

高聚合度聚氯乙烯共混改性研究

I. 高聚合度聚氯乙烯/NBR 共混体系

潘小海 周彦豪* 张立群 刘月星 白国春 叶红玉

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 考察了共混方法、共混温度、共混时间、共混比等对高聚合度聚氯乙烯(HPVC)/NBR 共混体系结构与性能的影响。结果表明,采用二阶共混法可获得最佳共混效果,共混温度宜控制为 175~185℃;HPVC/NBR 共混体系是宏观相容、微观相分离体系,与普通 PVC/NBR 共混体系相比,具有综合性能好和成本低的优点。

关键词 高聚合度聚氯乙烯, NBR, 共混

高聚合度聚氯乙烯(HPVC)在增塑剂的作用下可成为一种高弹性材料。与普通硫化胶相比,它具有成本低,可热塑性成型加工,外观漂亮以及耐磨、耐油、耐腐蚀、耐臭氧老化等优异性能,因此已得到广泛的应用。

日本的信越化学、电气、三菱、吉昂、室素等公司以及美国的 Franklin 公司、加拿大的埃索公司、美国的西方石油公司、德国的巴斯夫公司、法国的圣戈培公司、意大利的蒙特埃迪公司以及我国的北京化工二厂等均对这种材料进行了生产和开发研究。

由于与普通硫化胶相比,HPVC 仍具有压缩永久变形较大、回弹性低、性能对温度很敏感等缺点,在一定程度上阻碍了其应用。采用共混改性是一条较好的解决途径,但这方面的研究报道较少。我们对 HPVC 与 NBR 和 EPDM 的共混进行了研究,旨在得到一些有意义的结论。本文是第 1 部分。

1 实验

1.1 原材料

HPVC,牌号为 P2500,北京化工二厂产

品;普通 PVC,牌号为 SG-II,北京化工二厂产品;NBR,牌号为 NBR-26,兰州石化公司产品;增塑剂、稳定剂、润滑剂、促进剂、防老剂等均为 PVC 和橡胶常用助剂。

1.2 基本配方

共混物基本配方为:HPVC/NBR 50/50;稳定剂 2.0;硫黄 0.8;促进剂 M 0.8;促进剂 TMTD 0.2;氧化锌 1.0;硬脂酸 0.5;增塑剂 DOP 20;防老剂 RD 0.8。硫化条件为 150℃×14 min。

1.3 PVC 高速搅拌预塑工艺

将 PVC 或 HPVC 及稳定体系进行高速搅拌,使温度达到 50℃,加入增塑剂 DOP,再高速搅拌,使温度达到 100℃,然后加入碳酸钙,高速搅拌,使温度达到 120℃,出料。

1.4 共混方法

分别采用以下 3 种共混方法进行共混。

(1)一阶共混法。先将 PVC 高速搅拌预塑,然后在双辊筒炼塑机上塑化,加入橡胶共混均匀,在冷辊上加入配合剂,出片,硫化。

(2)二阶共混法。与一阶共混法的不同之处在于热辊共混时只加入一半橡胶,然后在冷辊上加入剩余的橡胶,共混均匀后加入配合剂。

(3)低温共混法。先将 PVC 高速搅拌预塑,然后加入全部橡胶进行冷辊混炼,再加入

* 现在广东工业大学材料科学与工程系工作。

作者简介 潘小海,男,30岁。工学硕士,工程师。现在中国国际工程咨询公司化建部任职。已发表论文 6 篇。

配合剂, 出片, 硫化。

双辊塑化工艺: 根据增塑剂 DOP 用量的不同, 使塑化温度分别为 150 ~ 180 ℃, 辊距为 0.2 mm, 时间约为 10 min。

1.5 性能测试

常规物理性能测试均按相应国家标准进行。共混物的压缩疲劳性能采用 YS-25 型固特里奇压缩疲劳试验机测试, 负荷为 97.8 N, 冲程为 3 mm, 温度为 55 ℃。压缩永久变形试验条件为 100 ℃×24 h, 压缩率为 20%。动态力学性能采用法国 Metravir 公司生产的 MAK04 型粘弹谱仪测试, 频率为 30 Hz。

2 结果与讨论

2.1 共混方法对共混物性能与结构的影响

共混方法对共混物性能的影响见表 1。

表 1 共混方法对共混物物理性能的影响

物理性能	共混方法		
	一阶共混	二阶共混	低温共混
拉伸强度/MPa	14.2	16.2	6.3
扯断伸长率/%	416	420	168
100%定伸应力/MPa	3.9	4.4	3.9
邵尔 A 型硬度/度	76	73	85
压缩永久变形/%	63.5	61.6	84.1

从表 1 可以看出, 采用二阶共混法的共混物各项物理性能均最好, 高温共混法的共混效果优于低温共混法。尽管对 HPVC 进行了高速搅拌预塑, 但其颗粒结构中的初级粒子和微区粒子间的聚集体仍不能在低温共混时得到有效的破坏。低温共混法共混物拉伸断裂面扫描电镜照片见图 1, 一阶和二阶共混法共混物透射电镜照片见图 2。

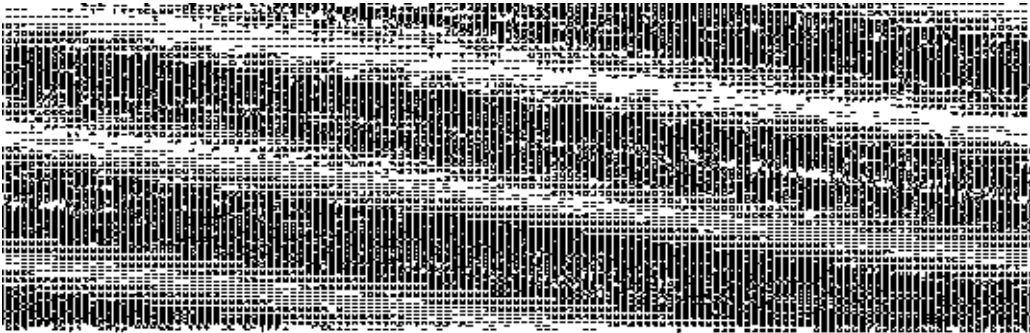
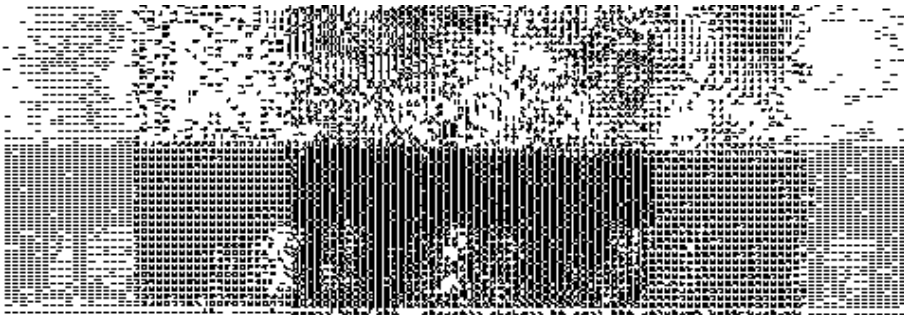


图 1 低温共混法共混物拉伸断裂面扫描电镜照片



(a) 一阶共混法

(b) 二阶共混法

图 2 一阶和二阶共混法共混物透射电镜照片

从图 1 可以看出, 采用低温共混法的共混物拉伸断裂面上仍有较大的 HPVC 粒子。从图 2 可以看出, 采用一阶和二阶共混法的共混物两相间界面模糊, 分散相畴尺寸远小于低温共混法。

2.2 共混温度对共混物性能的影响

共混温度对二阶共混法 HPVC/NBR 共混物物理性能的影响见图 3。

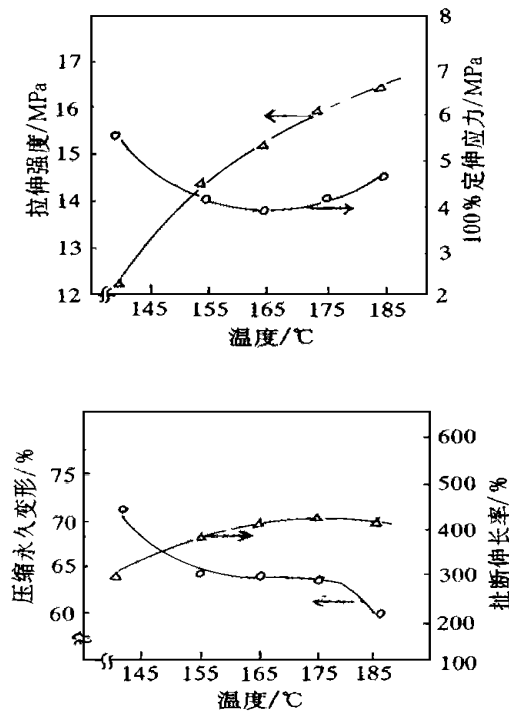


图 3 共混温度对二阶共混法 HPVC/NBR 共混物物理性能的影响

从图 3 可以看出, 随共混温度升高, 共混物的拉伸强度和扯断伸长率逐渐增大, 压缩永久变形减小, 定伸应力呈现先下降再上升的趋势, 这完全是由共混物的相态结构所决定的。

随着温度的升高, HPVC 颗粒结构中的三级粒子逐渐破坏成二级粒子(初级粒子), 进而破坏成一级粒子(微区粒子), 共混物中分散相 HPVC 的尺寸逐渐减小。但当温度超过 185 °C 时, HPVC 发生剧烈分解, 因此

HPVC 与 NBR 共混体系的最佳共混温度宜为 175 ~ 185 °C。

2.3 共混时间对共混物性能的影响

共混时间对 HPVC/NBR 共混物物理性能的影响见表 2。

表 2 共混时间对 HPVC/NBR 共混物物理性能的影响

性 能	共混时间/min				
	5	7	9	11	13
拉伸强度/MPa	9.0	17.9	17.6	17.3	16.5
扯断伸长率/%	196	432	392	360	416
100%定伸应力/MPa	6.1	6.9	4.5	5.9	4.6
邵尔 A 型硬度/度	81	74	74	75	76
压缩永久变形/%	77.0	61.0	59.0	58.5	58.5

从表 2 可以看出, 当共混时间较短时, HPVC 颗粒结构无法得到最大程度的细化, HPVC 与 NBR 在相界面处的扩散和渗透并不充分, 所得共混物的结构较“粗糙”, 性能较差。而共混时间过长, 共混物结构趋于均相体系, 某些性能也会下降, 而且降解严重, 效率低。综合考虑, 最佳共混时间宜为 7 min 左右。

2.4 共混比对共混物性能和结构的影响

共混比对 HPVC/NBR 与 PVC/NBR 共混物性能的影响见图 4。

从图 4 可以看出, 随共混比的增大, HPVC/NBR 和 PVC/NBR 共混物的拉伸强度、定伸应力、压缩永久变形均逐渐增大, 体现出 HPVC 和 PVC 的影响增大。与 PVC/NBR 共混物相比, 在其它配合剂相同的条件下, HPVC/NBR 共混物的强伸性能较好, 压缩永久变形较小。当两共混物的强伸性能相同时, HPVC/NBR 共混物的压缩永久变形明显低于 PVC/NBR 共混物。当两共混物的压缩永久变形相同, HPVC 与 NBR 的共混比显著高于 PVC 与 NBR 的共混比, 这不但大大降低了共混物的成本, 而且也能进一步提高强伸性能。不同共混比的 HPVC/NBR 共混物微观相态结构见图 5。

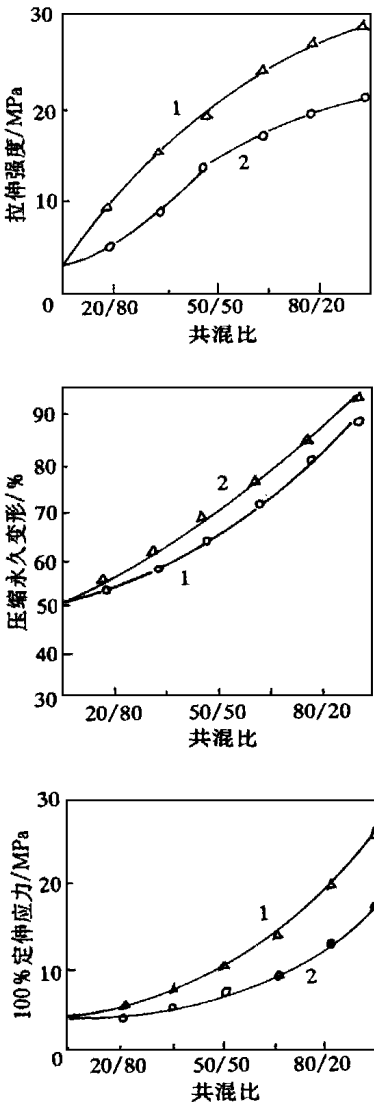
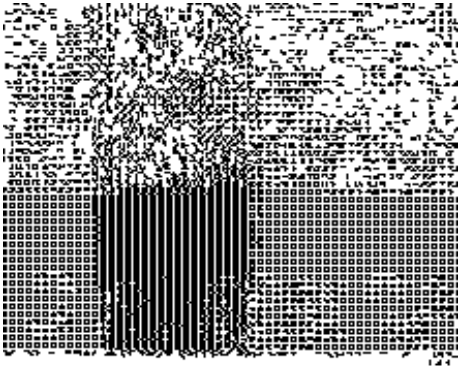


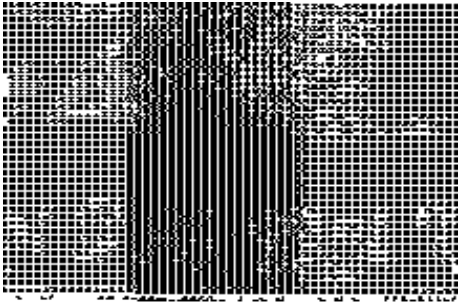
图 4 共混比对不同共混体系性能的影响
1—HPVC/NBR; 2—PVC/NBR

从图 5 可以看出, 各种共混比的 HPVC/NBR 共混物两相界面结合均较好, 无清晰的界面, 软的 NBR 相均形成连续相, 是典型的“软包硬”结构。HPVC/NBR 共混物动态力学性能测试结果见图 6。

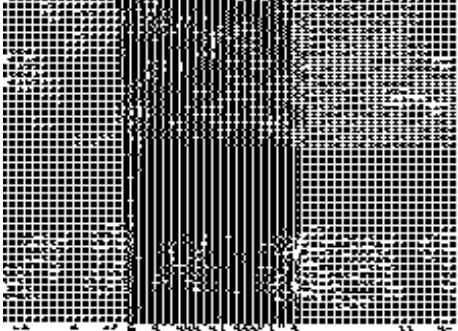
从图 6 中可以看出, HPVC/NBR 共混物的 $\tan \delta - \theta$ 关系曲线上只有一个玻璃化转变峰, 中心位置为 96°C , 而 HPVC 的玻璃化温度为 107°C , NBR 的玻璃化温度为 -43°C 。这说明二者的热力学相容性很好。另外, 共



(a) 共混比为 80/20



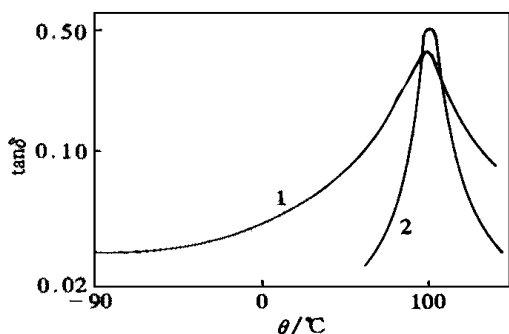
(b) 共混比为 50/50



(c) 共混比为 20/80

图 5 不同共混比的 HPVC/NBR 体系
微观相态结构

混体系的玻璃化转变峰较纯 HPVC 大大拓宽, 表明了体系仍存在一定的微观相分离结构, 这正是我们所要求的。

图 6 共混物的 $\tan \delta$ θ 关系曲线

1—HPVC/NBR; 2—HPVC

2.5 硫化体系对材料性能的影响

不同硫化体系对 HPVC/NBR 体系的性能有显著的影响, 它不但会影响连续相 NBR 的性能, 还会对相界面间的物化作用有影响, 同时也会间接地影响连续相和分散相间的应力传递(通过两相模量比)。有研究结果表明^[1], 采用以促进剂 CZ 为基础的高硫低促硫化体系和 DCP 硫化体系能够获得综合性能优异的共混材料。

2.6 HPVC/NBR 实用配方的研究

基于上述研究结果, 我们还进行了 HPVC/NBR 的实用配方研究, 得到了压缩永

久变形为 28%~40% 的一系列综合性能良好的实用配方。仅举一例: HPVC/NBR 50/50; 碳酸钙 10; 增塑剂 DOP 40; 硫化剂 DCP 2.0; 氧化锌 3.0; 硬脂酸 1.0。其性能为: 邵尔 A 型硬度 67 度; 拉伸强度 15.2 MPa; 扯断伸长率 200%; 压缩永久变形 28%。

3 结论

(1)HPVC/NBR 共混体系的最佳共混方法是二阶共混法。

(2)HPVC/NBR 共混体系的最佳共混温度宜为 175~185 °C, 推荐共混时间为 7 min 左右。

(3)HPVC/NBR 共混体系是宏观相容、微观相分离的体系, 与普通 PVC/NBR 共混体系相比, 具有综合性能较好和成本较低的优点。

参考文献

- 1 潘小海. 高聚合度聚氯乙烯共混改性研究: [学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1992

收稿日期 1997-11-28

Study on Modification of HPVC by Blending

Part 1. HPVC/NBR Blend

Pan Xiaohai, Zhou Yanhao, Zhang Liqun, Liu Yuexing, Bai Guochun and Ye Hongyu

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of blending method, temperature, time and ratio of HPVC/NBR on its structure and properties was studied. The results showed that the best blending effect was obtained by using two stage blending process and the suitable blending temperature was between 175~185 °C; HPVC/NBR was a macro-phase compatible and micro-phase separating system and featured better comprehensive properties and lower cost when compared with the conventional PVC/NBR.

Keywords HPVC, NBR, blend