

PVC 改性 NBR 在甲醇汽油混合燃料中溶胀程度的研究

张基明 庞秀艳

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了 PVC 改性 NBR 在高比例和低比例甲醇的甲醇汽油混合燃料中的溶胀程度。考虑到胶料的物理机械性能与溶胀性能,在前者中应选用 PVC 改性的 NBR-26 或 NBR-40,在后者中应选用 PVC 改性的 NBR-40。PVC 用量以 20—30 份为宜。

关键词 甲醇,汽油,混合燃料,溶胀,PVC,NBR

目前,许多国家都在进行汽车代用燃料的研究。甲醇作为一种清洁、价廉、高效的燃料,且以其丰富的来源受到重视,被认为是很有希望的汽车代用燃料。作者曾对多种橡胶在甲醇汽油混合燃料中的溶胀程度进行了研究,并在《橡胶工业》杂志上作了报道。本文将研究改性 NBR 在甲醇汽油混合燃料中的溶胀程度,为未来我国推广汽车代用燃料提供优良的高分子材料。

1 试验

1.1 原材料

聚氯乙烯(PVC);丁腈橡胶(NBR);甲醇(分析纯,含量不少于 99.5%);汽油(市售 70[#] 含铅汽油);助溶剂成分:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇。

1.2 甲醇汽油混合燃料

甲醇含量高时,与汽油混合互溶性较好,不需助溶剂也能较好地掺合在一起,不产生分层现象。但混合燃料中甲醇含量较低时,与汽油混合互溶性很差,必须有助溶剂才能形成比较稳定的互溶体系,否则将产生明显的分层现象。本试验选用低碳醇(C_2-C_5)类助溶剂。

甲醇汽油混合燃料的组成如下:

1[#] 燃料(高比例甲醇混合燃料):90%甲

醇+10%汽油+ 2×10^{-4} 缓蚀剂;

2[#] 燃料(低比例甲醇混合燃料):85%汽油+10%甲醇+5%助溶剂。

1.3 试验方法

参照 GB1690—82 规定的硫化橡胶耐液体试验方法。

2 结果与讨论

2.1 NBR 改性材料的选择

NBR 的耐甲醇性能优于耐汽油性能。NBR 在高比例甲醇混合燃料中溶胀性不很显著(见表1),而在低比例甲醇混合燃料中溶胀性显著(特别是 NBR-18,见表2)。

聚四氟乙烯树脂的化学稳定性较高,具有很好的耐甲醇或耐汽油性能,但缺乏弹性,往往满足不了密封要求。如果用聚四氟乙烯改性 NBR,由于二者属于非热力学相容体系,不能形成网络互穿的稳定均相结构,因此混合物的力学性能较差。另外,聚四氟乙烯价格很贵,故不宜使用。

PVC 与 NBR 的溶解度参数 δ 或表面张力 γ 非常接近,具有良好的相容性,容易形成互相连接的连续网络。在 NBR 为主的 NBR/PVC 掺合物中,由于两种连续网络的粘度很高,因此相对比较稳定,经硫化就生成稳定的聚合物。因此,PVC 改性 NBR 在理论上是可

行的。

2.2 PVC 改性 NBR 在甲醇汽油混合燃料中的溶胀程度

2.2.1 在1[#]燃料中

NBR 及 PVC 改性的 NBR 在1[#]燃料中的溶胀程度见表1。

由表1可知,在1[#]燃料中起决定作用的是 PVC,而 NBR 的品种无大的影响。无论是哪一种 NBR,并用 PVC 后其溶胀值均比纯 NBR 要低,且均随 PVC 用量的增加而减少,几乎成直线关系。当 PVC 用量为30份时,3种改性胶料在1[#]燃料中被抽出(Δm 为负值)。这是因为几种并用胶的配方均设计在同一硬

度水平,为此,加入30份 PVC 时必须加入较多量的软化剂,因而导致在介质中软化剂被抽出,但抽出量很小。在抽出的同时,体积膨胀减少。试验结果表明,如果没有更严格的体积膨胀要求,任何一种 NBR 并用20份 PVC 时都具有优良的抗溶胀性能,并用30份 PVC 时体积膨胀就更小。

2.2.2 在2[#]燃料中

NBR 和 PVC 改性的 NBR 在2[#]燃料中的溶胀程度见表2。

由表2可知,NBR/PVC 并用材料在2[#]燃料中的溶胀行为与在1[#]燃料中的有所不同。在2[#]燃料中的结果,除受PVC及其用量的

表1 NBR/PVC 在1[#]燃料中的溶胀程度

%

PVC, 份	NBR-18		NBR-26		NBR-40	
	Δm	ΔV	Δm	ΔV	Δm	ΔV
0	11.0	20.4	11.0	20.3	11.0	20.3
10	8.4	17.0	6.3	13.0	7.4	15.4
20	0.3	5.7	0.8	6.2	1.1	6.9
30	-3.7	0.5	-1.9	2.3	-3.8	0.2

注:表中 Δm 为质量变化率, ΔV 为体积变化率。

表2 NBR/PVC 在2[#]燃料中的溶胀程度

%

PVC, 份	NBR-18		NBR-26		NBR-40	
	Δm	ΔV	Δm	ΔV	Δm	ΔV
0	50.2	74.2	38.0	60.8	28.8	45.9
10	47.3	69.2	24.1	39.8	21.9	36.5
20	39.5	59.0	17.6	29.9	14.2	25.4
30	29.3	48.2	11.4	21.9	4.3	11.1

显著影响外,与 NBR 品种也有关。相同的 PVC 用量,随着 NBR 中丙烯腈含量的增加,溶胀值降低;同一种 NBR,随着 PVC 用量的增加,溶胀值明显减少,基本成直线关系。

PVC 具有良好的耐醇类性能,所以用 PVC 改性 NBR 后,能显著提高抗溶胀能力,尤其是在甲醇含量高的1[#]燃料中。

2.3 改性材料并用比的确定

PVC 与 NBR 并用,虽然由于内聚能密度相近,可以任意比例掺合,但是并用比例对物理机械性能影响很大。若 PVC 用量很少,则在橡胶中的分散性不好,不能形成连续网

络,达不到应有的改性效果;若用量太大,则弹性明显减小。在橡胶组分为主的掺合物中,PVC 必须能够形成连续网络,而且必须分散粒径至微区范围(0.01 μm 级),这样当 NBR 被硫化成化学交联时,两相连续互穿的网络形态才稳定。根据实际使用所需要的溶胀值,又考虑到上述因素及改性高聚物的物理机械性能,经试验,PVC 用量在20—30份为宜,即 NBR/PVC 为80/20或70/30。

2.4 NBR 品种的确定

前已述及,无论哪一种 NBR,只要选用适量的 PVC 加以高温掺合改性,其硫化胶在

1[#] 燃料中都具有良好的抗溶胀能力。但 NBR 品种不同,其物理机械性能差别很大,见表3。

表3 NBR/PVC(70/30)并用胶料性能

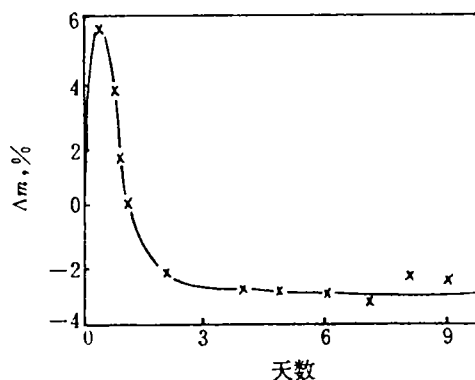
性 能	NBR-18	NBR-26	NBR-40
邵尔 A 型硬度,度	68	68	68
扯断伸长率, %	228	436	468
拉伸强度, MPa	9.7	19.1	22.5
100%定伸应力, MPa	3.1	3.2	2.9
扯断永久变形, %	2	8	9
脆性温度, °C	-68.7	-56.3	-38.3
老化系数(70°C×96h)	0.80	1.04	1.29

由表3可知,丙烯腈含量较低时(如 NBR-18),并用胶料的强伸性能不理想。这是由于其内聚能密度较小,溶解度参数与 PVC 的差值相对较大,因此与 PVC 的相容性不如丙烯腈含量较高的品种(如 NBR-26或 NBR-40)。根据前述的实验数据,在1[#] 燃料中应视具体情况选用 NBR-26或 NBR-40,在2[#] 燃料中一般应选用 NBR-40。

2.5 溶胀平衡

NBR-26/PVC 并用材料在1[#] 燃料中的溶胀平衡曲线见附图。

由附图可知,NBR-26/PVC 并用材料在1[#] 燃料中最大溶胀出现在8h 左右;之后溶胀值减小,表现为抽出;经过3天的浸泡,曲线趋于稳定,达到平衡。在此过程中,最终表现为溶胀还是抽出,通过配方可以调整。另外,平衡曲线的形状、最大溶胀值出现的时间等,与胶种、配方、介质等因素有关,这一点作者在



附图 NBR-40/PVC 在1[#] 燃料中的溶胀平衡曲线

1992年第9期《橡胶工业》中曾做过报道。

3 小结

(1)PVC 改性 NBR,相容性好,从理论上和实践上都是可行的。

(2)NBR/PVC 的并用比以80/20或70/30为宜。

(3)PVC 改性的3种 NBR,在1[#] 燃料中有良好的抗溶胀性能,但改性的 NBR-18强伸性能不好。在1[#] 燃料中应选用 NBR-26或 NBR-40,在2[#] 燃料中一般应选用 NBR-40。

(4)溶胀平衡曲线的形状、达到平衡所需的时间、最大溶胀值出现的时间、最终表现为溶胀还是抽出等,与胶种、配方、介质等因素有关。

收稿日期 1994-07-08

上海轻工机械股份有限公司将举办 '95轻工机械产品展示会

上海轻工机械股份有限公司将于1995年4月19—22日于上海商城展示厅举办'95上海轻工机械股份有限公司产品展示会及订货会。展示该公司生产的橡胶机械、塑料机械、乳品及饮料等食品机械、日用化工机械、制药机械及包装机械等轻工装备,还有相关的冷

铸轧辊、锻件、精密铸件等热加工产品。

如欲参观或参加展示订货会,请与上海轻工机械股份有限公司经营服务部联系,届时将寄邀请信和参观券。

联系地址 上海南京西路1576号

邮政编码 200040

(上海轻工机械股份有限公司供稿)