

共混条件对 PVC/再生丁腈橡胶共混型热塑性弹性体性能的影响

张 军 钱润男 秦志英 刘巍然

(南京化工大学高分子系 210009)

摘要 探讨了共混条件对 PVC/再生丁腈橡胶(RNBR)共混型热塑性弹性体性能的影响,重点讨论了硫化方式、共混温度、共混时间、共混设备和返炼次数对其物理性能的影响。实验结果表明,选择共混温度为 141 ℃,共混时间为 4 min,采用动态硫化工艺可制得物理性能和返炼性较好的 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体。

关键词 PVC, 再生丁腈橡胶, 共混型热塑性弹性体, 共混条件, 动态硫化, 返炼性

PVC 与再生丁腈橡胶(RNBR)具有较好的相容性,选择适当的助剂,采用高温机械共混法可制备物理性能较好的共混型热塑性弹性体。本试验在采用 PVC 与 RNBR 共混制备共混型热塑性弹性体工作的基础上,进一步探讨共混工艺对 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PVC, S-1000 型,齐鲁石化公司氯碱总厂产品;RNBR,上海鼎新橡胶制品厂产品;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),金陵石化公司化工二厂产品;沉淀法白炭黑,马鞍山炭黑厂产品;NBR3604,兰州化学工业公司橡胶厂产品;丙烯腈质量分数为 36%,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为 40;其余助剂均为市售工业品。

1.2 仪器与设备

XK-160 型开炼机;SK-160B 型双辊筒炼塑机;XQ-250 型橡胶强力试验机;25 t 平板硫化机;SM-1/20-80型密炼机;DDV-II 型动

态粘弹谱仪。

1.3 基本配方

PVC 60, RNBR 40, DOP 51, 三盐基硫酸铅 1.5, NBR 20, 氧化锌 5, 硫黄 0.5, 促进剂 TMTD 0.5, 促进剂 CZ 0.4, 防老剂 D 1.2, 硬脂酸 1.5, 沉淀法白炭黑 15。

1.4 试样制备

1.4.1 动态硫化法制备 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体

动态硫化法制备 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体的步骤如下(实验中若无特殊说明,均是指以动态硫化方法制备):

(1)将 PVC、DOP、稳定剂(三盐基硫酸铅)准确称量后于 120 ℃×15 min 条件下进行预塑化后待用。

(2)RNBR 和 NBR 分别称量后塑炼待用。

(3)辊温控制在 150 ℃左右,投入预塑化好的 PVC 粉,待其呈透明状包辊后,加入 RNBR 和 NBR,以 0.5 mm 辊距薄通 3~5 次。

(4)依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、填充剂、硫化剂和促进剂,待其全部混入后再以小辊距薄通 3~5 次下片。

(5)在 150℃×10 min、压力 10 MPa 的条件下进行模压,模压好试样后迅速将其移至另一台冷压机冷却至室温再脱模。

1.4.2 静态硫化法制备 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体

静态硫化法制备 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体的步骤如下:

(1)取 NBR 和 RNBR 分别薄通塑炼后称量待用。

(2)控制双辊炼胶机的辊温在 50℃左右,分别加入 NBR, RNBR, 合炼均匀后,再薄通 3~5 次,然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、填充剂、硫化剂和促进剂,待助剂全部混匀后,再以 0.5 mm 的辊距薄通 3~5 次后下片。

(3)在 150℃×10 min、压力为 10 MPa 的条件下硫化,制得静态硫化的橡胶。

(4)将硫化后的橡胶停放 24 h 后,在开炼机上,以低温、小辊距压成胶粉待用。

(5)将 PVC、DOP 和稳定剂按配方称量后,在 120℃下预塑化 15 min,制得增塑 PVC 粉。

(6)控制双辊炼塑机辊温为 150℃,加入增塑 PVC 粉,待其塑化包辊后,再加入硫化胶粉,共混均匀后,再以 0.5 mm 的辊距薄通 3~5 次即制得静态硫化法 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体。

1.5 性能测试

试样物理性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化法与静态硫化法的比较

采用动态硫化法与静态硫化法两种不同工艺制备的 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体的性能见表 1。

由表 1 可知,两种硫化法制得的热塑性弹性体的性能有较大差异。其中动态硫化法制备的热塑性弹性体硬度、拉伸强度、撕裂

表 1 硫化方法对 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响

性 能	硫化方法	
	静态	动态
拉伸强度/MPa	9.0	11.8
扯断伸长率/%	310	370
扯断永久变形/%	15	13
邵尔 A 型硬度/度	60	62
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25.0	30.6
热塑性	好	好

强度和扯断伸长率均高于静态硫化法,且前者的扯断永久变形小于后者。这可能是由于在动态硫化条件下,橡胶大分子所受的热和剪切力均较大,易于形成更多的交联结构的缘故。这一结论与前人所做的工作是一致的^[1]。

2.2 共混温度的影响

共混温度对 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响见表 2。

表 2 共混温度对 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响

性 能	共混温度/℃			
	134	141	148	151
邵尔 A 型硬度/度	63	64	60	60
拉伸强度/MPa	12.7	11.8	8.9	9.2
扯断伸长率/%	440	370	450	390
扯断永久变形/%	19	13	22	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28.0	30.6	27.7	28.2
热塑性	好	好	较好	中

由表 2 可知,当共混温度为 141℃时,共混物的撕裂强度、拉伸强度、热塑性等均好。这是由于适当的共混温度可使共混物形成较好的交联结构。若温度过低,交联反应不完全,且 PVC 塑化不好,致使共混物强度下降;若共混温度太高,会造成 PVC 和 RNBR 等物料的降解。

2.3 共混时间的影响

选择共混温度为 141℃(实测温度为 143℃),考察共混温度对 PVC/RNBR 共混型热塑性弹性体性能的影响,结果见表 3。

由表 3 可知,在适当的温度下,共混时间

表 3 共混时间对 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响

性 能	共混时间/ min			
	2	4	6	8
邵尔 A 型硬度/ 度	60	62	63	60
拉伸强度/ MPa	10. 7	11. 3	11. 3	11. 5
扯断伸长率/ %	380	360	340	300
扯断永久变形/ %	25	19	19	15
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	36. 1	33. 3	34. 4	33. 9
热塑性	好	较好	中	差

对共混物的硬度、撕裂强度和拉伸强度几乎无影响, 但扯断伸长率和扯断永久变形却随共混时间的延长而降低, 且热塑性变差, 这可能是由于共混时间过长造成共混物过度交联的缘故。

2. 4 共混设备的影响

制备共混型热塑性弹性体的共混设备有开炼机、密炼机和螺杆挤出机。将采用开炼机与采用密炼机制备的 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体性能进行对比, 结果见表 4。

由表 4 可知, 采用开炼机制备的 PVC/

表 4 共混设备对 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响

性 能	共 混 设 备	
	密炼机	开炼机
邵尔 A 型硬度/ 度	60	63
拉伸强度/ MPa	7. 9	11. 8
扯断伸长率/ %	380	370
扯断永久变形/ %	14	13
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	28. 4	30. 6
热塑性	好	好

RNBR 共混型热塑性弹性体的拉伸强度、撕裂强度均优于由密炼机制备的共混物, 这与人所做的工作有差异^[2]。

2. 5 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体的返炼性

热塑性弹性体必须可以反复加工, 才有实用价值。其物理性能在多次返炼后的保持率, 即返炼性, 可用来反映其可反复加工的能力。PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体的返炼性见表 5。

由表 5 可知, 该共混物经 5 次返炼后, 仍

表 5 返炼次数对 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体物理性能的影响

性 能	返炼次数					
	0	1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/ 度	60	62	60	60	60	58
拉伸强度/ MPa	7. 88	7. 98	7. 76	6. 38	5. 56	5. 43
扯断伸长率/ %	380	360	320	300	290	250
扯断永久变形/ %	14	12	14	8	9	12
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	28. 36	27. 58	22. 65	20. 02	18. 05	18. 03
热塑性	好	好	好	好	好	好

具有热塑性, 表明它具有较好的返炼性; 随着返炼次数增加, 共混物物理性能下降, 这与反复加工导致物料降解等因素有关; 返炼 1~2 次后, 拉伸强度有所提高, 是返炼提高了物料的分散均匀程度和交联程度提高所致。

3 结论

(1) 动态硫化法制备的 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体的综合性能优于由静态硫化法制备的共混物。

(2) 采用动态硫化方式, 共混温度为 141℃, 共混时间为 4 min, 用开炼机混炼, 可制得物理性能、热塑性和返炼性较好的 PVC/ RNBR 共混型热塑性弹性体。

参考文献

1 罗 宁, 张隐西. 动态硫化聚氯乙烯/ 橡胶共混型热塑性弹性体的研究. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(2): 95
2 邓本诚. 共混型热塑性弹性体的新进展. 合成橡胶工业, 1988, 11(2): 130~141

Influence of Blending Conditions on Properties of PVC/RNBR Blended Thermoplastic Elastomer

Zhang Jun, Qian Runnan, Qin Zhiying and Liu Weiran

(Nanjing University of Chemical Technology 210009)

Abstract The influence of the blending conditions, especially the curing method, blending temperature and period, blending machine and remilling number on the physical properties of PVC/RNBR(reclaimed NBR) blended thermoplastic elastomer was investigated. The test results showed that a PVC/RNBR blended thermoplastic elastomer with better physical properties and remillability was obtained by using 141 °C blending temperature, 4 min blending period and dynamic curing technology.

Keywords PVC, RNBR, TPE, blend, dynamic curing

年产 30 万套子午线轮胎工业性 试验项目通过鉴定验收

由化工部北京橡胶工业研究设计院和山东省荣成市橡胶厂共同承担的年产 30 万套子午线轮胎工业性试验项目于 1997 年 9 月 25 日在山东省荣成市顺利通过化工部组织的鉴定验收。各级领导和轮胎行业专家们出席了会议。

年产 30 万套子午线轮胎工业性试验项目包括轿车子午线轮胎、轻型载重子午线轮胎和载重子午线轮胎(全钢)系列产品的成套子午线轮胎生产技术,是化工部重点科技攻关项目,是厂、院工程技术人员经过 5 年联袂攻关取得的又一成果。这一成果的取得标志着我国已具备了国产化子午线轮胎成套生产技术(用该技术开发的子午线轮胎产品质量完全可以与国外同类产品相媲美),标志着我国国产化子午线轮胎生产技术水平又上了一个新台阶。

国产化子午线轮胎成套生产技术是在消化、吸收国外先进技术的基础上,通过博采众长、结合国情、坚持创新开发出来的,它既先进又完全可行,且投资小、见效快、效益显著。

这一成果的取得使广大科技人员深深体

会到,国外先进技术不是靠钱能买来的,只有结合国情、坚持创新,我们的国产化生产技术才具有生命力,如在实践中建立的轮胎预应力动平衡轮廓设计理论、弹力纬纱聚酯帘线的应用、钴盐粘合体系的发展、高温硫化和一次法成型工艺的采用等均含有大量的技术创新。

我国在“七五”和“八五”期间虽引进了 11 条子午线轮胎生产线,但在“九五”期间和今后相当长的一段时间内,国产化子午线轮胎生产技术将是我国轮胎企业发展子午线轮胎的重要技术来源。目前,在山东省荣成市橡胶厂已形成了国内一流水平的年产 200 万套子午线轮胎的生产能力,在全国已有 10 余家轮胎厂正在采用国产化子午线轮胎生产技术发展子午线轮胎。

“九五”期间,厂、院又共同承担了“高速、低滚动阻力子午线轮胎系列产品生产技术开发”这一国家科技攻关项目。这一项目的实施必将将厂、院结合,高科技与产业化结合推向一个新的高度,必将使国产化子午线轮胎生产技术放射出更加灿烂的光芒。

(化工部北京橡胶工业研究设计院

许春华供稿)