

动态硫化 PVC/SBR共混体系的研究

郭红革 赵树高 傅 政
(青岛化工学院高分子材料研究所 266042)

摘要 采用动态硫化法制备了 PVC/SBR 共混物,考察了橡塑比、硫化体系、相容剂及 PVC 交联对共混物性能的影响。结果表明,当 PVC/SBR并用比为 75/25,相容剂 NBR 氯化聚乙烯并用比为 2.5/2.5,采用半有效或半有效加 2份交联剂 DCP的硫化体系时,共混物综合性能较好。在 PVC中加入 0.4份促进剂 NA-22可明显改善共混物的压缩永久变形。

关键词 动态硫化, PVC, SBR,共混

PVC和 SBR都是我国价廉易得的化工原料,若能用 SBR改性 PVC,定会取得一定的经济效益,但由于它们的极性不同,溶解度参数相差甚远,是热力学不相容体系^[1],因此简单共混意义不大。有文献^[2]报道:在 PVC/SBR共混体系中加入第三组分作相容剂,可显著改善体系的相容性。沙世清等^[3]在添加相容剂的同时,采用动态硫化技术制得了性能良好的热塑性弹性体。

本工作在借鉴他人工作的基础上,着重以氯化聚乙烯(CPE)、粉末 NBR和 CIIR作为相容剂,采用不同硫化体系,制备了 PVC/SBR共混物,并对共混体系的物理性能进行了考察。

1 实验

1.1 主要原材料

PVC S-1700,齐鲁石化公司产品; SBR 1502,兰州化学工业公司产品; CPE135A,潍坊化工厂产品;粉末 NBR P83,美国杜邦公司产品; CIIR1065,美国埃克森公司产品。

1.2 共混物的制备

- (1)依次将 SBR、氧化锌、硬脂酸、硫化剂加入常温开炼机,制得 SBR母炼胶;
- (2)将 PVC 稳定剂和润滑剂在常温下

混合均匀,高温塑化后加填料混炼,再加入相容剂,最后加入 SBR母炼胶进行动态硫化。

1.3 测试与表征

力学性能按相应国标进行测试。其中压缩永久变形试验条件为 70℃× 22 h,压缩量为 25%,采用 B型试样。

利用 T-10型电子拉力机测定共混物的应力-应变曲线。由橡胶弹性统计理论可知,交联橡胶网络所承受的平衡应力为:

$$\sigma_e = N_0RT(\lambda - \lambda^{-2})$$

- 式中 σ_e ——平衡应力;
 N_0 ——表观交联度;
 R ——气体常数;
 T ——绝对温度;
 λ ——拉伸比。

在拉伸比较小($\lambda < 1.5$)的情况下,应力 σ_e 与 $(\lambda - \lambda^{-2})$ 成正比,橡胶表观交联度即为应力-应变曲线斜率 $1/RT$ 。用表观交联度表征共混物的交联程度。

2 结果与讨论

2.1 PVC/SBR共混比的选择

据文献^[4],选取 5份 CPE作相容剂,0.5份交联剂 DCP做交联剂,PVC和 SBR共 95份进行试验,结果如图 1所示。

由图 1可见,当 PVC/SBR以 75/20并用时,曲线出现拐点,表明该点综合性能最佳。

作者简介 郭红革,女,27岁。1996年于青岛化工学院获硕士学位。已发表论文 2篇。

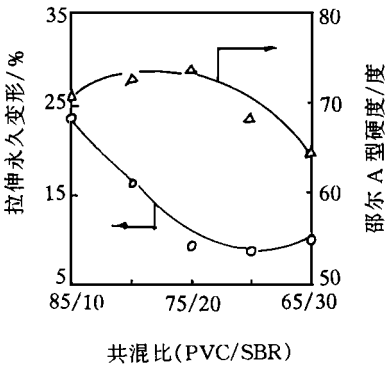
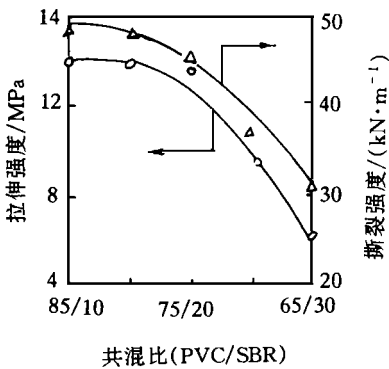


图 1 PVC/SBR 共混比对共混物力学性能的影响

2.2 硫化体系的选择

采用 PVC/CPE/SBR 为 75/5/20 的共混体系,对普通硫化体系、半有效硫化体系、有效硫化体系和过氧化物硫化体系进行了对比试验。各硫化体系配方见表 1,硫化胶性能见表 2

由表 2 可见,半有效和有效硫化体系综合性能较好,但压缩永久变形和硬度相对较大,而过氧化物硫化体系的压缩永久变形和硬度相对较小。

2.3 相容剂的选择

选用有效、半有效硫化体系和它们中分别加入 2 份交联剂 DCP 的体系,以 CPE、NBR 和 CIIR 单用或并用作相容剂进行正交设计,见表 3

表 1 各硫化体系配方 份

项 目	硫化体系			
	1	2	3	4
SBR	100	100	100	100
硫黄	2	1	0	1
交联剂 DCP	0	0	0	2.5
促进剂 TM TD	0.5	0.2	0.5	0
促进剂 NOBS	1.0	0	2.5	0
促进剂 CZ	0	2	0	0
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2
油	5	5	5	5

注: 1—普通硫化体系; 2—半有效硫化体系; 3—有效硫化体系; 4—过氧化物硫化体系。

表 2 硫化体系对共混物性能的影响

项 目	硫化体系			
	1	2	3	4
扯断伸长率 %	240	330	290	270
拉伸强度 /MPa	8.78	11.39	10.66	8.83
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	28.1	26.5	31.4	20.0
压缩永久变形 %	83	72	79	57
扯断永久变形 %	10	25	18	16
邵尔 A 型硬度 /度	74	66	66	62

注: 同表 1

表 3 相容剂和硫化体系正交表

试验号	列号		试验号	列号	
	1	2		1	2
1	1	1	13	3	1
2	1	2	14	3	2
3	1	3	15	3	3
4	1	4	16	3	4
5	1	5	17	3	5
6	1	6	18	3	6
7	2	1	19	4	1
8	2	2	20	4	2
9	2	3	21	4	3
10	2	4	22	4	4
11	2	5	23	4	5
12	2	6	24	4	6

注: 列 1 中: 1—半有效硫化体系; 2—半有效+ 2 份交联剂 DCP 硫化体系; 3—有效硫化体系; 4—有效+ 2 份交联剂 DCP 硫化体系。列 2 中: 1—5 份 CPE; 2—5 份 NBR; 3—5 份 CIIR; 4—CPE/NBR 并用比为 2.5/2.5; 5—CPE/CIIR 为 2.5/2.5; 6—NBR/CIIR 为 2.5/2.5

因试验结果数据较多,未一一列出
从所得结果分析,硫化体系以半有效硫化体系及半有效加 2 份交联剂 DCP 硫化体系较好,相容剂以 CPE/NBR 并用较好。

第 3 组分 NBR 和 CPE 的加入,使热力学不相容的 PVC/SBR 共混体系具有了一定的工艺相容性。NBR 和 CPE 一方面促使 SBR 粒子细微化和均匀分布,另一方面起表面活性剂的作用,使 PVC 相与 SBR 相之间形成了牢固的连接,起到传递应力的作用,提高了共混物的力学性能。

2.4 PVC 交联及促进剂 NA-22 用量对共混体系力学性能的影响

为进一步降低共混物的压缩永久变形,采用交联 PVC 以提高其凝胶含量。据文献^[5]报道,促进剂 NA-22 对 SBR 和 NBR 的硫化无影响,而对 PVC 却起到交联作用。以 CPE/NBR 为相容剂,将不同用量的促进剂 NA-22 加入共混体系,结果如图 2 和 3 所示。

由图 2 和 3 可见,加 0.6 份促进剂 NA-22 时,半有效硫化体系硫化的共混物力学性能有最佳值,此时压缩永久变形也最小;加

0.4 份时,半有效硫化体系加 2 份交联剂 DCP 硫化的共混物性能也不错。促进剂 NA-22 对 PVC 的交联可以用表观交联度来表征(取 $\lambda = 1.2$,结果见表 4)。

表 4 共混物的表观交联度 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	
试样号	交联度
1	201.70
2	292.47
3	435.68

注:1- 半有效+ 2 份交联剂 DCP 硫化体系,未加促进剂 NA-22; 2- 半有效+ 2 份交联剂 DCP 硫化体系,加 0.4 份促进剂 NA-22; 3- 半有效硫化体系,加 0.6 份促进剂 NA-22。

从表 4 可见,促进剂 NA-22 对交联的影响效果显著,交联剂 DCP 的交联效果较差,交联剂 DCP 促进剂 NA-22 共存可能发生相互抑制,削弱了交联作用。

3 结论

(1) PVC/SBR 共混比为 75/20,相容剂 NBR/CPE 为 2.5/2.5 时,共混物的综合性能最好;

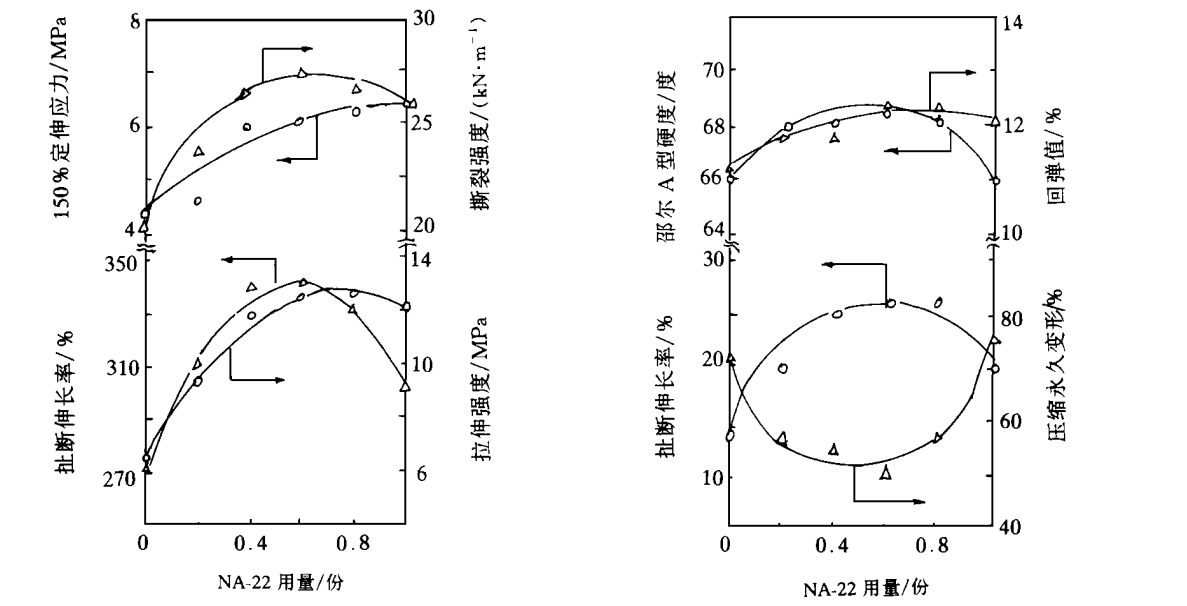


图 2 NA-22 用量对共混物性能的影响 (半有效硫化体系)

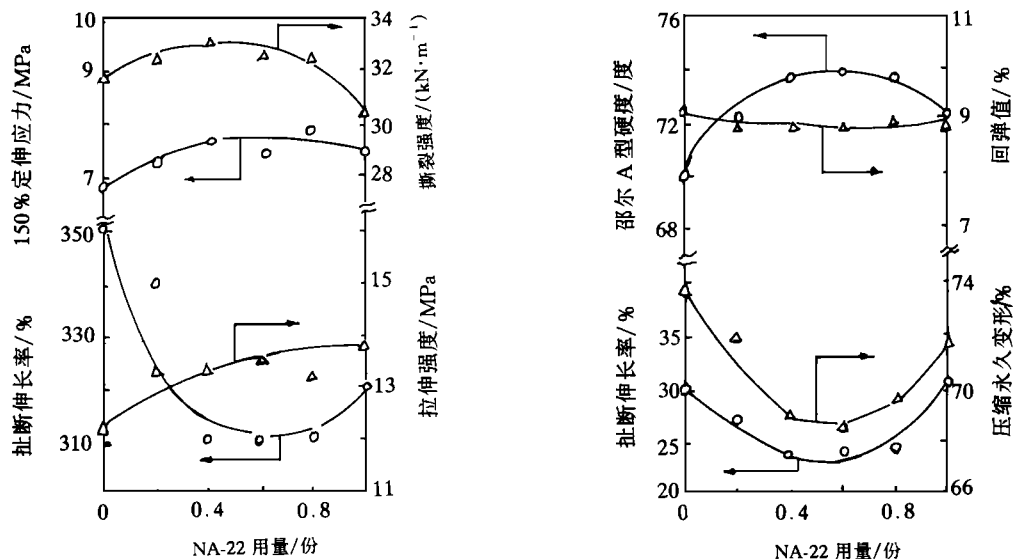


图 3 NA-22用量对共混物性能的影响(半有效+ 2份交联剂 DCP硫化体系)

(2) SBR用半有效硫化体系和半有效加 2份交联剂 DCP的硫化体系硫化时,共混物力学性能较好。在 PVC中加入 0.4份促进剂 NA-22可明显改善共混物的压缩永久变形。

参考文献

- 1 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第三分册. 修订版, 北京: 化学工业出版社, 1992, 53
- 2 沙世清, 张涛, 谢忠麟. SBR/PVC共混体系的增容共

混研究. 合成橡胶工业, 1993, 16(3): 134~136

- 3 沙世清, 张涛, 谢忠麟. 动态硫化 PVC/SBR共混型热塑性弹性体的研究. 橡胶工业, 1993, 40(5): 297~300
- 4 张隐西, 张勇. PVC/BR或 SBR共混体系的研究. 高分子材料科学与工程, 1989(1): 66~73
- 5 Premamoy G, Achintya K S, Paramita R. Crosslinking in blends of nitrile rubber and poly(vinyl chloride). Polymer, 1992, 33(4): 744~754

收稿日期 1997-02-23

Study on Dynamically-cured PVC/SBR Blend

Guo Hongge, Zhao Shugao and Fu Zheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract A PVC/SBR blend was prepared through dynamic vulcanization. The influence of rubber/plastics ratio, curing system, compatibilizer and PVC crosslink on the properties of blend was investigated. The results showed that the optimum comprehensive properties of the blend were obtained when the PVC/SBR(75/25) blend, the NBR/CPE(2.5/2.5) compatibilizer, the semi-EV system or semi-EV system+ 2phr of DCP were used. The compression set could be significantly improved when 0.4 phr of accelerator NA-22 was added to PVC.

Keywords dynamic vulcanization, PVC, SBR, blend