河 北 工 业 科 技
第 21 卷 第 4 期 第 3 页 HEBEI JOURNAL OF INDUSTRIAL Vol. 21 No. 4 P. 3
总第 86 期 2004 年 SCIENCE & TECHNOLOGY Sum 86 2004

文章编号:1008-1534(2004)04-0003-03

热塑性弹性体 SBS 的改性研究

张仕飚[1],张 蕊[2],马劲松[1],李法杰[1],李金良[1],安海成[1]

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄 050054;2. 石家庄实力克液晶材料有限公司,河北石家庄 050061)

摘 要:研究了不充油的星型和线型 SBS 的配比,软化剂、硬化剂、填充剂的品种及用量对热塑性弹性体性能的影响,探讨了弹性体的透明性。结果表明:星型 SBS 对抗张强度的贡献较大,线型 SBS 对断裂伸长率的贡献较多;随着软化剂用量的增加,弹性体的硬度、拉伸强度和断裂伸长率降低,二线油、40# 机油用作软化剂效果更好些;硬化剂能较大程度地提高弹性体的硬度,低分子量 PS 综合性能更好些,加入 40 份时仍呈透明色;填加填充剂后弹性体硬度增加,白炭黑用量低于 40 份时弹性体呈半透明,加入 $CaCO_3$ 则不透明。

关键词:热塑性弹性体;SBS;改性;透明性

中图分类号:TQ334.3 **文献标识码**:A

热塑性弹性体是一类在常温下显示橡胶性能而在高温下可塑化成型的高分子材料,兼有塑料的可塑性和橡胶的回弹性[1],用其生产制造橡胶制品,可除去传统硫化过程,简化生产工艺,废料也可再利用,节约了原料和能耗,使传统的橡胶制品生产工艺实现了重大改革[2]。目前,热塑性弹性体共有 6 大类,苯乙烯类热塑性弹性体的产量最高,消耗量约占热塑性弹性体消耗总量的 50 %。SBS 作为其主要品种,与聚氨酯类热塑性弹性体相比,价格低,防滑性、耐寒性能突出,被广泛应用于制鞋、塑料改性、防水卷材、涂料、电线电缆、粘合剂及日用品等领域。

近年来,河北省的制鞋工业得到迅速发展,兴建了许多鞋厂,石家庄附近就有 100 余家,普遍使用 PVC 鞋底,以生产便鞋和低档鞋为主。以 SBS 为材质的鞋与使用 PVC 相比,质量小 20 %～30 %,无异味,耐低温,防滑性能优越;与橡胶底相比,无需硫化处理就可加工成型,简便了生产工艺。热塑性弹性体已有取代 PVC、橡胶材质鞋底的趋势[3],但直接用 SBS 做鞋底料价格太高,使其应用受到限制;因此,在保持产品性能、降低成本方面进行 SBS 的改性研究,对促进河北省制鞋业的发展,增强同行业竞争实力和提高经济效益是十分必要的。目前,对 SBS 的改性研究较多,但对产品透明性的研究尚未收到明显效果。本文将对其进行全面的研究,根据性能要求,设计出不同的配方,生产出不同的制品,为塑料、橡胶等加工业开发系列新产品提供相关资料。

收稿日期:2004-02-28;修回日期:2004-03-31
责任编辑:张士莹

作者简介:张仕飚(1963-),男,河北廊坊人,副教授,主要从事聚氨酯及 PVC 等高分子材料的开发与应用方面的研究。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器和设备

GH-10 高速混合机(北京塑料机械厂);X(S)K-160 炼胶机(天津化工机械厂);YA71-45A 塑料制品液压机(天津液压机床厂);Φ45 型单螺杆挤出机(天津长城塑料机械厂);LL-25 拉力试验机(承德试验机厂);CPJ-25 型冲片机(承德试验机厂);LX-A 型橡胶硬度计(上海六中橡胶硬度计厂)。

1.2 主要实验原料和规格

SBS 1401 型、4402 型(北京燕山石化合成橡胶厂);PS 666D(北京燕山石化化工一厂);HDPE(北京助剂二厂);HS-860(日本产);DPS(低分子量 PS,自制);软化剂:二线油、变压器油 、7# 机械油 、40# 机械油、白油(市售);重质 $CaCO_3$(广西兴安县渠矿粉厂融安分厂);白炭黑(工业品,市售);抗氧剂 DLTP,1010(北京化工三厂)。

1.3 工艺过程及条件

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

工艺流程图见图 1。

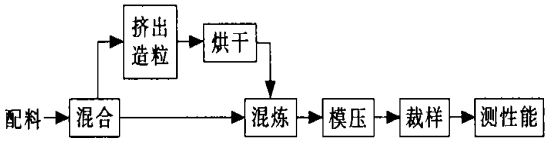

图 1 热塑性弹性体 SBS 制备工艺流程图

Fig. 1 The production technical procession of thermoplastic elastomer

将高速混合机预热至 70～90 ℃,按配方称量各种物料。加入 SBS 混合 5 min,加入软化剂混合 5 min,最后加入其他成分混合 5 min,整个过程不少于 15 min,并检查物料混合是否均匀,恰当的混合将使各组份分散均匀,不粘手,不成团,无粉状物。用挤出机造粒,机头温度为 120～200 ℃,在 130～150 ℃下采用开炼机塑炼 2～5 min,薄通、打包数次下片。模压温度为 70～80 ℃,时间为 5 min。按 GB 528 - 82 裁样,测试性能。

1.4 基本配方(质量份数)

SBS 100,软化剂 40～120,硬化剂 10～60,填充剂 0～80,硬脂酸 0.5,DLTP 0.5,1010 0.5。

2 结果与分析

2.1 SBS 不同型号的配比对弹性体性能的影响

采用星型和线型 2 种型号的 SBS 作原料,在配方和制备工艺相同的条件下,改变 2 种 SBS 的比例进行实验,其结果见表 1。

表 1 SBS 不同型号的配比对弹性体的影响

Tab. 1 The effects of the composition of SBS′different types on elastomer's property

星型用量/份	100	80	60	40	20	0
线型用量/份	0	20	40	60	80	100
硬度 H_A	34	35	35	32	32	33
拉伸强度 σ/MPa	7	7.5	8	7	6	6
断裂伸长率 $\varepsilon\times10^2$/%	22.2	26.2	27.6	27.4	27.0	26.5

由表 1 可以看出,纯星型和线型 SBS 硬度相差不大,前者拉伸强度高,后者断裂伸长率大。当 SBS 星型和线型比例为 60/40 时,试样拉伸强度、断裂伸长率和邵氏硬度同时达到最高,综合性能最好。

2.2 软化剂用量及品种对弹性体性能的影响

1) 二线油用量对性能的影响

选定星型/线型为 60/40,以二线油为软化剂,改变其用量进行实验,其结果见表 2。

表 2 二线油用量对弹性体性能的影响

Tab. 2 The effects of oil production with vacuum cut 2's dosage on elastomer's property

性能	用量/份				
	40	60	80	100	120
H_A	58	41	35	24	18
σ/MPa	14	9	8	5	4
$\varepsilon\times10^2$/%	26.9	26.3	27.4	23.1	21.8

由表 2 可以看出,硬度、拉伸强度随着二线油用量的增加而减小,断裂伸长率在 80 份以前变化不大,超过 80 份后下降。

实验中发现,软化剂用量能在相当大的范围内调节弹性体的硬度,同时可增加物料的加工流动性,降低加工温度。若不充油或充油太少,则 SBS 弹性体制品干瘪,无弹性,加工性能差;充油太多,则弹性体制品太软,不易加工且性能下降;因此掌握好软化剂的用量是十分重要的。为降低成本,考虑制鞋工业对鞋底料性能的要求,当二线油用量为 80 份时,即可满足要求[4]。

2) 软化剂品种对弹性体性能的影响

选定白油、变压器油、二线油、7# 机油和 40# 机油为软化剂,均加入 80 份进行实验,其结果见表 3 和图 2。

表 3 软化剂对弹性体性能的影响

Tab. 3 The effects of the different emollients on elastomer's proprerty

性能	油品				
	白油	变压器油	二线油	7# 机油	40# 机油
H_A	33	35	35	37	37
σ/MPa	4	3	8	3	7
$\varepsilon\times10^2$/%	19.3	16.8	27.4	16.7	23.3

由表 3 和图 2 可以看出,加入 7# 和 40# 机油时弹性体硬度略高;加入二线油和 40# 机油时弹性体的拉伸性能最好。综合比较,加入二线油和 40# 机油较为理想。

2.3 硬化剂品种及用量对弹性体性能的影响

1) 硬化剂 PS 用量对弹性体性能的影响

为增加弹性体的耐磨性、硬度和拉伸强度,选用 PS 作为硬化剂进行实验,其结果见表 4。

表 4 硬化剂 PS 用量对弹性体性能的影响

Tab. 4 The effects of the PS's dosage on elastomer's property

性能	用量/份					
	0	10	20	30	40	60
H_A	35	36	44	49	59	61
σ/MPa	8	8	8.5	7	8	7
$\varepsilon\times10^2$/%	27.4	23.2	21.5	15.6	14.9	10.7

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

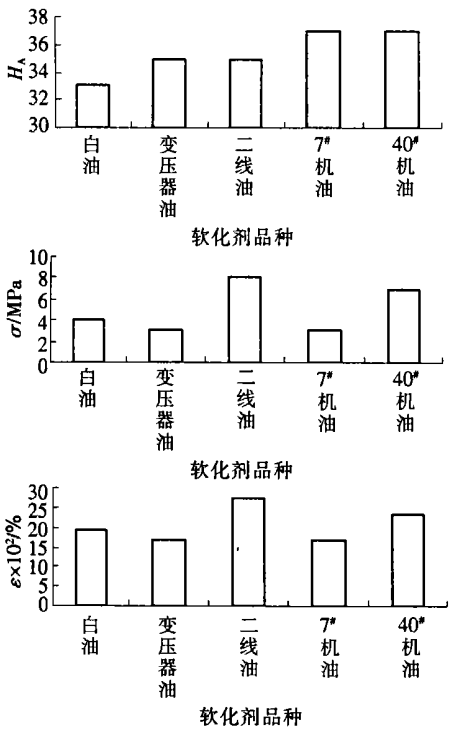

图 2　软化剂对弹性体性能的影响

Fig. 2　The effects of the different emollients on elastomer's property

由表 4 可以看出,随着 PS 用量的增加,硬度增大,拉伸强度在 20 份时稍高一些,但变化不大;断裂伸长率随 PS 用量增加而降低;当 PS 用量为 10 份时产品透明,20 份时呈半透明状。

作为硬化剂添加的 PS 的相对分子质量为 30 万左右,比 SBS 中 PS 嵌段的相对分子质量(1 万～3 万)大的多,使 PS 难以进入 SBS 中的 PS 微区,只能形成第三相,破坏了原来的相结构,致使透明性变差;同时,添加的 PS 增多,与 SBS 间将出现相分离,导致断裂伸长率下降[5]。

2)硬化剂品种及用量对硬度的影响

以 HDPE,HS-860 和 DPS 为硬化剂,并改变其用量,考查其对硬度的影响,结果见表 5。

表 5　硬化剂品种及用量对弹性体性能的影响

Tab. 5　The effects of hardening agents' type and dosage on the elastomer's property

用量	H_A			σ/MPa			ε×10²/%		
/份	HDPE	HS-860	DPS	HDPE	HS-860	DPS	HDPE	HS-860	DPS
0	35	35	35	8.0	8.0	8.0	27.4	27.4	27.4
10	49	36	37	5.0	5.5	7.5	18.1	20.2	24.6
20	54	38	39	5.0	5.5	8.0	16.5	19.7	25.5
30	58	39	41	4.0	4.5	8.0	13.0	16.7	25.3
40	67	40	47	4.5	4.0	7.0	11.1	14.3	27.1
60	75	42	49	5.0	3.5	8.5	10.7	11.9	28.0

由表 5 可以看出,随着硬化剂用量的增加,硬度均增加,HDPE 效果最为明显;当 HDPE 用量为 30 份时,拉伸强度降至最低后又升高。随着 HS-860 用量的增加,拉伸强度和断裂伸长率降低。实验证明,HDPE 用量为 10 份时产品透明,HS-860 作硬化剂时产品不透明,在硬化剂中以 DPS 效果最好。

2.4　填充剂品种和用量对弹性体性能的影响

以 $CaCO_3$ 和白炭黑为填充剂并改变其用量进行实验,测得弹性体性能见表 6。

表 6　填充剂品种及用量对弹性体性能的影响

Tab. 6　The effects of the filler on the elastomer's property

用量	H_A		σ/MPa		ε×10²/%	
/份	$CaCO_3$	白炭黑	$CaCO_3$	白炭黑	$CaCO_3$	白炭黑
0	35	35	8.0	8.0	27.4	27.4
20	39	44	6.0	4.0	19.6	16.2
40	40	51	6.0	3.5	20.4	12.0
60	41	59	5.0	4.0	19.6	11.2
80	42	60	5.0	5.0	18.9	10.6

由表 6 可以看出,随着填充剂用量的增加,硬度增加,断裂伸长率呈降低趋势。随着 $CaCO_3$ 用量的增加,拉伸强度降低。白炭黑用量为 40 份时,强度降至最低后略有升高;白炭黑用量低于 40 份时,产品为藕色半透明状,而加入 $CaCO_3$ 时产品不透明。

在热塑性弹性体 SBS 中加入填充剂不只是为了补强,还起填充体积、降低成本的作用。综合比较,$CaCO_3$ 填充效果好,白炭黑可用于制作半透明制品,但不容易混入,所加填充剂的品种和用量需从产品成本和物理性能两方面考虑。

3　结　论

1)星型 SBS 强度大,线型 SBS 断裂伸长率高。当 SBS 星型和线型质量比为 60/40 时,试样拉伸强度、断裂伸长率和硬度较高,综合性能最好。

2)随着软化剂用量的增加,硬度减小,拉伸强度和断裂伸长率降低,当软化剂用量为 80 份时,二线油和 40# 机油效果较好。

3)硬化剂能提高制品硬度,PS 和 HDPE 能较大程度提高硬度。随着 PS,HDPE,HS-860 用量的增加,断裂伸长率降低。综合比较,DPS 和 SBS 相容性好,随着用量增加,各项性能均有提高。当 PS,HDPE 用量为 10 份、DPS 用量低于 40 份时,产品透明,加入 HS-860 则不透明。

4)添加白炭黑硬度增加较大,同等用量以 $CaCO_3$ 为填充剂制备的弹性体性能较好。白炭黑用量低于 40 份时为半透明制品,加入 $CaCO_3$ 则不透明。

(下转第 12 页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.5 共存元素的影响

测定时发现土壤中常量元素钾、钠、镁、钙、铁、铝对铅、镉的测定存在影响[1],加入基体改进剂后可使影响消除,钾、钙、钠、镁、铁对砷的测定无影响,而铝对砷测定的影响可通过波长的优化选择加以消除。

3 结 论

本文样品为无公害果品生产基地认证工作中的认证样品,在无公害果品生产基地认证工作中,及时准确检测土壤中重金属的含量,有十分重要的意义。本方法对农林产品生产中立地环境认证具有重要意义。

参考文献:

[1] 李述信. 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法[M]. 北京: 北京大学出版社,1987. 320,332.

[2] 坎特尔 J E. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 科学技术文献出版社,1990. 275,279.

Determination of Lead, Cadmium, Arsenic in Soil by Graphite Furnace AAs

YANG Xiao-hua[1], LIU Ying-hua[1], SONG Wei[2], TIAN Bao-yong[1], WANG Yu-chun[1]

(1. Hebei Research Centre of Analysis & Testing, Hebei University of Scicence and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. College of Chemical and Pharmacentical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Sample of soil is leached with mixed acids, the amount of lead, cadmium, arsenic is determinted simultaneously by adding matrix modifier and electing pretreatment temperature and characteristic wavelength, and the effect of coexisting elements is avoided. The detection limits of Pb, Cd, As are 0.0.16mg·kg^{-1}, 0.01mg·kg^{-1}, 0.25 mg·kg^{-1} respectivily. Through repeated tests and adding standard sample, the realibility of the method is testified, and the recoveries obtained are in the range of 93.0 %~103.0 %. The elements could be determined rapidily and continiously for a sample.

Key words: Graphite Furnace AAs; lead; cadmium; arsenic; soil

(上接第 5 页)

参考文献:

[1] 陈中华,綦书银,王 斌,等. 国内 SBS 的改性研究及应用[J]. 弹性体,1993,3(2):44-46.

[2] 邓本诚,李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京:中国石化出版社,1996.

[3] 金梓才. 热塑料弹性体 SBS 旅游鞋的成型加工[J]. 塑料加工与应用,1998,(2):43-46.

[4] 邓 洪. 热塑性弹性体 SBS 的配合加工与应用[J]. 橡胶工业,1996,43(7):409-411.

[5] 罗志锦. TPR 鞋材专用料的试制与生产[J]. 现代塑料加工应用,1994,6(4):53-56.

Study of Modification of the Thermoplastic Elastomer SBS

ZHANG Shi-biao[1], ZHANG Rui[2], MA Jin-song[1], LI Fa-jie[1], LI Jin-liang[1], AN Hai-cheng[1]

(1. College of Material Science and Technology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050054, China; 2. Shilike Liquid Crystal Material Company Ltd, Shijiazhuang Hebei 050061, China)

Abstract: The paper introduces the study of the effects on the thermoplastic elastomer SBS. These effects come from the different compositions of the stellar and linear types SBS and emollient, hardening agents, and fillers of different types and dosage. In addition, this paper also studies the problem about the elastomer's transparency. The result shows that the stellar SBS does more contribution to the σ, while the liner SBS does more contribution to the ε. With the increase of the emollient dosage, the elastomer's H_A, σ and ε decline. The oil production with vacuum cut 2's and the number of 40 mechanical oil used as emollient have better effects. The hardening agent can improve the elastomer's H_A greatly. The PS with low molecular weight has better synthetic function. When 40 portions added, it is still transparent; when the filler is added, the H_A has developed. When the white C.B.'s dosage is less than 40 portions, the elastomer is transparent, but when the $CaCO_3$ is added, it is opaque.

Key words: thermoplastic elastomer; SBS; modification; transparency

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net