

NBR/PVC 热塑性弹性体的性能研究及应用

刘仿军¹ 彭林峰² 李兆龙¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 武汉工程大学邮电与信息工程学院, 武汉 430074)

摘要 选用不同硫化体系,用动态硫化法制备了丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)热塑性弹性体,考察了硫化体系、增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)用量、填料种类、NBR与PVC的质量比对热塑性弹性体性能的影响。结果表明,采用过氧化二异丙苯/硫磺复合硫化体系硫化的热塑性弹性体的性能较好;炭黑的增强效果优于白炭黑和轻质碳酸钙;DOP用量增加,热塑性弹性体的综合力学性能下降;NBR与PVC的质量比增加,热塑性弹性体的柔性增加。所研制的NBR/PVC经压延塑化造粒、注射成型可以制得某品牌汽车的油箱密封垫片,极大地提高了生产效率,提高了市场竞争力。

关键词 动态硫化 热塑性弹性体 丁腈橡胶 聚氯乙烯 力学性能

热塑性弹性体是20世纪50年代研制开发成功的一类新型材料,它是指常温下显示高弹性,高温下又能塑化成型的高分子材料^[1]。丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)热塑性弹性体因具有NBR突出的弹性、耐油性和PVC的可塑性、耐候性、耐化学药品性等特性,在燃油胶管、电线电缆护套、印刷胶辊、密封制品、尤其是汽车零部件等方面得到了广泛的应用。

动态硫化就是使橡胶在一定温度和剪切力作用下进行的硫化,所制备的热塑性弹性体中树脂为连续相,而橡胶相则以颗粒状分散于基体中,且微观上呈现出海-岛结构,这赋予了热塑性弹性体常温下的高弹性及高温下的可塑性。

为了提高NBR/PVC的生产效率,笔者将常规的模压成型工艺改为注射成型工艺,研究了动态硫化体系、增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的用量、填充剂的种类、NBR与PVC的质量比等因素对NBR/PVC性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-5,武汉葛化集团树脂厂;

NBR:N-41,兰州化学工业公司合成橡胶厂;

过氧化二异丙苯(DCP):宁波协进化工有限公司;

DOP:分析纯,上海亨达精细化学品有限公司。

1.2 仪器、设备

双辊开炼机:SK-160B型,上海拓林橡胶机械厂;

切片机:KY-4288型,江都市开源试验机械厂;

注塑机:JPH50型,广东泓利机械有限公司;

万能试验机:WDW-20型,深圳市凯强利机械有限公司;

橡胶压缩永久变形器:TH4026型,江都市天惠试验机械有限公司。

1.3 试样制备

塑化:将经过增塑剂增塑的PVC、热稳定剂于155~165℃下在双辊开炼机上塑化5~8min,再加入一定量的NBR、填充剂塑化3~5min,所得物料记为A。

动态硫化:向A中加入一定量的硫化剂,物料开始硫化后一般会脱辊,当物料能再次完全包辊后,可认为已经硫化完全,薄通下料,记为B。

注射成型:将B在切片机上切片后加入到注塑机中,于155~165℃条件下注射成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 528-1992测试,拉伸速度为500mm/min;

邵氏硬度按GB/T 531-1992测试;

撕裂强度按GB/T 529-1999测试,拉伸速度为500mm/min。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对NBR/PVC力学性能的影响

简单共混型的热塑性弹性体虽也具有较好的性能,但由于橡胶分子链未交联,导致其力学强度低,永久变形大,耐老化性能差。为进一步提高热塑性弹性体的性能,需对简单共混型的热塑性弹性体的橡胶成分进行硫化。而共混物中橡胶的硫化特性,

如硫化速度及硫化程度,对热塑性弹性体的物理、力学性能及加工性能有很大影响。因此,合理地选择硫化体系十分重要。现固定 NBR 与 PVC 的质量比为 70:30,DOP 用量为 30 份(质量份,下同),轻质碳酸钙 40 份,对 DCP、硫磺、复合硫化体系(硫磺与 DCP 的质量比为 1:4) 三种不同硫化体系动态硫化的 NBR/PVC 的力学性能进行了对比,结果如表 1 所示。

表 1 不同硫化体系动态硫化的 NBR/PVC 的力学性能对比			
项目	DCP	硫磺	DCP/硫磺
邵氏硬度(邵 A)	62	57	53
拉伸强度/MPa	16.80	14.25	18.76
100%定伸强度/MPa	2.63	2.48	3.10
断裂伸长率/%	630	580	700
断裂永久变形/%	9	7	4
撕裂强度/kN·m ⁻¹	51.6	46.9	56.5

由表 1 可以看出,复合硫化体系动态硫化的 NBR/PVC 的拉伸强度、撕裂强度、100%定伸强度、断裂伸长率等最大,其次是 DCP 体系,硫磺体系最差。硬度和断裂永久变形则是复合硫化体系最小,硫磺体系次之,DCP 体系最大。不同硫化体系对 NBR/PVC 力学性能的影响不同,这显然与硫化体系的硫化机理及其特性有关。

对于硫磺硫化体系,它是按常用硫磺量和一定促进剂配合组成,因而使热塑性弹性体含有较多的多硫键和一定量的低硫键。对于 DCP 硫化体系,橡胶交联过程中,首先是 DCP 发生均裂,形成两个烷氧自由基,接着烷氧自由基从聚合物中夺取氢原子,活性消失,而新形成的聚合物链自由基则相互结合,形成 C—C 键。由于 C—C 键键能(352 kJ/mol)比多硫键键能(251 kJ/mol)大,所以采用 DCP 硫化体系的 NBR/PVC 的强度好、柔性差^[3-4]。

对于复合硫化体系,当 DCP 形成的烷氧自由基从聚合物中夺取氢原子后形成聚合物自由基,该自由基与硫磺反应生成过亚磺酰自由基。除了聚合物自由基间相互作用链终止,产生 C—C 键以外,聚合物和过亚磺酰自由基还可以重新结合,进行歧化反应,形成多硫交联键,它有利于提高热塑性弹性体的柔性,使其断裂伸长率得以提高^[5]。

综上所述,复合硫化体系硫化的 NBR/PVC 的力学性能相对较好,所以笔者选用 DCP/硫磺复合硫化体系来制备动态硫化 NBR/PVC。

2.2 DOP 用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

对于 PVC 来说,其制品的硬度对力学性能的影响非常

大,因此增塑剂的用量对性能的影响非常显著。选用复合硫化体系,固定 NBR 与 PVC 的质量比为 70:30,轻质碳酸钙 60 份,考察增塑剂 DOP 用量对 NBR/PVC 力学性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着 DOP 用量的增加,NBR/PVC 的拉伸强度和硬度均保持降低的趋势,断裂伸长率则开始时急剧增大,然后缓慢增加,断裂永久变形先逐渐下降,在 DOP 为 50 份时出现最低值,然后逐渐增大。DOP 进入 PVC 大分子链之间,在 PVC 大分子链间起到了间隔作用,降低了大分子链之间的相互作用力^[6]。DOP 用量的增加使 PVC 分子间的自由体积增加,大分子链间的相互作用力减小,使链段的活动能力增大,分子链的柔性增加、力学强度降低。

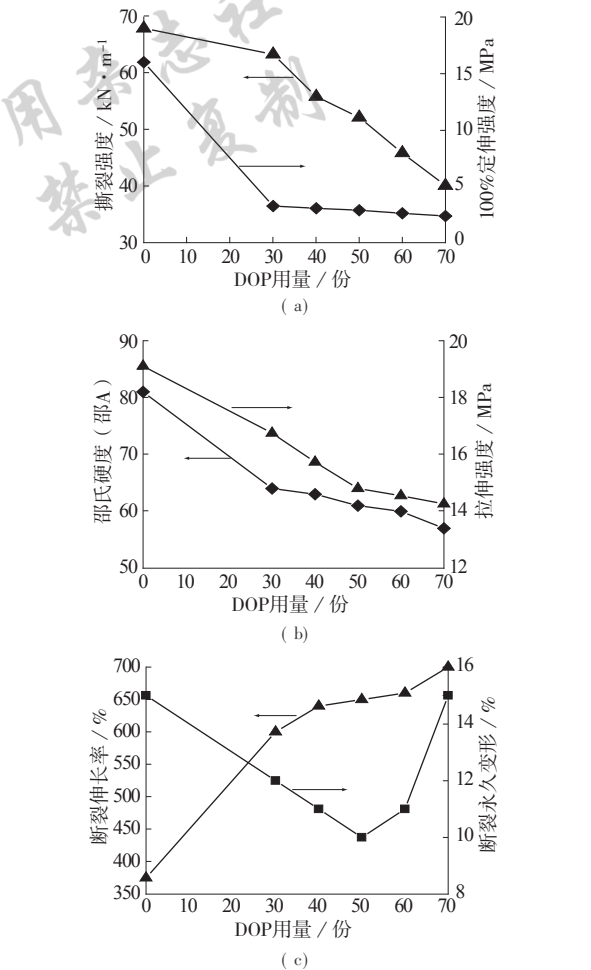


图 1 DOP 用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

2.3 填充剂种类及用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

固定 NBR、PVC 的质量比为 70:30,选用 DCP/硫磺复合硫化体系,DOP 50 份,考察炭黑、白炭黑及

轻质碳酸钙等三种填充剂对动态硫化 NBR/PVC 力学性能的影响,结果分别列于表 2~表 4。

表 2 炭黑用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

项目	炭黑用量/份							
	0	10	20	30	40	50	60	70
邵氏硬度(邵 A)	58	70	74	78	81	84	87	89
拉伸强度/MPa	13.8	21.2	23.7	24.0	23.2	22.1	21.6	20.4
100%定伸强度/MPa	2.57	4.86	6.59	7.68	9.01	11.40	14.00	17.00
断裂伸长率/%	600	605	620	605	565	540	470	330
断裂永久变形/%	11	13	19	22	25	24	22	17
撕裂强度/kN·m ⁻¹	52.5	62.3	70.1	83.7	97.9	74.8	68.0	60.1

表 3 白炭黑用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

项目	白炭黑用量/份							
	0	10	20	30	40	50	60	70
邵氏硬度(邵 A)	58	66	71	77	81	84	87	89
拉伸强度/MPa	13.8	16.6	19.3	21.7	23.3	25.3	21.7	19.3
100%定伸强度/MPa	2.57	3.80	4.50	5.40	6.20	6.84	8.40	11.60
断裂伸长率/%	600	700	700	725	690	690	640	550
断裂永久变形/%	11	17	22	31	37	42	51	57
撕裂强度/kN·m ⁻¹	52.5	59.3	67.4	71.2	80.4	86.6	76.5	70.0

表 4 轻质碳酸钙用量对 NBR/PVC 力学性能的影响

项目	轻质碳酸钙用量/份							
	0	10	20	30	40	50	60	70
邵氏硬度(邵 A)	58	64	66	68	67	73	74	76
拉伸强度/MPa	13.8	14.7	17.6	15.8	15.4	15.1	14.3	13.2
100%定伸强度/MPa	2.57	3.05	3.19	3.25	3.42	3.67	3.83	3.96
断裂伸长率/%	600	610	720	665	650	620	600	580
断裂永久变形/%	11	13	16	19	20	22	21	20
撕裂强度/kN·m ⁻¹	52.5	59.8	69.1	63.4	61.3	61.2	61.0	60.6

由表 2~表 4 可以看出, NBR/PVC 的硬度、100%定伸强度、断裂永久变形基本上均随着这三种填料用量的增加而上升,其中高耐磨炭黑填充的 NBR/PVC 的硬度、100%定伸强度最好,白炭黑填充的 NBR/PVC 的断裂永久变形最好,而轻质碳酸钙填充的 NBR/PVC 的这三项性能均最差; NBR/PVC 的拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度均随着填料用量的增加而先增加后下降,其中炭黑与白炭黑填充的 NBR/PVC 的拉伸强度相当,轻质碳酸钙的最差;白炭黑填充的 NBR/PVC 的断裂伸长率最好,炭黑最差;炭黑填充的 NBR/PVC 的撕裂强度最好,轻质碳酸钙的最差。这显然与不同填充剂的增强机理有关。

邓毅等^[7-8]发现,炭黑粒子的表面具有许多高度为 2~3 nm、宽度为 3~5 nm 的被称为“纳米结构”的尖锐状棱角。在热塑性弹性体中加入炭黑进行混炼时,线性橡胶分子链受炼胶机的机械剪切作用,分子链缠绕在炭黑突出的纳米结构上。硫化时,这些线性橡胶分子交联生成三维网络结构,把炭黑

网在中间,橡胶分子网上的分子链则无规则地“挂”在炭黑的纳米结构上,这种结构,一方面有利于热塑性弹性体的应力分散;另一方面,限制了橡胶分子链在外力作用下的尺寸变化,提高了弹性体的强度。白炭黑表面存在着活性硅羟基,与橡胶分子间易形成氢键,但这种作用远不如炭黑表面的“纳米结构”,所以白炭黑填充的弹性体的力学效果较差。对于轻质碳酸钙,它与 NBR 或 PVC 分子链间几乎不能形成任何化学键,所以其填充的弹性体的力学性能最差。

2.4 NBR、PVC 质量比对热塑性弹性体力学性能的影响

选择 DCP/硫磺复合硫化体系, DOP 50 份, 轻质碳酸钙 60 份, 考察 NBR 与 PVC 的质量比对动态硫化 NBR/PVC 力学性能的影响, 结果见图 2。

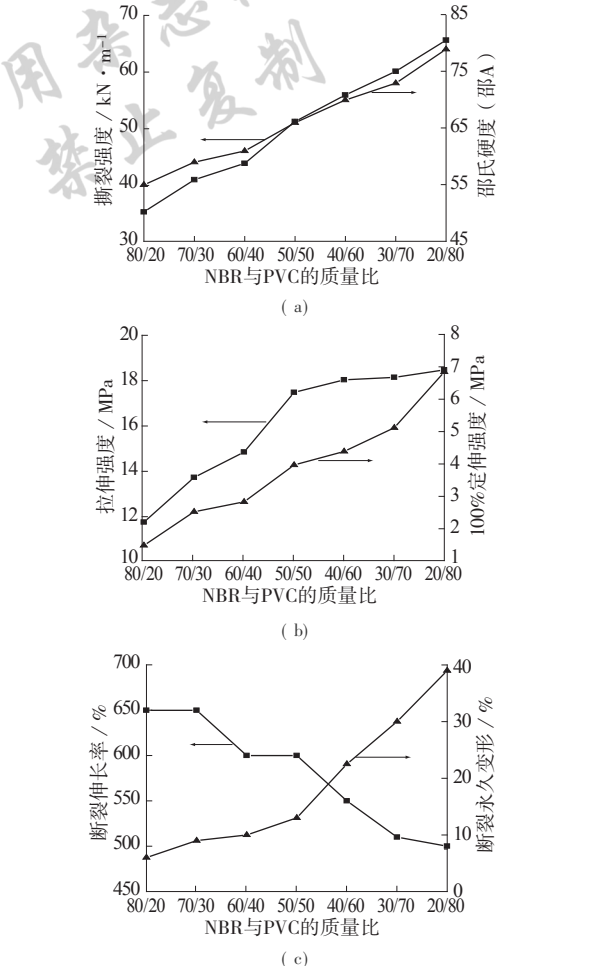


图 2 NBR 与 PVC 的质量比对动态硫化 NBR/PVC 力学性能的影响

从图 2 可以看出,随着 PVC 用量的增加,动态硫化 NBR/PVC 的拉伸强度、100%定伸强度、断裂永久变形、撕裂强度以及硬度都随之增大。其原因

主要是 NBR/PVC 中的连续相 PVC 分子间相互作用力大,抵抗外力破坏的能力比 NBR 强;另外, NBR 用量的减少使 PVC 的无定形区减少,结晶区进一步增加,使 PVC 的结晶度增加,物理交联点增多,也是 NBR/PVC 强度和硬度提高的原因^[9]。NBR/PVC 的断裂伸长率随着 PVC 含量的增加而降低,是由于在外力作用下 PVC 大分子链间发生滑移形成不可逆变形造成的,由于 PVC 在 NBR/PVC 中起到约束形变的作用,因而断裂伸长率随 PVC 用量的增加而降低。

从图2还可看出,当 NBR 与 PVC 的质量比小于 50:50 时, NBR/PVC 的拉伸强度、100%定伸强度、断裂强度和断裂永久变形均较高;而两者的质量比大于 50:50 时,弹性体的性能则较低。因此,可以推测,当 NBR 与 PVC 的质量比小于 50:50 时,交联的 NBR 粒子孤立地分散于 PVC 基体中, NBR/PVC 较明显地显示出 PVC 相的性能;当 NBR 与 PVC 的质量比大于 50:50 时,交联的 NBR 粒子逐渐相互接近, NBR/PVC 显示出 NBR 的性能。

3 应用情况

根据上述研究结果,将试验放大生产:将 PVC、热稳定剂、NBR 等在双辊压延机上塑化后,加入一定量的硫化体系,待物料硫化好后,利用压延机压延得到 NBR/PVC 薄片,再将薄片通过切片机切片造粒;粒料通过注射成型可以制得某品牌汽车的油箱密封垫片。该工艺将原来的模压成型工艺改为注射成型工艺,极大地提高了产品的生产效率,同时降低了成本,提高了市场竞争力。

4 结论

(1) 硫化体系对 NBR/PVC 热塑性弹性体的性

能有显著影响,经 DCP/硫磺复合硫化体系动态硫化的 NBR/PVC 具有优异性能。

(2) 增塑剂 DOP 的用量对 NBR/PVC 的性能有影响。添加不同用量的 DOP,可以得到不同用途的 NBR/PVC 热塑性弹性体。

(3) 填充剂能有效地提高 NBR/PVC 的力学性能,高耐磨炭黑、白炭黑和轻质 CaCO_3 分别在 40 份、50 份和 20 份时, NBR/PVC 的综合力学性能较好。

(4) 当 NBR 与 PVC 的质量比小于 50:50 时,热塑性弹性体较明显地显示出 PVC 的性能,当 NBR 与 PVC 的质量比大于 50:50 时,热塑性弹性体较明显地显示 NBR 的性能。

参考文献

- [1] 刘赞,朱胜杰,陈占勋.动态硫化型 PVC/PNBR 热塑性弹性体性能的研究[J].塑料,2005,34(3):60-64.
- [2] Legge N R. Thermoplastic elastomers: Three decades of progress [J]. Rub Chem and Tech, 1989, 62(3): 529-547.
- [3] Kregel E N. Polyolefin thermoplastic elastomer blends [J]. Rubb Chem and Tech, 1991, 64(3): 469-479.
- [4] Kim K H, Cho W J, Ha C S, et al. Properties of dynamically vulcanized EPDM and LLDPE blends [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 59(2): 407-414.
- [5] Brodsky G I. Mixed peroxide-sulfur rubber curing system [J]. Rubber World, 1994, 210(5): 30-31.
- [6] 袁茂全,潘祥江,章长明.增塑高聚合度聚氯乙烯的结构与性能[J].中国塑料,2002,16(3):30-33.
- [7] 邓毅.炭黑表面的纳米结构对橡胶的补强作用[J].轮胎工业,2003,23(7):387-391.
- [8] Donnet J B. Surface roughness of carbon black particles and its influence in elastomer reinforcement [C]. San Antonio: Intertech conferences, 1997.
- [9] 陈弦,肖辉. FTIR 研究 PVC 热塑性弹性体分子间相互作用及结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(2): 64-67.

PROPERTIES AND APPLICATION OF NBR/PVC THERMOPLASTIC ELASTOMER

Liu Fangjun¹, Peng Linfeng², Li Zhaolong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. College of Post and Telecommunication, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

ABSTRACT The NBR/PVC thermoplastic elastomers were prepared via dynamic vulcanizing method. The effects of the mass ratio of NBR/PVC, curing system, contents of filler and plasticizer on the properties of NBR/PVC were studied. The results showed the mechanical properties of the NBR/PVC were improved especially when it was prepared by the DCP/sulfur covulcanizate system. The carbon black had best reinforcing performance than silica and precipitated calcium carbonate. The overall property of NBR/PVC decreased with the increase of DOP content. The flexible of NBR/PVC increased with the increase of the ratio of NBR to PVC. Through plasticizing and injection molding, the developed NBR/PVC could be used to manufacture sealing spacer of automobile gasoline tank, which improved the production efficiency and market competition remarkably.

KEYWORDS dynamic vulcanization, thermoplastic elastomer, NBR, PVC, mechanical property