



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268169 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110081545. 6

(22) 申请日 2011. 04. 01

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 王胜伟 刘海燕 赵鹏飞 于琦周
张学全 李柏林 张新惠

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

C08L 53/02 (2006. 01)

C08L 45/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双
环戊二烯树脂复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法, 碳五双环戊二烯树脂成本低廉, 显著降低了成本; 缩短了SEBS的加工时间, 加工能耗更小; SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料在密炼机和开炼机中进行, 比传统工艺要求低, 更加简单易行; 生产出的SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的拉伸强度达26.9MPa, 扯断伸长率为1003.9~1373.6%, 撕裂强度达56.5kN·m⁻¹, 弹性模量12.4MPa, 电阻率达5.5×10¹⁶Ω·m, 性能指标均高于SEBS, 而耐老化性能与SEBS相差无几, 表明本发明制备的SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的性能比SEBS更为优异。

1. 一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:1) 密炼机混炼:按照苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(以下简称SEBS):防老剂的质量比为100:1,将SEBS、防老剂依次投入密炼机中,观察转矩曲线运动情况,待转矩曲线平稳后,以0.5克/秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂,碳五双环戊二烯树脂与SEBS的质量比为5~100:100,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为50~200℃,混炼100~1000秒后,开腔排料,得到一段混炼后的材料;2) 陈化:将步骤1)的一段混炼后的材料置于通风橱中,室温下通风橱换气,放置12小时后,取出陈化材料;3) 开炼机混炼:将步骤2)的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼,整个过程中调节辊筒温度在50~150℃,辊距为0.1mm,混炼100~1000秒后,出片,得到二段混炼后的材料;4) 成型:将步骤3)二段混炼后的材料在150℃、10MPa条件下,在平板硫化机上按照预热10min,模压成型,自然冷却的顺序制得苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料;所述的防老剂为酚类防老剂1076、2264或264,所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂,软化点为110~150℃。

2. 如权利要求1所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:1) 密炼机混炼:按照SEBS:防老剂1076的质量比为100:1,将SEBS、防老剂依次投入密炼机中,观察转矩曲线运动情况,待转矩曲线平稳后,以0.5克/秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂,碳五双环戊二烯树脂与SEBS的质量比为10:100,混炼100秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为50℃,开腔排料,得到一段混炼后的材料;2) 陈化:将步骤1)的一段混炼后的材料置于通风橱中,室温下通风橱的换气率10次/小时,放置12小时后,取出陈化材料;3) 开炼机混炼:将步骤2)的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼,整个过程中调节辊筒温度在50℃,辊距在0.1mm,混炼100秒后,出片,得到二段混炼后的材料;4) 成型:将步骤3)二段混炼后的材料在150℃、10MPa条件下,在平板硫化机上按照预热10min,模压成型,自然冷却的顺序制得苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料;所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂,软化点为110~150℃。

3. 如权利要求2所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于所述的步骤1) 密炼机混炼:混炼600秒,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度150℃;步骤3) 开炼机混炼:混炼1000秒,整个过程中调节辊筒温度100℃;其余的步骤和条件同权利要求2。

4. 如权利要求2所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于所述的步骤1) 密炼机混炼:混炼1000秒,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度200℃;步骤3) 开炼机混炼:混炼600秒,整个过程中调节辊筒温度150℃;其余的步骤和条件同权利要求2。

5. 如权利要求1所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:1) 密炼机混炼:按照SEBS:防老剂2264的质量比为100:1,将SEBS、防老剂依次投入密炼机中,观察转矩曲线运动情况,待转矩曲线平稳后,以0.5克/秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂,碳五双环戊二烯树脂与SEBS的质量比为5:100,混炼600秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为150℃,开腔排料,得到一段混炼后的材料;2) 陈化:将步骤1)的一段混炼后的材料置于通风橱中,通风橱

的温度为 25℃,通风橱的换气率 10 次/小时,以使碳五双环戊二烯树脂和防老剂在 SEBS 的基质中均匀分散,放置 12 小时后,取出陈化材料;3) 开炼机混炼:将步骤 2) 的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼,整个过程中调节辊筒温度在 100℃,辊距在 0.1mm,混炼,800 秒后,出片,得到二段混炼后的材料;4) 成型:将步骤 3) 二段混炼后的材料在 150℃、10MPa 条件下,在平板硫化机上按照预热 10min,模压成型,自然冷却的顺序制得 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料;所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂,软化点为 110~150℃。

6. 如权利要求 5 所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1) 密炼机混炼:按照 SEBS:防老剂 264:碳五双环戊二烯树脂质量比 100:1:40 加入;其余的步骤和条件同权利要求 5。

7. 如权利要求 5 所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1) 密炼机混炼:按照 SEBS:防老剂 1076:碳五双环戊二烯树脂质量比 100:1:100 加入;其余的步骤和条件同权利要求 5。

8. 如权利要求 5 所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1) 密炼机混炼:防老剂选用 2264,按照 SEBS:防老剂 2264:碳五双环戊二烯树脂质量比 100:1:20 加入,混炼 800 秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 100℃;其余的步骤和条件同权利要求 5。

9. 如权利要求 5 所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1) 密炼机混炼:防老剂选用 264,按照 SEBS:防老剂 264:碳五双环戊二烯树脂质量比 100:1:20 加入,混炼 500 秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 180℃;其余的步骤和条件同权利要求 5。

10. 如权利要求 5 所述的一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1) 密炼机混炼:分别按照 SEBS:防老剂 1076:碳五双环戊二烯树脂质量比 100:1:30 加入,混炼 700 秒后,开腔排料,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 150℃;其余的步骤和条件同权利要求 5。

一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂 复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,具体涉及一种缩短 SEBS 加工时间,提高 SEBS 拉伸、撕裂性能及扯断伸长率的复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(简称 SEBS)分子链结构末端链段为硬相的聚苯乙烯球形相区,具有物理交联点的作用,中间链段为饱和聚丁二烯软段。由于中间链段饱和,使 SEBS 除具备热塑性弹性体所特有的弹性、易加工、有利于环保等性质外,还具有优异的耐候性,耐低温性,着色性和优良的电性能。一般情况下,SEBS 不能单独作为弹性体材料使用。其原因主要有三个:一是 SEBS 与传统的硫化橡胶相比,存在刚性过大、密度高等缺点,且使用温度、耐溶剂性等通常不及传统的硫化橡胶;二是 SEBS 的粘度较大,不易在塑料成型加工设备上进行加工;三是 SEBS 价格昂贵。(陈惠芬. 共混改性 SEBS 的研究进展 [J]. 黑龙江化工. 2006, 4:1~4)。

[0003] 碳五双环戊二烯树脂是 C_5 分离装置分离出的双环戊二烯经过自由基反应聚合而成的一种精细化工产品,具有良好的亲和性、热稳定性和良好的溶解性,广泛用于油漆、油墨、粘合剂、橡胶等行业。(李淑杰. 乙烯装置副产 C_5 合成 DCPD 石油树脂的试验 [J]. 塑料工业. 1998, 4:16~18)。

发明内容

[0004] 本发明发现:通过向 SEBS 中填充廉价的碳五双环戊二烯树脂,制备 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料,一方面得到的 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料可以缩短 SEBS 的加工时间,改善了材料的加工性能;另一方面得到的 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料可以降低 SEBS 的加工温度,降低了能耗;第三,得到的 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的各项性能比 SEBS 都有所提高。SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法及加工工艺尚未见文献报道。

[0005] 本发明提供了一种 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,目的是改善 SEBS 的加工工艺、加工温度和物理机械性能。

[0006] 由于 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料力学行为与橡胶相似,本发明测试标准采用 GB/T528-1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定。

[0007] 一种高性能 SEBS-碳五双环戊二烯树脂复合材料的制备方法,具体的步骤和条件如下:

[0008] 1) 密炼机混炼:按照 SEBS:防老剂的质量比为 100:1,将 SEBS、防老剂依次投入密炼机中,观察转矩曲线运动情况,待转矩曲线平稳后,以 0.5 克/秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂,碳五双环戊二烯树脂与 SEBS 的质量比为 5~100:100,整个密炼机混炼过

程中控制混合器的温度为 50 ~ 200℃, 混炼 100 ~ 1000 秒后, 开腔排料, 得到一段混炼后的材料;

[0009] 2) 陈化: 将步骤 1) 的一段混炼后的材料置于通风橱中, 室温下通风橱的换气率 10 次 / 小时, 以使碳五双环戊二烯树脂和防老剂在 SEBS 的基质中均匀分散, 放置 12 小时后, 取出陈化材料;

[0010] 3) 开炼机混炼: 将步骤 2) 的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼, 整个过程中调节辊筒温度在 50 ~ 150℃, 辊距为 0.1mm, 混炼 100 ~ 1000 秒后, 出片, 得到二段混炼后的材料;

[0011] 4) 成型: 将步骤 3) 二段混炼后的材料在 150℃、10MPa 条件下, 在平板硫化机上按照预热 10min, 模压成型, 自然冷却的顺序制得 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料;

[0012] 所述的防老剂为酚类防老剂 1076、2264 或 264。

[0013] 所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂, 软化点为 110 ~ 150℃, 山东玉皇化工有限公司的产品。

[0014] 有益效果: 1. 本发明选用的碳五双环戊二烯树脂具有成本低廉的特点, 加到 SEBS 中能显著降低其成本。2. 用本发明方法制备的 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料缩短了 SEBS 的加工时间, 使得 SEBS 加工能耗更小 (见附图 1); 3. 本发明方法制备的 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料在密炼机和开炼机中进行, 比传统工艺要求低, 更加简单易行; 4. 本发明生产出的 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料的拉伸强度达 26.9MPa, 扯断伸长率为 1003.9 ~ 1373.6%, 撕裂强度达 56.5KN · m⁻¹, 弹性模量 12.4MPa, 电阻率达 5.5 × 10¹⁶ Ω · m 等性能指标均高于 SEBS (见附表 1), 而耐老化性能与 SEBS 相差无几, 表明本发明制备的 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料的性能比 SEBS 更为优异。

附图说明

[0015] 图 1 是扭矩随混炼时间变化关系曲线图。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] 1) 密炼机混炼: 按照 SEBS : 防老剂 1076 的质量比为 100 : 1, 将 SEBS、防老剂依次投入密炼机中, 观察转矩曲线运动情况, 待转矩曲线平稳后, 以 0.5 克 / 秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂, 碳五双环戊二烯树脂与 SEBS 的质量比为 10 : 100, 混炼 100 秒后, 整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 50℃, 开腔排料, 得到一段混炼后的材料;

[0018] 2) 陈化: 将步骤 1) 的一段混炼后的材料置于通风橱中, 室温下通风橱的换气率 10 次 / 小时, 以使碳五双环戊二烯树脂和防老剂在 SEBS 的基质中均匀分散, 放置 12 小时后, 取出陈化材料;

[0019] 3) 开炼机混炼: 将步骤 2) 的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼, 整个过程中调节辊筒温度在 50℃, 辊距在 0.1mm, 混炼 500 秒后, 出片, 得到二段混炼后的材料;

[0020] 4) 成型: 将步骤 3) 二段混炼后的材料在 150℃、10MPa 条件下, 在平板硫化机上按照预热 10min, 模压成型, 自然冷却的顺序制得 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料。

[0021] 所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂, 软化点为 110 ~

150℃, 山东玉皇化工有限公司的产品。

[0022] 对比例 1

[0023] 步骤 1) 密炼机混炼: 不加碳五双环戊二烯树脂, 其余的步骤和条件同实施例 1。

[0024] 实施例 2

[0025] 步骤 1) 密炼机混炼: 混炼 600 秒, 整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度 150℃;

[0026] 步骤 3) 开炼机混炼: 混炼 100 秒, 整个过程中调节辊筒温度 100℃。

[0027] 其余的步骤和条件同实施例 1。

[0028] 对比例 2

[0029] 步骤 1) 密炼机混炼: 不加碳五双环戊二烯树脂, 其余的步骤和条件同实施例 2。

[0030] 实施例 3

[0031] 步骤 1) 密炼机混炼: 混炼 1000 秒, 整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度 200℃;

[0032] 步骤 3) 开炼机混炼: 混炼 1000 秒, 整个过程中调节辊筒温度 150℃; 其余的步骤和条件同实施例 1。

[0033] 对比例 3

[0034] 步骤 1) 密炼机混炼: 不加碳五双环戊二烯树脂, 其余的步骤和条件同实施例 3。

[0035] 实施例 4

[0036] 1) 密炼机混炼: 按照 SEBS : 防老剂 2264 的质量比为 100 : 1, 将 SEBS、防老剂依次投入密炼机中, 观察转矩曲线运动情况, 待转矩曲线平稳后, 以 0.5 克 / 秒的速率加入碳五双环戊二烯树脂, 碳五双环戊二烯树脂与 SEBS 的质量比为 5 : 100, 混炼 600 秒后, 整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 150℃, 开腔排料, 得到一段混炼后的材料;

[0037] 2) 陈化: 将步骤 1) 的一段混炼后的材料置于通风橱中, 通风橱的温度为 25℃, 通风橱的换气率 10 次 / 小时, 以使碳五双环戊二烯树脂和防老剂在 SEBS 的基质中均匀分散, 放置 12 小时后, 取出陈化材料;

[0038] 3) 开炼机混炼: 将步骤 2) 的陈化材料放入开放式炼胶机中进行混炼, 整个过程中调节辊筒温度在 100℃, 辊距在 0.1mm, 混炼 600 秒后, 出片, 得到二段混炼后的材料;

[0039] 4) 成型: 将步骤 3) 二段混炼后的材料在 150℃、10MPa 条件下, 在平板硫化机上按照预热 10min, 模压成型, 自然冷却的顺序制得 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料。

[0040] 所采用的碳五双环戊二烯树脂为热聚碳五双环戊二烯树脂, 软化点为 110 ~ 150℃, 山东玉皇化工有限公司的产品。

[0041] 实施例 5

[0042] 步骤 1) 密炼机混炼: 按照 SEBS : 防老剂 264 : 碳五双环戊二烯树脂质量比 100 : 1 : 40 加入。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0043] 实施例 6

[0044] 步骤 1) 密炼机混炼: 按照 SEBS : 防老剂 1076 : 碳五双环戊二烯树脂质量比 100 : 1 : 100 加入;

[0045] 步骤 3) 开炼机混炼: 整个过程中调节辊筒温度在 100℃, 辊距在 0.1mm, 混炼 400 秒后, 出片, 得到二段混炼后的材料。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0046] 实施例 7

[0047] 步骤 1) 密炼机混炼:防老剂选用 2264,按照 SEBS : 防老剂 2264 : 碳五双环戊二烯树脂质量比 100 : 1 : 20 加入,混炼 800 秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 100℃。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0048] 实施例 8

[0049] 步骤 1) 密炼机混炼:防老剂选用 264,按照 SEBS : 防老剂 264 : 碳五双环戊二烯树脂质量比 100 : 1 : 20 加入,混炼 500 秒后,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 180℃。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0050] 实施例 9

[0051] 步骤 1) 密炼机混炼:分别按照 SEBS : 防老剂 1076 : 碳五双环戊二烯树脂质量比 100 : 1 : 30 加入,混炼 400 秒后,开腔排料,整个密炼机混炼过程中控制混合器的温度为 150℃ ;

[0052] 步骤 3) 开炼机混炼:整个过程中调节辊筒温度在 100℃,辊距在 0.1mm,混炼 800 秒后,出片,得到二段混炼后的材料。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0053] 表 1 不同条件下得到 SEBS- 碳五双环戊二烯树脂复合材料的物理机械性能、老化性能

[0054]

实施例	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	撕裂强度, KN·m ⁻¹	弹性模量, MPa	电阻率 /10 ¹⁶ , Ω·m	老化性能	
						拉伸强度变化, %	伸长率变化, %
实施例 1	23.5	1025.5	43.7	9.5	2.9	-21.9	-5.1
对比例 1	20.9	719.3	35.7	7.5	2.5	—	—
实施例 2	23.2	1072.6	46.2	10.5	3.5	-20.6	-5.9
对比例 2	22.4	725.7	38.5	7.8	3.8	—	—
实施例 3	24.6	1015.3	44.8	9.7	2.3	-22.0	-5.5
对比例 3	21.8	709.6	36.8	7.3	3.0	—	—
实施例 4	24.8	1003.9	43.0	10.0	5.3	-23.0	-4.2
实施例 5	25.9	1173.6	46.5	11.7	4.1	-19.3	-6.8
实施例 6	17.9	1373.6	56.5	12.4	2.1	--19.0	-10.7
实施例 7	26.7	1060.5	45.7	11.2	2.8	-20.1	-6.4
实施例 8	26.3	1062.3	46.3	10.9	4.0	-19.6	-6.0
实施例 9	26.9	1089.8	46.6	11.4	5.5	-18.9	-6.9

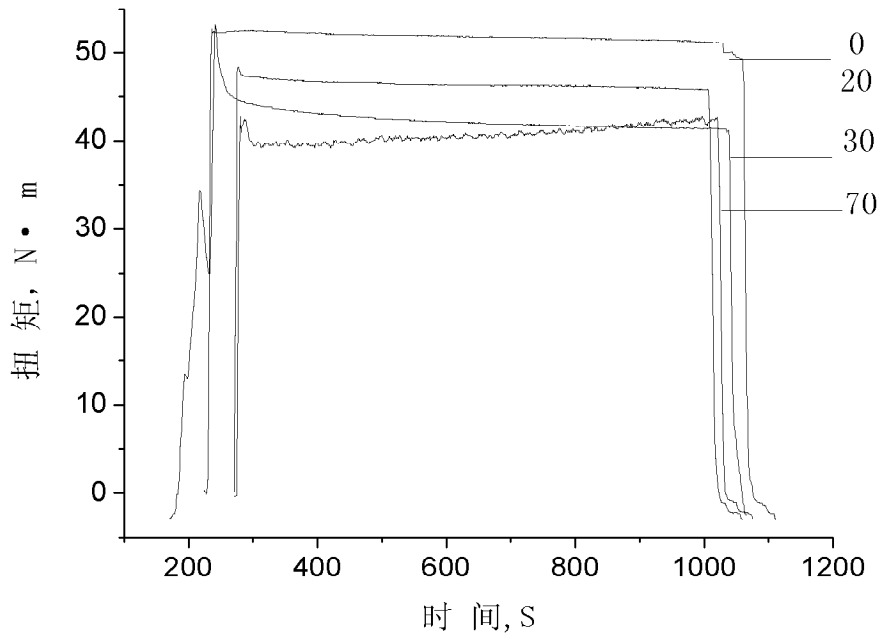


图 1