane. Thermo-oxidative ageing of a SBR rubber: effects on mechanical and chemical properties[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(11).
- [2] Yuan-Xia Wang, Ying Shi, Chen-Chen Wang. Crystallization, structure, and enhanced mechanical property of ethylene-octene elastomer crosslinked with dicumyl peroxide[J]. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2021, 138(27).
- [3] Lv, YF, Sheng, J; Tian, M. Morphology development of POE/PP thermoplastic vulcanizates (TPVs) during

dynamic vulcanization[J].EUROPEAN POLYMER JOURNAL,2017,93:590-601

[4] 罗权焜, 郭建华. 共混橡胶的共硫化研究[J]. 特种橡胶 制品, 2011,32(05):1-7.

[5] 迟迎训, 李广元. 新型纳米碳材(SG3-G)对SBR/POE硫化胶力学性能及导热性能影响[J]. 橡塑技术与装备, 2022,48(12):50-53.

Effect of pre crosslinking time on the properties of SBR/POE blend vulcanized rubber

Hao Liangci, Dai Xin, Liu Changshun, Deng Tao*

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: This article investigates the effect of different POE pre crosslinking times on the properties and physical and mechanical properties of SBR/POE blend vulcanizates under BIPB vulcanization system. The results showed that in the SBR and POE co vulcanization systems, POE was pre vulcanized for 0 min, 2 min, 4 min, 6 min, and 8 min, respectively. With the increase of pre crosslinking time, the crosslinking density of SBR/POE first increased and then decreased; When the pre crosslinking time is 6 minutes, the physical and mechanical properties are optimal, and the aging resistance is excellent. The tensile strength and elongation at break after comprehensive aging are better than those of blend vulcanized rubber without pre vulcanization or other pre vulcanization times.

Key words: SBR/POE; pre vulcanization time; sulfurization characteristics; cross link density; new mechanical properties

(R-03)

马瑞利与伊之密再度合作，深耕汽车车灯制造领域

Marelli and Yizumi collaborate again to deepen the field of automotive lamp manufacturing

马瑞利集团(MARELLI)是全球顶尖的独立汽车零部件供应商之一,位列全球前十,并在汽车整灯制造领域排名前三。马瑞利在全球拥有16家研发中心和近70座生产工厂。自2019年与康奈可(Calsonic Kansei)合并以来,马瑞利集成了两家成功的全球汽车制造商的优势,成为汽车零部件制造行业的领头羊。

马瑞利集团的车灯事业部作为全球汽车整灯制造的领先企业,对生产设备的性能、稳定性和精密度一直有着极高的要求。由于产品制造工艺复杂,特别是在涉及多色和多材质零部件的生产过程中,更需要高精度、高稳定性的设备来确保产品质量。为此,马瑞利集团亚太区先后从伊之密采购了多台大型四色多物料注塑机。伊之密多物料四色机的出色表现不仅满足了高效生产和精确加工的严格要求,还解决了多色注塑工艺中的技术难题。同时,加快了马瑞利车灯事业部在全球范围内对多物料设备国产化的布局速度。

近日,马瑞利再次选择了伊之密,决定引进多台多物料注塑机。新设备的采购不仅标志着马瑞利对伊之密产品的再次肯定,也预示着双方合作进入了一个全新的阶段。

根据计划,这些全新的多物料设备于2024年6月7日正式出机,运往马瑞利的生产基地。伊之密的技术团队将全程参与设备的安装与调试工作,确保设备能够迅速投入使用,并为马瑞利的生产提供有力保障。

作为业内领先的企业,伊之密一直在创新研发和市场拓展方面走在行业前列。此次与马瑞利的进一步合作,不仅增强了伊之密在全球市场的竞争力,也为未来双方探索更多合作机会奠定了坚实的基础。相信在未来,伊之密和马瑞利将继续携手共进,引领汽车车灯制造新高度。

编自“伊之密”

(R-03)