

NBR改性 HPVC鞋用材料的研制

吴石山 张 军 郑昌仁
(南京化工大学高分子系 210009)

摘要 研究了 NBR对高聚合度 PVC(HPVC)进行改性制备的非交联型 HPVC/NBR热塑性鞋用材料,考察了 HPVC和 NBR并用比、填料、增塑剂及共混温度对材料性能的影响。结果表明,当 HPVC/NBR= 87/13 增塑剂 DOP用量为 70份、填料用量为 20~ 25份、其它助剂适量及共混温度为 170℃时,制得的鞋用材料性能良好,达到了 GB4492- 84标准要求。

关键词 NBR, HPVC,共混材料,橡塑比

高聚合度 PVC(HPVC)是指平均聚合度在 1700以上或分子间具有交联结构的 PVC树脂。HPVC除保持 PVC原有的特性外,还具有压缩永久变形小、强度高、回弹性优异、耐热性好等特性。因此它也被称为 PVC热塑性弹性体。80年代以来这种材料已引起人们的注意,是当前研究开发的热点之一。将 HPVC和 NBR共混,可获得性能优异的材料,这种材料比 PVC和 NBR共混材料更适宜作鞋用,尤其是高档鞋用材料。

本文选择国产 HPVC与 NBR共混,考察了 HPVC和 NBR并用比、填料、增塑剂及共混温度等因素对 HPVC/NBR共混材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HPVC,平均聚合度 2500,锦西化工总厂产品; NBR, 2707型,兰化公司橡胶厂产品; PVC,XS-III型,包头市化工厂产品。增塑剂 DOP 活性碳酸钙、沉淀法白炭黑、复合盐等均为工业品。

1.2 仪器与设备

SH-10型高速混合机; SK-160B型双辊

塑炼机; XL-25型平板硫化机; XQ-250型橡胶拉力试验机; LX-A 型邵尔硬度计; MH-74型阿克隆磨耗机。

- ### 1.3 试样制备
- (1)将 NBR在炼胶机上塑炼好待用;
 - (2)将 HPVC 复合盐、增塑剂、填料等在 130℃温度下预塑化 25min;
 - (3)将预塑化的 HPVC投入到辊温为 170℃的开炼机上,包辊后加入塑炼好的 NBR,合炼均匀后下片;
 - (4)用平板硫化机在 175℃, 5MPa 下预压 5min,然后在压力增至 10MPa 下压 5min,降温至 100℃以下启模出片。

1.4 性能测试

拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力、扯断永久变形按 GB528- 82 测定; 硬度按 GB531- 83测定; 直角撕裂强度按 GB530- 81测定; 磨耗按 GB1689- 82测定。

2 结果与讨论

2.1 HPVC/NBR 与 PVC/NBR 材料性能比较

将 HPVC和 PVC分别与 NBR共混,测试 HPVC/NBR和 PVC/NBR材料性能,结果如表 1所示。

由表 1可见, HPVC/NBR共混材料性能优于 PVC/NBR,前者更能显示出高强度、

作者简介 吴石山,男,36岁。讲师。1982年毕业于青岛化工学院。1990年获成都科技大学高分子材料专业硕士学位。主要从事橡塑材料专业的教学和科研工作。

表 1 HPVC/NBR与 PVC/NBR共混材料性能比较

项 目	HPVC/NBR	PVC/NBR
拉伸强度 /MPa	18.6	14.7
扯断伸长率 %	380	348
300% 定伸应力 /MPa	15.0	13.8
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	39.7	35.5
扯断永久变形 %	50	60
邵尔 A型硬度 /度	71	69

注:基本配方:HPVC和 NBR(PVC和 NBR) 100;增塑剂 DOP 65;活性碳酸钙 20;其它 5

低变形的弹性体特征。这可能是因为 HPVC 中链团的结晶部分增多,分子量大,无规分子链间的缠结点增多导致大分子链间滑移困难的缘故。

2.2 橡塑比的影响

不同橡塑比对 HPVC/NBR共混材料性能的影响如图 1和 2所示

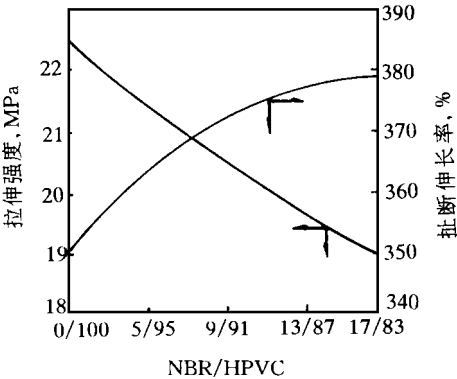


图 1 橡塑比对共混材料扯断伸长率和拉伸强度的影响

图 1和 2表明,共混材料拉伸强度、硬度和扯断永久变形都随 NBR用量的增大而降低,扯断伸长率则随 NBR用量增大而增大,这是橡塑共混材料随橡塑比变化的一般规律。根据 GB4492-84标准,综合考虑共混材料的性能,选定 NBR/HPVC= 13/87作为制备鞋料的主体材料。

2.3 填料的影响

为了降低成本,改善加工性及制品的硬度和尺寸稳定性等,往往要使用一些填料。本

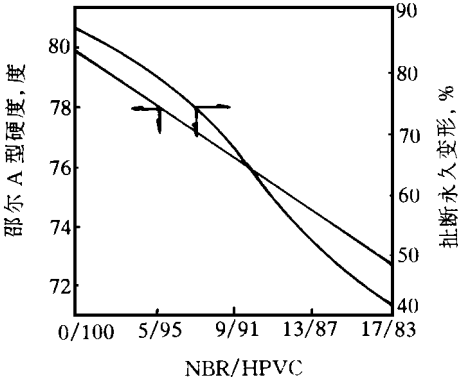


图 2 橡塑比对共混材料硬度和扯断永久变形的影响

研究选用了活性碳酸钙和沉淀法白炭黑,它们对 HPVC/NBR共混材料性能的影响分别如图 3,4和表 2所示

图 3表明,随着活性碳酸钙用量的增大,共混材料的拉伸强度、扯断伸长率下降,但下降幅度不大。这说明活性碳酸钙在 HPVC和 NBR中的分散性较好。

图 4表明,共混材料的硬度、扯断永久变形随活性碳酸钙用量的增大而提高。这主要是由于共混材料含胶率下降,从而使材料的刚性提高,回弹性下降。综合考虑,活性碳酸钙用量以 20~25份为宜。

从表 2可知,共混材料的拉伸强度、扯断

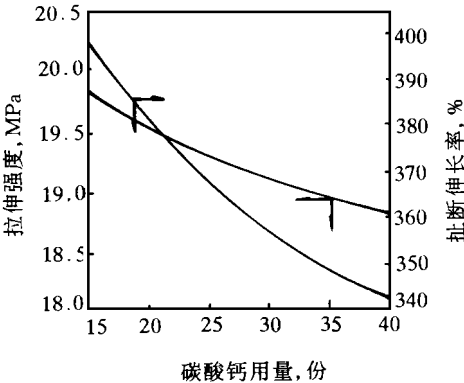


图 3 碳酸钙用量对共混材料拉伸强度和扯断伸长率的影响

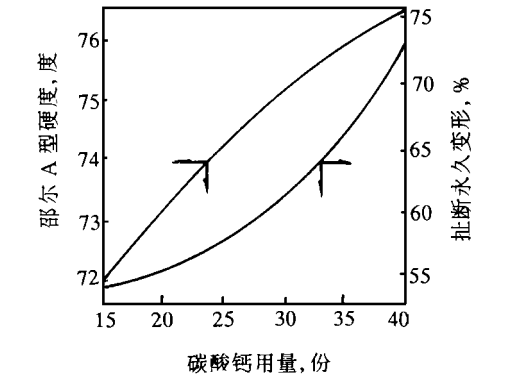


图 4 碳酸钙用量对共混材料硬度和扯断永久变形的影响

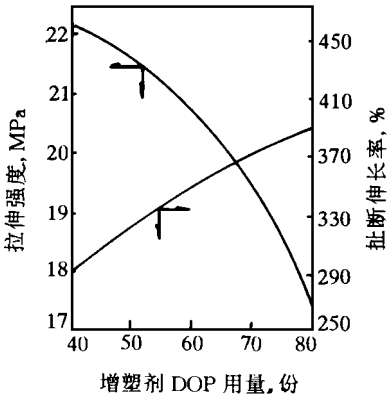


图 5 增塑剂 DOP 用量对共混材料拉伸强度和扯断伸长率的影响

项 目	沉淀法白炭黑用量 份		
	15	20	25
拉伸强度 /MPa	19.7	20.0	20.6
扯断伸长率 /%	355	361	367
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	50	54	57
邵尔 A 型硬度 /度	73	75	77
扯断永久变形 /%	49	50	48

注:基本配方:HPVC 87;NBR 13;增塑剂 DOP 70;白炭黑 变量;其它 5

伸长率 撕裂强度都随白炭黑用量增大而提高。这主要是由于白炭黑粒子表面—OH基能与橡胶分子链中的双键产生化学结合,生成凝胶,从而起着补强的作用^[1]。另外,还可能是由于白炭黑粒子表面的—OH基与HPVC形成氢键的缘故。根据 GB4492-84 标准,白炭黑用量以 20份为宜

2.4 增塑剂的影响

增塑剂 DOP用量对共混材料性能的影响如图 5和 6所示。

图 5和 6表明,共混材料拉伸强度、硬度随增塑剂 DOP用量的增大而下降,扯断伸长率、扯断永久变形则随增塑剂 DOP用量增大而增大。这是因为 DOP是低分子物质,它渗透到 HPVC和 NBR分子链之间,使 HPVC和 NBR分子间作用力减弱,分子间相对滑移容易进行的缘故^[2]。经综合性能比较,DOP

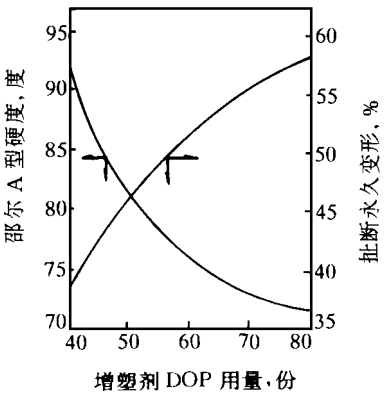


图 6 增塑剂 DOP用量对共混材料硬度和扯断永久变形的影响

用量以 70份为宜。

2.5 共混温度的影响

HPVC分子量比 PVC的大,分子间作用力强,其塑化温度比 PVC要高一些。为了得到 HPV C适合的共混温度,选取了 3个不同温度进行了实验,结果如表 3所示。

从表 3 可见,共混温度为 170℃时,HPV C/NBR共混材料的综合性能最佳。当共混温度为 160℃时,HPVC熔融不完全,粒子之间的粘接力较低,共混材料表现出较低的拉伸强度和扯断伸长率。当共混温度升到

表 3 共混温度对共混材料性能的影响

项 目	共混温度 /℃		
	160	170	180
拉伸强度 /MPa	16.8	19.5	21.8
扯断伸长率 /%	320	376	349
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	38	40	40
邵尔 A型硬度 /度	70	73	77

注:基本配方:HPVC 87;NBR 13;增塑剂 DOP 70;活性碳酸钙 20;其它 5

170℃时,HPVC已全部熔融,能与NBR混合均匀,共混材料表现出较高的拉伸强度和扯断伸长率。当共混温度升到180℃时,增塑剂DOP挥发较多,共混材料的拉伸强度、硬度增大,扯断伸长率下降。共混温度以170℃为宜。

2.6 性能比较

在上述研究基础上,选取一个配方到有 关工厂进行了试验和性能测试,结果如表 4 所示。

从表 4可见,HPVC/NBR共混材料的性能均达到 GB4492-84标准要求,尤其是共混材料的拉伸强度和扯断伸长率,远远超过标准要求。因此,HPVC/NBR共混材料可以作为鞋底材料推广应用。

3 结论

(1) HPVC/NBR共混材料性能优于

表 4 HPVC/NBR共混材料性能

实测结果和标准的比较		
性 能	实测结果	GB4492-84
拉伸强度 /MPa	18.5	≥ 12.74
扯断伸长率 /%	370	≥ 320
邵尔 A型硬度 /度	74	65~ 75
磨耗量 (1.61km) /cm ³	0.19	≤ 0.30
帮带拔出力 /kN·m ⁻¹	13.8	≥ 11.76
粘合强度 /kN·m ⁻¹	2.3	≥ 1.862

注:基本配方:HPVC 87;NBR 13;增塑剂 DOP 70;活性碳酸钙 25;其它助剂 适量。

PVC/NBR,前者更显示出高强度、低变形的弹性体特征;

(2)当 HPVC/NBR= 87/13,活性碳酸钙用量为 25份,增塑剂 DOP用量为 70份,其它助剂适量,共混温度为 170℃时,可制得性能良好的热塑性鞋料;

(3)白炭黑对 HPVC/NBR共混材料有一定的补强作用,用量以 15~ 20份为宜。

参考文献

1 朱敏庄. 橡胶工艺学. 广州: 华南理工大学出版社, 1993 75
2 吕世光. 塑料橡胶助剂手册. 北京: 轻工业出版社, 1995 2

收稿日期 1996-07-08

汽车制动软管总成认证开始

去年 12月中旬,在天津召开的汽车制动软管总成产品认证工作会上提出,汽车制动软管总成产品认证工作从 1996年年底开始。

会议明确,今后制动软管认证的结果将与汽车厂申报整车目录相结合。以后整车上目录将以认证合格的制动软管总成作为审核条款之一,因为制动软管是安全件,属安全认证。而整顿汽车产品,首先要从安全、排放等方面开始,因此要对制动软管行业进行整顿,而且要加大力度。这次进行的制动软管产品认证工作,就是要保护骨干、重点企业,对那

些生产条件简陋、不能保证产品质量的企业将逐步淘汰。

这次认证工作是企业自愿的。为尽可能地减少企业负担,如企业申请认证的产品在 1995年度国家技术监督局安排的、机械部汽车司实施的统检中已经检验合格,将免检。

中国汽车产品认证委员会有关领导提出,今后的认证工作先从汽车零部件开始,因为汽车零部件的质量直接影响整车的质量和水平。目前开展汽车产品认证工作是为了整顿汽车零部件行业的散、乱、差局面。

(摘自《中国汽车报》,1997,1,6)