

PVC/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的性能与相态

杨清芝 高 芳 张殿荣

(青岛化工学院 266042)

李学岱

(华东理工大学材料科学研究所 200237)

摘要 在研究了 PVC 与环氧化天然橡胶(ENR)共混的工艺条件和配方优选的基础上,分别采用无填料、填充碳酸钙和填充炭黑的方法,制出了透明型、彩色型和黑色型 3 种 PVC/ENR 共混型热塑性弹性体。考察了其物理性能、耐热老化性能、耐油性能、挤出加工性能及多次返炼性能,还通过电子显微镜对相态结构进行了分析。

关键词 PVC, 环氧化天然橡胶, 热塑性弹性体

关于 PVC 类热塑性弹性体的研究,国内外都非常重视。日本的一些学者对此进行了大量的研究^[1],特别是对 PVC/NBR 共混型热塑性弹性体的研究已有大量报道。德国学者 Schwarz 等对 PVC/NBR 共混体系也进行了系统研究^[2]。环氧化天然橡胶(ENR)是一种新型的弹性体,由于环氧基团的引入,它与 PVC 的相容性非常好^[3],因此用 ENR 与 PVC 共混制备热塑性弹性体,不仅可以拓宽 PVC 类热塑性弹性体的品种和应用范围,而且具有较高的理论价值。本工作系统地分析了 PVC/ENR 共混物的各项性能,为进一步的开发应用打下基础。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR-50, 华南热带作物加工设计研究所产品; PVC(S-1300), 齐鲁石化公司产品; 轻质碳酸钙, 山东淄博湖田化工厂产品; 高芳烃油(9303-M), 安庆石化总厂研究院产品; 炭黑(N339), 青岛炭黑厂产品; 白炭黑(VN3), 日本产; 其它均为市售工业品。

1.2 试验配方

PVC(S-1300) 50; 稳定剂 2.5; 增塑

剂 DOP 2.0; 防老剂 1.0; ENR-50 50; 交联剂 1.5; 碱性物质 2.5; 高芳烃油 5; 氧化锌 2.5; 硬脂酸 0.5; 填充剂 变品种、变量(炭黑 N339 30 或碳酸钙 60 或不加填料)。

1.3 PVC/ENR-50 动态全硫化型热塑性弹性体的制备

PVC 母料: PVC 树脂 + 稳定剂 + 增塑剂
 $\xrightarrow{80^{\circ}\text{C}}$ 捏合 15—20min。

ENR-50 母料: ENR-50 生胶 $\xrightarrow{\text{加碱}}$ 薄通
 $\xrightarrow{\text{加小药}}$ 混匀 $\xrightarrow{\text{加填料}}$ 吃尽后 $\xrightarrow{\text{加油}}$ 无明油
 后薄通下片。

共混: PVC 母料在 160—170℃ 下塑化 3—6min, 加 ENR-50 母料混合 3min, 加交联剂, 动态硫化 17—19min 后下片。

模压成型: 在模压温度为 170℃、压力为 15MPa 条件下热压 10min, 保压冷却至 50℃ 以下启模。

1.4 测试方法

应力-应变曲线: 用孟山都 T-10E 电子拉力机测试。

Brabender 挤出试验: 转子转速为 65r·min⁻¹, 加料段温度为 165℃, 塑化段温度和

口型温度为 170 C。

口型类型:Garvey 口型;挤出物评价标准按 ASTM D2230—83。

相态分析:试样用 OsO₄ 染色,包埋切片后,在电子显微镜下观察、拍照。

其它物理机械性能及老化、耐油试验均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 物理机械性能

3 个系列(透明型、彩色型、黑色型)PVC/ENR-50 热塑性弹性体的物理机械性能列于表 1。由表 1 可以看出,3 种 PVC/ENR-50 共混物的拉伸强度在 10MPa 左右,硬度为 60—70 度,扯断永久变形较小,与相近硬度的橡胶接近。压缩永久变形、耐磨性、耐屈挠性能均比较理想(PVC 母料在 23 C×72h,压缩 20%条件下压缩永久变形为 78%),这说明 PVC/ENR-50 共混物在常温下显示出弹性体的性能。

表 1 PVC/ENR-50 共混物的物理机械性能

性 能	透明型	彩色型	黑色型
邵尔 A 型硬度,度	60	63	70
拉伸强度,MPa	10.7	9.3	10.8
扯断伸长率,%	322	295	227
撕裂强度,kN·m ⁻¹	40.1	38.6	41.8
100%定伸应力,MPa	4.9	4.5	6.1
扯断永久变形,%	20	25	15
压缩永久变形(23 C×72h,压缩 20%),%	33	36	39
磨耗量(1.61km),cm ³	0.0441	0.472	0.336
屈挠次数(1 级裂口),万次	16.4	14.6	11.7

2.2 断裂特性

PVC/ENR-50 共混物的应力-应变曲线如图 1 所示。由图 1 可见,3 个系列的 PVC/ENR-50 共混物的断裂行为均属典型的橡胶断裂行为,无屈服点,也无应变软化,表现出较好的韧性。通过对撕裂断面的观察发现,PVC/ENR-50 共混物的断面呈现出橡胶断面的特点。

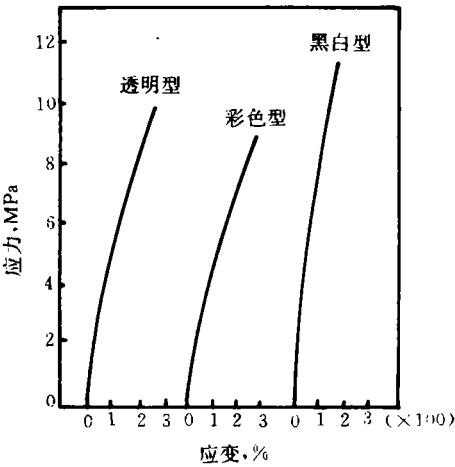


图 1 PVC/ENR-50 共混物的应力-应变曲线

2.3 耐老化性能

PVC/ENR-50 共混物老化前后的性能变化列于表 2。从表 2 数据可见,老化后共混物硬度略有增加,有填料的 PVC/ENR-50 共混物的耐老化性能优于无填料的透明型,3

表 2 PVC/ENR-50 共混物老化前后的性能变化

性 能	透明型	彩色型	黑色型
邵尔 A 型硬度,度			
老化前	60	63	70
老化后	63	67	76
变化率,%	+5.0	+6.3	+8.5
拉伸强度,MPa			
老化前	10.7	9.3	10.8
老化后	9.1	8.8	12.2
变化率,%	-14.9	-5.2	+13.0
扯断伸长率,%			
老化前	322	295	227
老化后	251	294	239
变化率,%	-22	-0.3	+3.5
100%定伸应力,MPa			
老化前	4.9	4.5	6.1
老化后	4.7	4.9	7.4
变化率,%	-4.7	+8.2	+20.8
扯断永久变形,%			
老化前	20	25	15
老化后	15	30	20
变化率,%	-25	+20	+15

注:老化条件为 100 C×72h。

种 PVC/ENR-50 共混物的耐老化性能均优于 ENR 硫化胶^[4]。

2.4 耐油性

由于 PVC 和 ENR-50 两种聚合物均具有良好的耐非极性烃类油的能力,PVC/ENR-50 共混物的耐油性也很好,这可以从表 3 和 4 的试验结果中看出。

表 3 PVC/ENR-50 共混物在标准油中浸泡后的重量、体积变化率 %

项 目	透明型	彩色型	黑色型
在 1" 标准油中			
重量变化率	+1.24	+0.89	+0.42
体积变化率	+1.56	+1.24	+1.22
在 3" 标准油中			
重量变化率	+3.18	+2.59	+2.32
体积变化率	+4.83	+2.03	+2.10
在标准挥发油 B 中			
重量变化率	+15.0	+15.2	+13.1
体积变化率	+29.1	+32.0	+25.7

注:浸泡条件为 23 C × 168h。

表 4 PVC/ENR-50 共混物在 1" 标准油中浸泡后的物性变化率 %

性 能	透明型	彩色型	黑色型
拉伸强度变化率	-12.1	+1.07	+4.42
扯断伸长率变化率	-4.56	-5.87	+3.08
100%定伸应力变化率	-7.99	-10.4	+12.7

注:浸泡条件为 23 C × 168h。

2.5 多次返炼性能

热塑性弹性体具有可回收再利用的特点,PVC/ENR-50 共混物经多次返炼后性能的变化情况如表 5 所示。结果表明,PVC/ENR-50 共混物经 3 次返炼后,力学性能仅有轻微的降低,仍具有良好的热塑性。由于经过返炼后分子链受到机械剪切力作用而发生断链,加之试样再次模压成型时的高温作用使 PVC 分解,ENR 氧化裂解,因此,返炼后性能有轻微下降是正常的。

2.6 挤出性能

3 个系列的 PVC/ENR-50 共混物在 Brabender 挤出机上均可挤出表面光滑的

表 5 PVC/ENR-50 共混物返炼后性能的变化

性 能	返炼次数			
	0	1	2	3
邵尔 A 型硬度,度	63	65	66	66
拉伸强度,MPa	9.3	9.1	8.8	8.6
扯断伸长率,%	295	290	257	279
100%定伸应力,MPa	4.5	3.8	4.1	4.4
扯断永久变形,%	25	25	25	25

注:返炼试样为彩色型。

Garvey 口型样条。

根据 ASTM D2230—83 对挤出性能进行评估,结果见表 6。从表 6 可以看出,挤出物外观的得分均能超过 14 分,每一项也达到或超过了 3 分。因此,根据 ASTM 标准,可以认为 PVC/ENR-50 共混物完全可以用挤出方法加工。

表 6 PVC/ENR-50 共混物的 Brabender 挤出物外观评分

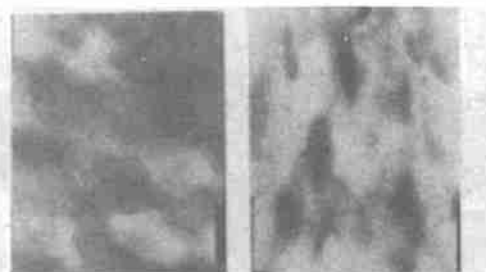
项 目	透明型	彩色型	黑色型
膨胀和孔隙	3	4	4
边	4	4	4
表面	3	4	3
角	4	4	4
总得分	14	16	15

2.7 相态分析

图 2 为 PVC/ENR-50(50/50)共混物的透射电镜(TEM)照片。由图 2 可见,未硫化的 PVC/ENR-50 共混物无明显的两相分界面,这表明 PVC 与 ENR-50 有极好的相容性,这与文献报道是一致的。动态硫化后,由于表面张力增大,橡胶相分散粒子聚集、收缩,表现出一定的相分离,粒径大约 0.5μm 左右,但分布很不均匀,PVC 与 ENR-50 硫化胶颗粒的相界面也很不明显,这可能是由于 PVC 与 ENR-50 相容性较好的缘故。

3 结论

PVC/ENR-50 热塑性弹性体的拉伸强度在 10MPa 左右,扯断伸长率约为 300%,邵尔 A 型硬度为 60—70 度,压缩永久变形(23 C × 72h,压缩 20%)为 33%,耐油性也较



(a) 未硫化($\times 50K$) (b) 动态硫化($\times 12K$)

图2 PVC/ENR-50(50/50)共混物的TEM照片
好,其断裂行为具有典型的橡胶特征,高温流动性也较好,完全可用于挤出加工。

参考文献

- 1 小林俊昭. エラスト, プラスチックス. 1987; 38(9): 64
- 2 Schwarz H F *et al.* Thermoplastische elastomers auf der basis PVC/nitrilkautschuk blends. Kunststoffe. 1987; 77 (3): 761
- 3 Margaritis A G *et al.* Miscibility of chlorinated polymers with epoxidized poly (hydrocarbons). Polymer. 1987; 28 (3): 497
- 4 李学岱等. 环氧化天然橡胶的基本性能. 弹性体. 1992; 2(4): 45

收稿日期 1995-07-21

环己酮聚合物在胶料中的应用

环己酮聚合物可以分为二聚酮和多聚酮两种,都是以环己酮为主要原料在高温催化下聚合而成。环己酮聚合物与极性橡胶、PVC树脂等有良好的相容性,且具有一定的增塑效果。黑龙江省宾州橡胶厂用环己酮聚合物代替邻苯二甲酸二丁酯进行了试验。

1 二聚酮与邻苯二甲酸二丁酯在NBR中的对比试验

试验配方如下: NBR-26 100; 硫黄 2.5; 促进剂 CZ 1; 促进剂 DM 2; 氧化锌 5; 硬脂酸 3; 防老剂 4010 2; 高耐磨炭黑 50; 二聚酮(或邻苯二甲酸二丁酯) 10。试验结果见表1。

表1 二聚酮在NBR胶料中的试验结果

性能	配方特征	
	邻苯二甲酸二丁酯	二聚酮
拉伸强度, MPa	20.34	21.39
扯断伸长率, %	309	426
扯断永久变形, %	6	8
邵尔A型硬度, 度	70	65

注: 硫化条件为 $151^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 。

2 多聚酮与邻苯二甲酸二丁酯在PVC密封条中的对比试验

试验配方如下: PVC 80; NBR-26 20;

硬脂酸钙 2; 碳酸钙 50; 通用炭黑 10; 邻苯二甲酸二丁酯 70(或多聚酮 50, 邻苯二甲酸二丁酯 20)。试验结果见表2。

表2 多聚酮在PVC密封条胶料中的试验结果

项目	配方特征	
	邻苯二甲酸二丁酯(70)	多聚酮/邻苯二甲酸二丁酯(50/20)
硫化条件, $^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$	150	115
拉伸强度, MPa	7.86	7.52
扯断伸长率, %	280	310
邵尔A型硬度, 度	72	74
扯断永久变形, %	35	37
70 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 老化后		
拉伸强度变化率, %	+10	+20
扯断伸长率变化率, %	-5	0
硬度变化率, %	0	0

3 结语

从以上对比试验结果可以看出, 环己酮聚合物可代替邻苯二甲酸二丁酯用作增塑剂。目前增塑剂价格在 $1.6 \text{ 万元} \cdot \text{t}^{-1}$ 以上, 而环己酮聚合物价格仅为 $0.7 \text{ 万} - 0.8 \text{ 万元} \cdot \text{t}^{-1}$, 因此, 推广应用环己酮聚合物具有较高的经济效益。

(黑龙江省宾州橡胶厂 倪志远

张宝兴供稿)