

HPVC/BR 共混体系的性能研究

张保卫 翟 燕 孙锡龙

(山西华北工学院分院材料工程系,太原 030008)

摘要 采用动态硫化方法制备高聚合度聚氯乙烯/顺丁橡胶(HPVC/BR)共混型热塑性弹性体,考察了单一组分增容剂丁腈橡胶(NBR)、氯化聚乙烯(PE-C)和(氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS),复合增容剂 SEBS/NBR 和 PE-C/NBR 及交联程度对 HPVC/BR 共混体系相容性的影响。结果表明,使用复合增容剂可明显改善 HPVC/BR 共混物的性能;动态硫化在改善共混物力学性能方面起主要作用。

关键词 高聚合度聚氯乙烯 顺丁橡胶 动态硫化 增容剂

热塑性弹性体(TPE)是20世纪50年代后期开发的一种新型弹性体,它兼有塑料优良的加工性能和橡胶良好的弹性。在众多的TPE中,苯乙烯类和烯烃类TPE目前仍是主要品种。与这两类TPE相比,聚氯乙烯(PVC)类TPE发展较晚,产量也不大,但由于PVC质优价廉、产量巨大,并具有难燃、耐化学品等特性,因此研制PVC类TPE具有重要的理论和实际意义。

PVC类TPE是以PVC为主体,通过增塑、共聚、共混等手段制成的一种新型弹性体材料,其中与弹性体共混由于性能改善明显、工艺简单,是目前制备PVC类TPE的主要手段之一。能与PVC共混的弹性体主要有丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)和氯化聚乙烯(PE-C)等极性弹性体,它们与PVC极性相近,相容性好,其中PVC/NBR共混型TPE是第一个商业化的PVC类TPE,至今仍大量使用。而PVC与顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶(IR)等非极性弹性体的共混改性,国内外均研究的较少,这主要是由于PVC与这些弹性体极性不同,热力学上表现为高度不相容,难以获得性能优良的材料。自20世纪80年代以来,国内已有一些相关的研究报道^[1~3]。笔者用高聚合度PVC(HPVC)作为基体,通过动态硫化制备HPVC/BR共混型TPE,并进行了性能测试、分析和对比,初步探讨了该体系的相容性问题,以便为PVC类TPE的开发提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: HP2500,北京化工二厂;

BR: BR9000,燕山石化公司合成橡胶厂;

NBR: NBR270,兰州石油化学工业公司合成橡胶厂;

NBR: NBR P65,河北红星化工厂;

PE-C: 140B,山东潍坊化工厂;

(氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS): Kraton G Shell公司;

过氧化二异丙苯(硫化剂DCP):上海化学试剂站中心化工厂;

其它均为市售工业品。

1.2 基本配方

HPVC/BR并用比为75/25时,各配方组分用量分别为:硫化剂DCP 0.04份,三碱式硫酸铅3份;二碱式亚磷酸铅1份;邻苯二甲酸二辛脂(增塑剂DOP)7份。

1.3 共混物制备

(1)在双辊开炼机上将BR包辊后加入增容剂,混炼均匀后加入硫化剂DCP,制成母炼胶。

(2)将HPVC与稳定剂、增塑剂等的高速捏合机中混合均匀。

(3)在双辊开炼机上将混合均匀的HPVC塑化,然后加入BR母炼胶进行动态硫化后下片。硫化温度为 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$,时间8 min。

(4)在45 t平板硫化机上压片,制备试样。

1.4 性能测试

胶料的拉伸性能按GB/T 528-1992,在岛津2000A型电子拉力机上进行测试,拉伸速度为 $50\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;硬度按GB/T 531-1992,采用邵尔A型硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 不同增容剂对HPVC/BR共混体系性能影响

HPVC与BR极性不同,溶解度参数相差较大,为典型的热力学不相容体系,为了提高其增容性,加

入第三组分——共聚物作为增容剂是目前常用的简单而有效的方法。笔者选择不同种类的共聚物, 考察了它们对 HPVC/BR (75/25) 共混体系性能的影响。试验结果见表 1。

表 1 单一增容剂对 HPVC/BR 共混体系性能的影响

项 目	空白	增容剂							
		NBR270		NBR P65		PE-C		SEBS	
		1 份	3 份	1 份	3 份	1 份	3 份	1 份	3 份
邵氏 A 型硬度	90	89	87	89	88	87	85	91	90
拉伸强度/MPa	12.3	13.7	12.7	13.6	12.3	14.9	13.6	14.1	14.2
扯断伸长率/%	21	37	42	29	30	21	35	35	41
扯断永久变形/%	0.9	6.5	3.8	0.9	3.8	1.0	3.2	8.6	12.5

由表 1 可见, 几种共聚物均表现出明显的增容作用, 都在不同程度上改善了 HPVC/BR 共混体系的力学性能。一般认为, 在 HPVC/BR 体系中, NBR 增容效果最好^[1,2], 而笔者发现, 在改善拉伸强度方面, PE-C 和 SEBS 优于 NBR; 在改善扯断伸长率方面, NBR270 和 SEBS 效果较好。综合考虑, 认为 SEBS 增容效果最好。目前有关增容剂的作用机理还无完整的理论, 上述不同增容剂增容效果存在差别的原因也许在于结构不同。PE-C 和 SEBS 分别为接枝和嵌段共聚物, 而 NBR 为无规共聚物, 前者的增容效果一般优于后者; 从界面分布形态来分析, 接枝和嵌段共聚物比无规共聚物具有空间上的优势, 易与共聚物组分相互作用。

2.2 复合增容剂对 HPVC/BR 共混体系性能影响

为了提高不相容共混体系的相容性, 多采用添加单一组分增容剂的方法, 而很少添加复合增容剂。笔者在考察单一组分增容剂的基础上, 进一步考察了二元复合增容剂对 HPVC/BR (75/25) 共混物性能的影响, 结果见表 2。

表 2 复合增容剂对 HPVC/BR 共混体系性能的影响

项 目	空白	复合增容剂											
		SEBS/NBR270				SEBS/PE-C				PE-C/NBR270			
		1 份	3 份	5 份	1 份	3 份	5 份	1 份	3 份	5 份	1 份	3 份	5 份
拉伸强度/MPa	11.2	11.4	10.9	10.5	13.6	12.9	12.3	14.1	14.5	13.9			
扯断伸长率/%	18	33	28	26	30	26	20	42	35	48			

由表 2 可见, 使用复合增容剂对 HPVC/BR 共混物的力学性能产生了明显的影响。PE-C/NBR 复合增容剂可显著提高共混物的力学性能, 拉伸强度、扯断伸长率都明显高于其它共混物; SEBS/PE-C 复合增容剂对拉伸强度也有一定程度的改善, 但对扯断伸长率改善不明显; 而 SEBS/NBR 复合增容剂对 HPVC/BR 共混物的力学性能有一定的负面影响, 也许是由于 SEBS 和 NBR 两种共聚物之间缺乏相

容性, 不能有效地分散在相界面上产生协同作用, 导致了相容效果的降低。对于 PE-C/NBR 复合增容剂而言, 由于两者极性相同, 相容性好, 因此具有较强的协同作用, 可明显地提高 HPVC/BR 共混物的力学性能。

2.3 动态硫化对 HPVC/BR 共混体系性能的影响

与弹性体共混和采用动态硫化技术是目前制备 PVC 类 TPE 的发展方向, 而动态硫化是制备力学性能优良 TPE 的关键。表 3 列出不同条件下制备的 HPVC/BR (75/25) 共混物的力学性能。

表 3 动态硫化对 HPVC/BR 共混体系性能的影响

项 目	未硫化			动态硫化				
	空白	NBR270	PE-C	空白	NBR270	NBR P65	PE-C	SEBS
邵氏 A 型硬度				90	89	89	89	90
拉伸强度/MPa	8.3	8.5	8.8	12.5	13.6	13.9	14.5	14.2
扯断伸长率/%	12.0	20.0	32.0	20.0	39.0	32.0	36.0	28.0
扯断永久变形/%				1.8	6.6	3.0	3.7	2.3

由表 3 可见, HPVC 与 BR 简单共混时性能很差, 加入增容剂可改善力学性能, 但比较而言动态硫化效果更为明显, 经动态硫化的共混物的力学性能明显优于未动态硫化的共混物的性能。这是由于在动态硫化过程中, 强烈的机械剪切和交联剂作用, 一方面使 HPVC 与 BR 分散得更好, 另一方面使 BR 生成交联网络。

为了进一步研究动态硫化的作用, 考察了增容剂用量对 HPVC/BR (75/25) 共混体系性能的影响, 结果见表 4。

表 4 增容剂用量对 HPVC/BR 共混体系性能的影响

项 目	空白	SEBS				PE-C/NBR270			
		1 份	3 份	5 份	8 份	1 份	3 份	5 份	8 份
拉伸强度/MPa	12.5	14.1	13.8	13.3	12.4	14.8	15.1	14.9	14.6
扯断伸长率/%	20	35	38	40	41	37	43	52	55

由表 4 可见, 对于单一增容剂, 在用量为 1 份时, 拉伸强度有所提高, 随着增容剂用量的增大, 拉伸强度呈下降趋势, 扯断伸长率则缓慢增大; 对于复合增容剂而言, 当其用量为 1 份时, 拉伸强度增大, 继续增大到 8 份时拉伸强度变化不大, 而扯断伸长率则随着增容剂用量的增大而增大。

综合比较发现, 在动态硫化条件下共混物性能受增容剂用量影响的程度明显降低, 这说明交联程度是影响 HPVC/BR 共混物性能的主要因素, 特别是在较高交联程度的情况下, 增容剂的扩散与相互作用受到抑制。因此可以认为动态硫化与增容剂之间存在着某种平衡关系。

3 结论

- (1) 在热力学不相容的 HPVC/BR 体系中加入少量共聚物作增容剂,采用动态硫化的方法可以制得性能良好的 PVC 热塑性弹性体。
- (2) 复合增容剂 PE-C/NBR 可明显改善 HPVC/BR 共混物的力学性能。
- (3) 动态硫化与增容剂之间存在某种平衡关

系。

参考文献

1 陈明凤. PVC/橡胶共混硫化物. 合成树脂及塑料,1988(4):41
2 张隐西,张勇. HPVC/BR 或 SBR 共混体系的研制. 高分子材料科学与工程,1989,5(1):63
3 沙世清,张涛,谢忠麟. 动态硫化 HPVC/SBR 共混型热塑性弹性体的研究. 橡胶工业,1996,40(5):297

STUDY ON THE PROPERTY OF HPVC/BR BLEND

Zhang Baowei, Zhai Yan, Sun Xilong

(The College Attached to North China Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

ABSTRACT A HPVC/BR blended TPE was prepared by dynamic vulcanization. The effect of the single compatibilizer (NBR270, NBR65, PE-C and SEBS), the binary compatibilizers SEBS/NBR and PE-C/NBR and the crosslink density on the compatibility of HPVC/BR blend were investigated. The results showed that the mechanical properties were significantly improved by adding binary compatibilizer and the dynamic vulcanization played an important role in improving the mechanical properties of the blend.

KEYWORDS HPVC, BR, dynamic vulcanization, compatibilizer

耐低温增强聚丙烯开发成功

南通市合成材料实验厂近日开发成功汽车用耐低温增强聚丙烯材料。据悉,该材料是专为上海桑塔纳轿车空气滤

清器外壳国产化而研制的,其质量与进口产品相当。用其制成的汽车空气滤清器外壳在-40℃仍可保持24 h不脆裂,150℃时保持700 h不塌陷、不龟裂。

(刘红)



N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺

洪湖市恒基化工有限公司是国内较大的一家专业生产N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺的公司,有完善的设备和先进的生产工艺,产品采用优质原料精制。已广泛用于塑料改性、绝缘材料、高分子合成等多种行业,在改性聚丙烯和玻纤增强尼龙中作为偶联剂已得到广泛的认可,并被列入由中国塑料工程学会塑料改性专业委员会编辑出版的《改性塑料行业指南》。

N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺技术指标

外观	熔点/℃	酸 值/ KOH mg·g ⁻¹	热甲苯溶解	杂质/ %	CT 凝胶时间/ min[200℃,1g]	聚合破展/ ℃	聚合能(ΔH)/ J·g ⁻¹	固化物玻璃化温度 T _g / ℃(280℃,10 h)
浅黄色粉末	150~156	<3	清澈透明	≤0.1	3	240±15	200	340

双马来酰亚胺在改性聚丙烯中的应用效果

双马来酰亚胺/ 份	玻璃纤维/ 份	聚丙烯/ 份	简支梁缺口冲击 强度/kJ·m ⁻²	简支梁冲击强 度/kJ·m ⁻²	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性 模量/MPa	热变形温度/ ℃
0	30	70	7.61	21	60	85	3200	130
0.5	30	70	11.2	26	94	115	4000	135
1.0	30	70	14	32	85	120	4800	155

我们的宗旨是:上乘的质量、合理的价格、完善的服务

洪湖市恒基化工有限公司

地址:湖北省洪湖市代家场镇代市路195号 电话:(0716)2882317 2884322 邮编:433204
联系人:赵四清 陈家龙 赵福全 传真:(0716)2884322 手机:013972137569 013507268620