聚氯乙烯/丁腈橡胶/顺丁橡胶浅色模压胶辊的研制

张　军*

（南京富达橡塑应用技术研究所　210036）

摘要　研究采用聚氯乙烯/丁腈橡胶/顺丁橡胶(PVC/NBR/BR)三元共混制备模压浅色胶辊的配方和工艺，主要探讨 PVC/NBR/BR 共混比、稳定剂、填充剂及硫化体系等因素对橡塑并用胶辊性能的影响。实验结果表明：选择 PVC/NBR/BR＝30/60/10，并配以过氧化物加少量硫黄的硫化体系及白炭黑等助剂，可制得综合性能较好的浅色橡塑胶辊。

关键词　聚氯乙烯，丁腈橡胶，顺丁橡胶，共混，浅色胶辊，模压

近年来，随着高分子理论和加工技术的发展，采用橡塑共混材料代替橡胶制作特殊用途的胶辊已获得成功[1,2]。橡塑并用材料特别适于制作浅色胶辊，这是因为塑料具有较高的强度，可以克服浅色橡胶制品由于不能采用炭黑补强而强度较低的缺陷，同时橡塑并用胶辊色彩鲜艳，可满足胶乳制品、印刷、纺织等行业的需求。

聚氯乙烯(PVC)与丁腈橡胶(NBR)的共混材料由于综合了 PVC，NBR 各自的优点，与 NBR 相比，具有较好的耐油、耐化学药品、耐臭氧老化等性能。为了进一步提高 PVC/NBR 并用胶辊的耐磨性、弹性和低温性能，并降低成本，本文在前研究工作[1,3]的基础上，选择顺丁橡胶(BR)作为第三共混组分，加入 PVC/NBR 共混体系中，研究了 PVC/NBR/BR 三元共混制备橡塑并用胶辊的配方、工艺和产品性能。

1　实验

1.1　实验用原材料及基本配方

NBR，型号为 2707，结合丙烯腈(AN)含量为 26%，门尼粘度[$ML(1+4)100℃$]为 70，兰化公司橡胶厂产品；PVC，悬浮法Ⅲ型，徐州电化厂产品；BR，北京燕山石化公司橡胶厂产品；邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)，一级品，苏州溶剂厂产品；白炭黑(气相法)，沈阳化工四厂产品；超细碳酸钙，LG-851 型，河北榆山石矿产品；陶土，一级品，苏州陶土厂产品；轻质碳酸钙，工业品，南京跃进炼灰厂产品；硬脂酸钡和硬脂酸铅(稳定剂)均为工业品，南京油脂化工总厂产品；过氧化二异丙苯(DCP)，一级品，江苏太仓塑料助剂厂产品。基本配方：PVC　30；NBR/BR　70；氧化锌　5；硬脂酸　1—1.5；填充剂　40；其余为变量。

1.2　实验设备

SH-35 型捏合机；X(S)K-160 型开炼机；25，90t 平板硫化机；XL-250A 型橡胶强力试验机；MH-74 型磨耗试验机；CJ-6 型冲击弹性试验机；LX-A 型硬度计；401-B 型老化试验箱。

1.3　试样制备

(1)将 PVC、增塑剂、稳定剂投入捏合机内，捏合条件为 125℃×15min。

(2)控制辊温 35—40℃，辊距 0.5mm，NBR 三段塑炼，塑性值控制在约 0.3。

(3)投入 BR，NBR 与 BR 合炼均匀后，薄通 3—4 次，待用。

(4)控制辊温为 140—160℃，投入预塑化好的 PVC，待 PVC 塑化包辊并呈透明状

* 现在南京化工学院化工系工作。

后，加入合炼好的 NBR/BR 并用胶，并混炼均匀。

(5)辊温冷却至 50℃左右，依次加入氧化锌、防老剂、填充剂、硫黄、促进剂，薄通 4—5 次后下片，待用。

(6)在平板硫化机上硫化，硫化条件为 156℃×(8—12)min。

2 结果与讨论

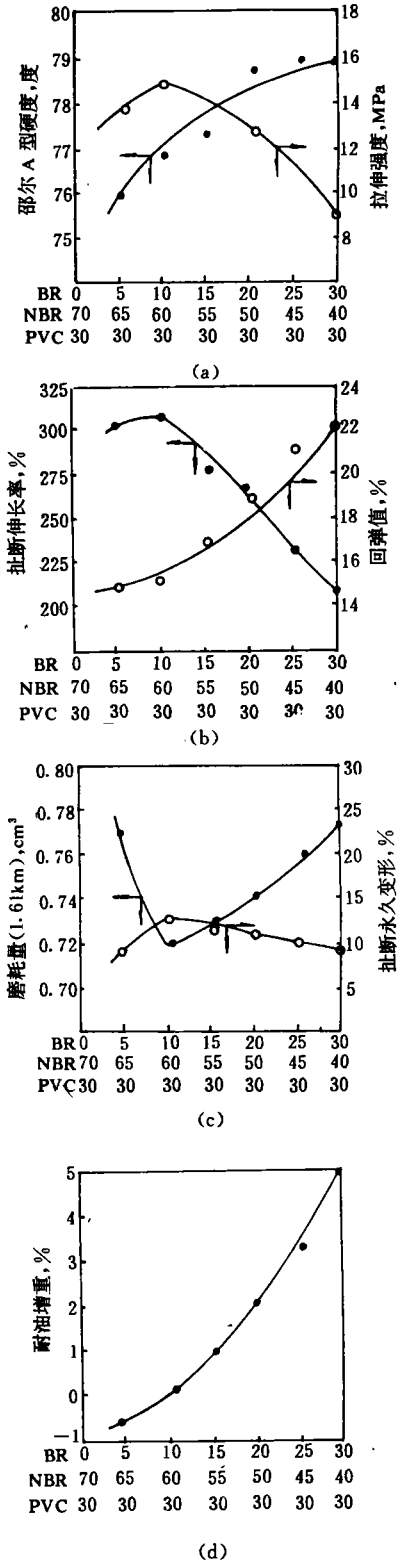
2.1 PVC/NBR/BR 并用比对共混物性能的影响

以前研究[1]表明，PVC/NBR = 30/70 时，胶辊综合性能较好，拉伸强度出现最大值。为此，本实验选用 PVC 为 30 份，NBR/BR 为 70 份，然后改变 NBR 和 BR 的相对含量，考察并用比对共混物性能的影响。结果如附图所示。

从附图中可以看出，随着 BR 用量的增加，PVC/NBR/BR 共混物拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形及耐油性能下降，而硬度、回弹值上升。当 PVC/NBR/BR = 30/60/10 时，共混物的综合性能较好，说明加入少量的 BR，即可改善 PVC/NBR 共混物的弹性和耐磨性，对制造高性能的橡塑并用胶辊是有利的。由于 PVC 与 BR 完全不相容[4]，因此当 BR 加入量超过某一极限值(10 份)时，必然导致 PVC/NBR/BR 共混物性能的下降。

2.2 稳定剂对 PVC/NBR/BR 共混物性能的影响

PVC 在 100℃左右就可能发生脱氯化氢反应，如不加入稳定剂，就难以制得性能优良的橡塑并用胶辊。实验结果表明，在含硫黄硫化体系的共混物中，由于三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅和硬脂酸铅在硫化过程中易与硫黄反应产生黑色的硫化铅，影响胶辊外观质量，因此不宜用作 PVC 的稳定剂，可选用有机锡、硬脂酸钡、硬脂酸钙、硬脂酸锌等。当采用有机过氧化物硫化体系时，所有 PVC 的稳



附图 PVC/NBR/BR 并用比对共混物性能的影响

耐油增重：5# 机油，25℃×24h

定剂皆可选用。

2.3 填充剂对 PVC/NBR/BR 共混物性能的影响

NBR 属非自补强型橡胶，尽管 PVC 对 NBR 有一定的补强作用，但在 PVC/NBR/BR 三元共混物中选择合适的填充剂对提高橡塑并用胶辊性能仍具有一定的意义。本实验选择轻质碳酸钙、白炭黑和陶土进行了对比实验，结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出，三种填充剂中以白炭黑的补强效果最好，陶土次之，轻质碳酸钙最差。但白炭黑用量大时易使共混物硬度过高，同时对混炼造成困难，因此白炭黑用量要适中。为了降低成本和含胶率，可考虑选用轻质碳酸钙与白炭黑并用。

表 1　不同填充剂对 PVC/NBR/BR 共混物性能的影响

性　能	轻质碳酸钙	陶土	白炭黑
邵尔 A 型硬度，度	64	66	69
拉伸强度，MPa	7.90	9.98	13.71
扯断伸长率，%	390	420	450
扯断永久变形，%	10	20	22

注：填充剂用量为 40 份。

2.4 硫化体系对 PVC/NBR/BR 共混物性能的影响

本实验选择 5 种硫化体系进行了比较。这 5 种硫化体系分别为：(a)普通硫化体系(硫黄/促进剂 DM/促进剂 M)；(b)硫给予体硫化体系(促进剂 TMTD/促进剂 CZ)；(c)低硫高促硫化体系(硫黄/促进剂 TMTD/促进剂 CZ)；(d)过氧化物加少量硫黄硫化体系(硫化剂 DCP/硫黄/促进剂 DM)；(e)硫黄加硫化剂 TP 硫化体系(硫黄/促进剂 DM/促进剂 M/硫化剂 TP)。其中硫化剂 TP 的主要成分为过氧化二异丙苯和三烯丙基三聚异氰酸酯的混合物。硫化体系对 PVC/NBR/BR 三元共混物性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出，采用 5 种不同硫化体系硫化的 PVC/NBR/BR 三元共混物，老化

表 2　硫化体系对 PVC/NBR/BR 共混物性能的影响

原材料及性能	硫化体系				
	a	b	c	d	e
原材料用量，份					
硫黄	2.0	—	0.4	0.3	1.5
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
促进剂 DM	1.0	—	—	0.4	1.0
促进剂 M	0.8	—	—	—	0.8
促进剂 TMTD	—	3.0	1.5	—	—
促进剂 CZ	—	3.0	1.5	—	—
硫化剂 DCP	—	—	—	2.5	—
硫化剂 TP	—	—	—	—	2.0
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度	83	80	85	83	86
拉伸强度，MPa	11.94	11.07	11.85	11.07	11.62
扯断伸长率，%	340	390	290	340	340
扯断永久变形，%	27	24	13	20	21
耐油增重(5# 机油，25℃×24h)，%	0.60	0.76	0.69	0.66	0.44
100℃×48h 老化后					
拉伸强度，MPa	10.50	10.90	10.90	11.30	11.62
扯断伸长率，%	240	300	210	340	250

前拉伸强度差别不大，其中以普通硫化体系稍高一些。老化前扯断伸长率以硫给予体硫化体系最佳，低硫高促硫化体系较差，其它 3 种硫化体系较为接近。综合考虑老化后的拉伸强度和扯断伸长率，可以认为，耐老化性能以过氧化物加少量硫黄的硫化体系和硫给予体硫化体系较好，且过氧化物加少量硫黄的硫化体系老化前后的性能基本不变。这主要是由于过氧化物加少量硫黄的硫化体系在硫化过程中生成了较多的 C—C 键(键能为 351.12kJ·mol^{-1})，硫给予体硫化体系则生成了较多的单硫键(键能 284.24kJ·mol^{-1})和双硫键(键能 267.52kJ·mol^{-1})，而其它硫化体系易生成多硫键(键能小于 267.52kJ·mol^{-1})所致[5]。

硫黄加硫化剂 TP 组成的硫化体系老化前后拉伸强度不变，这可能是硫化剂 TP 能硫化 PVC 树脂，提高耐老化性能的缘故。此外，这种硫化体系硫化的胶料硬度最大，耐油

性最好，也证明了上述推断。

3 橡塑模压胶辊的制造

3.1 胶辊胶料配方

本实验采用以下配方制造橡塑模压胶辊：PVC 30；NBR 60—70；BR 0—10；硫黄 0.3；硫化剂 DCP 2.5；氧化锌 5；促进剂 DM 0.4；增塑剂 DOP 25—30；防老剂 MB 1.0；硬脂酸钡 2.0；白炭黑 30—40；硬脂酸 1—1.5。

3.2 胶辊制造工艺

(1)胶料混炼。首先将 NBR 于 40—45℃下小辊距薄通塑炼，经三段塑炼后使 NBR 的塑性值(威氏)达到 0.3 左右，加入 BR 使之与 NBR 混炼均匀后再加入防老剂，制得 NBR/BR 母炼胶；再进行 PVC 捏合，将 PVC 树脂、增塑剂 DOP、稳定剂等准确称量后投入捏合机中，于 130℃下捏合 15min 左右，预塑化好的 PVC 混合物表面无油感，柔软且具有弹性；控制开炼机辊筒表面温度 150—160℃，辊距 1—2mm，加入预塑化好的 PVC 混合物，待其包辊呈透明状后将炼胶机辊距加大至 8—10mm，陆续加入 NBR/BR 母炼胶，合炼均匀后加入填充剂，吃粉完成后下片待用；辊温冷却至 50—60℃或在低温开炼机中投入 PVC/NBR/BR 三元共混物，包辊后加入硫化剂和促进剂，薄通 3—4 次出片。

(2)辊芯的预处理。用 10%—20%的稀酸对金属辊芯进行清洗，以除去金属表面的铁锈、油污和杂质，然后用热水冲洗干净，烘干后用粘合剂涂覆辊芯的需包胶部分，待溶剂挥发后立即包上胶料，然后装模硫化。

(3)模压工艺。硫化温度控制在 150—152℃，硫化机压力为 10—12MPa，硫化时间为 30—40min。

4 结论

(1)PVC/NBR/BR 三元共混弹性体中，随 BR 加入量的增加，共混体系的拉伸强度、扯断伸长率、耐油性均下降，而回弹值、硬度提高。当 PVC/NBR/BR＝30/60/10 时，配以过氧化物加少量硫黄的硫化体系及白炭黑等助剂，经模压可制得性能较好的浅色橡塑胶辊。

(2)在 PVC/NBR/BR 三元共混弹性体中，填充剂以白炭黑的补强效果最好，陶土次之，碳酸钙最差。

(3)制造浅色橡塑并用胶辊时，稳定剂可选择有机锡、硬脂酸钡、硬脂酸锌、硬脂酸钙等，防老剂应选择酚类或防老剂 MB 等，而不应选用铅、镉类稳定剂，以免在硫化时引起污染。

(4)硫化体系对浅色橡塑并用胶辊的力学性能影响不大，耐老化性能较好的硫化体系为硫给予体硫化体系和过氧化物加少量硫黄的硫化体系。

参考文献

1 张 军. 聚氯乙烯/丁腈橡胶浅色模压胶辊的研制. 橡胶工业，1990；37(8)：484
2 张 军，张九田. 特种橡胶制品，1989；(4)：45
3 张 军，李乔钧. PVC/NBR/BR 三元共混弹性体的制备. 合成橡胶工业，1991；14(4)：287
4 Matsuo M *et al*. Polym. Eng. Sci.，1969；9：197
5 邓本诚，纪奎江主编. 橡胶工艺原理. 北京：化学工业出版社，1984：148

收稿日期 1994-03-01

Development of Moulded PVC/NBR/BR Roll with Light Colour

Zhang Jun
(Nanjing Fuda Institute of Applied Technology of Rubber and Plastics 210036)

Abstract A study was made on compounding and processing technology for manufacturing the moulded PVC/NBR/BR roll with light colour. The influence of the blending ratio of PVC/NBR/BR, and the compounding ingredients , such as stabilizers, fillers and curatives was discussed on the performance of the rubber/plastics roll. The experimental results showed that a light rubber/plastic roll with better comprehensive performance could be obtained by using PVC/NBR/BR with the blending ratio of 30/60/10, peroxide curing system with low level sulfur and silica.

Keywords PVC, NBR, BR, blend, rubber roll, mould

1994 年全国轮胎技术研讨会在荣成市召开

第八届全国轮胎技术研讨会于 1994 年 7 月 15—19 日在山东省荣成市召开。这次会议由中国化工学会橡胶专业委员会、化工部橡胶工业信息总站轮胎分站和荣成国泰轮胎有限公司联合举办。

来自 60 多个单位的 128 名代表出席了这次会议，会上交流了 58 篇论文。另外，有 6 家境外企业和 9 家国内原材料厂分别就其产品进行了介绍。

这次会议的论文内容广泛，涉及专业面较全，既有产品设计，又有原材料应用、生产工艺、设备改造、测试方法的研究，最突出的特点是有关子午线轮胎的论文占有较大的比例。经代表评选和评委会审定，评选出了 12 篇优秀论文，论文题目、作者如下：

一等奖　非活性胶粉及其在胎面胶中的应用　陈善祥（上海轮胎橡胶（集团）公司大中华橡胶厂）

二等奖　有限元法在轮胎结构设计中分析及应用　丁剑平　俞　淇（华南理工大学）

斜交轮胎应用改性尼龙帘线取消硫化后充气的初探　贺学圣（青岛第二橡胶厂）

略论 2000 年我国汽车轮胎发展中的若干问题和对策　施庆秋（桦林橡胶厂）

计算充气轮胎的 CAD 软件　刘大众（化工部北京橡胶工业研究设计院）

三等奖　低断面轿车子午胎 PDEP 理论研究　何晓玫　吴桂忠　王铭新（化工部北京橡胶工业研究设计院）

子午胎设备选型及其生产能力估算　陈志宏　杨始燕（化工部北京橡胶工业研究设计院）

轮胎各部位胶料组分系统分析　张　涛（化工部北京橡胶工业研究设计院）

轿车轮胎的固有频率及其振型　贺海留　谭　锋　马良清（国家轮胎监测中心）

高模低缩聚酯帘线特性研究　陈振宝　王同英　许霞珍　高称意（化工部北京橡胶工业研究设计院）

子午线轮胎一段成型用反包胶囊的研究　于喜涛（荣成国泰轮胎有限公司）

变角度农用驱动轮胎花纹设计研究　费泽才（清江橡胶厂）

上述一、二、三等奖论文作者分别获由荣成国泰轮胎有限公司资助的 1000，500 和 300 元奖金及荣誉证书，其余论文也得到普奖（100 元）和论文证书。荣成国泰轮胎有限公司还向一等奖获得者颁发了成山杯。

与会代表一致认为，参加这次会议收获很大，交流了经验，开阔了思路，增长了知识，提高了认识，召开这样的轮胎工业综合性技术交流会，对行业的技术进步有重大意义。

（本刊编辑部　王晓冬供稿）