

PPC/SBR 共混物的研究^{*}

I. 配方设计

叶晓光 林果 黄玉惠 廖兵 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 510650)

摘要 利用正交试验法对聚亚丙基碳酸酯(PPC)/SBR 共混物进行了初步的配方设计。设计考虑了 PPC 用量、促进剂、硫化体系、硫化条件和助交联剂马来酸酐(MA) 5 个因子。结果表明 PPC 和 MA 用量是对共混物性能影响最显著的 2 个因子。按照优选配方得到的共混物的力学性能明显优于 SBR。

关键词 聚亚丙基碳酸酯 SBR 共混 正交试验法

聚亚丙基碳酸酯(PPC)是由二氧化碳合成的一类新的高分子材料^[1]。它的广泛应用对于环境保护和新资源开发具有实际意义。

SBR 综合性能良好,应用范围广且用量很大。如能将 PPC 与 SBR 并用,而且能保持共混物性能不低于 SBR,那么 PPC 的应用将有良好的前景。目前,关于 PPC/SBR 并用弹性体的研究尚未见报道。本工作采用正交法对 PPC/SBR 并用弹性体进行了初步的配方设计,以期获得具有良好性能的配方。

1 实验

1.1 原材料

SBR,牌号 SBR1502,广州橡胶六厂提供;PPC,相对分子质量为 20 000,本所合成品;助交联剂马来酸酐(MA)、硫黄、氧化锌、硬脂酸均为化学纯,其它为橡胶工业常用工业品。

1.2 试样制备

将 SBR, PPC 和配合剂在 XKR-160A 型

双辊混炼机上混合均匀,停放一段时间后再在 QLB-D 型平板硫化机上于一定压力和温度下硫化得到试样。

1.3 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528—92 测定;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 测定;凝胶质量分数是将硫化胶在甲苯中抽提 24 h 后测定的结果。

2 结果与讨论

2.1 试验设计

由于是多因素试验设计,故采用正交试验法。

基本配方为:SBR 100;氧化锌 3;促进剂 CZ 1.0;硫黄 1.75;硬脂酸 1.0。以基本配方制得的硫化胶性能为:邵尔 A 型硬度 40 度,拉伸强度 1.3 MPa,扯断伸长率 320%,凝胶质量分数 0.916。

PPC 用量是待考察的主要因子,设立 4 个水平;促进剂、硫化体系和硫化条件等因素是影响硫化胶性能的重要因子,各设立 2 个水平,MA 作为 PPC/NBR 并用弹性体的助交联剂时可有效提高硫化胶的性能^[2],在此也作为一个因子,设立 2 个水平。由于对该体系中各配合剂的交互作用并不清楚,本研究也暂不考虑。选用 $L_8(4^1 \times 2^4)$ 表,具体因

^{*}国家自然科学基金、中国科学院高分子物理联合开放研究实验室资助项目。

作者简介 叶晓光,男,1973 年出生。现正攻读高分子化学与物理专业硕士学位。主要从事高分子共混方面的研究。

子及水平情况如表 1 和 2 所示。

表 1 各因子位级列表

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A PPC 用量 ¹⁾ /份	5	20	10	30
B MA 用量/份	0	5	—	—
C 促进剂	DM/D ²⁾	CZ	—	—
D 硫化条件/ (°C×min)	145×40	160×15	—	—
E 硫化体系	低硫高促	高硫低促	—	—

注: 1)SBR 和 PPC 的总用量 100 份; 2)用量比为 3/2。

表 2 硫化体系配方

促进剂	硫化体系(硫黄用量×促进剂用量)/(份×份)	
	低硫高促	高硫低促
DM/D	1.75×1.5/1.0	2.5×1.0/0.7
CZ	1.75×1.2	2.5×0.75

试验配方安排及试验结果如表 3 所示。

2.2 结果分析

对表 3 中数据初步处理, 计算每个因子各水平的数值之和, 如表 4 所示。

分析表 4 中的数据可以看出: 对于硬度, A₃B₁D₁E₁是有利条件; 对于凝胶质量分数,

表 3 正交试验安排及结果

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8
因子								
A	1	3	2	4	1	3	2	4
B	1	2	2	1	2	1	1	2
C	2	2	2	2	1	1	1	1
D	2	1	2	1	1	2	1	2
E	1	1	2	2	2	2	1	1
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度/度	40	41	26	35	34	41	41	29
凝胶质量分数	0.905	0.889	0.751	0.814	0.841	0.869	0.802	0.681
拉伸强度/MPa								
试样 1	1.13	2.91	0.82	0.95	2.69	1.33	0.83	0.81
试样 2	1.12	2.64	0.77	0.84	2.12	1.18	0.72	0.81
试样 3	1.08	2.44	0.76	0.84	1.86	1.14	0.69	0.76
扯断伸长率/%								
试样 1	283	650	967	290	1367	300	177	507
试样 2	277	633	923	273	1333	267	167	500
试样 3	267	633	917	263	1300	260	133	500

表 4 各水平数据和

项 目	A 因子				B 因子		C 因子		D 因子		E 因子	
	1	2	3	4	1	2	1	2	1	2	1	2
邵尔 A 型硬度/度	74	67	82	64	157	130	145	142	151	136	151	136
凝胶质量分数	1.75	1.55	1.76	1.50	3.39	3.17	3.20	3.36	3.35	3.21	3.28	3.28
拉伸强度/MPa	10.0	4.6	11.6	5.0	11.8	19.4	14.9	16.3	19.5	11.7	15.9	15.3
扯断伸长率/%	1609	915	1095	777	986	3410	2270	2126	2406	1990	1576	2820

A₃B₁C₂D₁是有利条件; 对于拉伸强度, A₃B₂C₂D₁是有利条件; 对于扯断伸长率, A₁B₂D₁E₂是有利条件。

在各项性能中, 尤为关心的是拉伸强度。对表 3 中的拉伸性能数据进行方差分析^[3],

结果如表 5 和 6 所示。

由表 5 和 6 可知, 影响弹性体拉伸性能最显著的因子是 A 和 B, 贡献率达到 50%以上。

综上所述, 得到优化条件为 A₃B₂D₁, 即

表 5 拉伸强度方差分析结果

项 目	自由度 f	方差 s	F 比 *	显著性	贡献率 $\rho/\%$
因子 A	3	6.28	64.9	非常显著	52.4
因子 B	1	2.37	73.5	显著	19.8
因子 C	1	0.08	2.4	—	0
因子 D	1	2.55	79.0	显著	21.3
因子 E	1	0.02	0.5	—	0
误差 e	16	0.52	—	—	6.5
总和	23	11.81	—	—	—

注: * F 比^[3]为因子水平的改变引起平均偏差平方和与误差的偏差平方和的比值。 $F_{0.01(3,16)}=5.3$; $F_{0.05(3,16)}=3.2$; $F_{0.01(1,16)}=8.5$; $F_{0.05(1,16)}=4.5$ 。

表 6 扯断伸长率方差分析结果

项 目	自由度 f	方差 $s \times 10^{-6}$	F 比	显著性	贡献率 $\rho/\%$
因子 A	3	0.60	439.7	显著	17.2
因子 B	1	2.20	5475.3	非常显著	63.7
因子 C	1	0.01	—	—	0
因子 D	1	0.07	—	—	1.9
因子 E	1	0.58	1442.4	显著	16.8
误差 e	16	0.01	—	—	0.4
总和	23	3.46	—	—	—

注: 同表 5。

表 3 中的 2 号试验。与纯 SBR 相比, 按此条件制备的共混物具有更好的力学性能, 同时凝胶质量分数也较高。

3 结论

(1) 对于硬度, $A_3B_1D_1E_1$ (即 PPC 用量 10 份, MA 用量为 0 份, 硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$, 采用低硫高促硫化体系) 是有利条件; 对于凝胶质量分数, $A_3B_1C_2D_1$ (即 PPC 用量 10 份, MA 用量 0 份, 促进剂用 CZ, 硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$) 是有利条件; 对于拉伸强度, $A_3B_2C_2D_1$ (即 PPC 用量 10 份, MA 用量 5 份, 促进剂采用 CZ, 硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$) 是有利条件; 对于扯断伸长率, $A_1B_2D_1E_2$ (即 PPC 用量为 5 份, MA 用量为 5 份, 硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$, 采用高硫低促硫化体系) 是有利条件。

(2) 按 $A_3B_2D_1$ (即 PPC 用量为 10 份, MA 用量为 5 份, 硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$) 所制得的共混物综合性能最佳, 比相同条件下制得的纯 SBR 的拉伸强度和扯断伸长率提高 2 倍, 而硬度和凝胶质量分数并无显著变化。

(3) 对于共混物拉伸性能而言, PPC 和 MA 的用量是影响最显著的 2 个因素。

参考文献

- 1 陈立班. 脂肪族聚碳酸酯研究现状. 高分子材料科学与工, 1991(1): 7~13
- 2 Huang Y H, Yang Z H, Zhao S L, *et al.*. Studies on the blends of CO_2 copolymer; III NBR/PPC system. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61(6): 1479~1486
- 3 张殿荣, 马占兴, 杨清芝. 现代橡胶配方设计. 北京: 化学工业出版社, 1994. 158~159

收稿日期 1997-11-15

Study on PPC/SBR Blend

Part 1. Formula Design

Ye Xiaoguang, Lin Guo, Huang Yuhui, Liao Bin and Cong Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences 510650)

Abstract A formula based on polypropylene carbonate(PPC)/SBR was proposed by using orthogonal experiments. Five factors, i. e. PPC proportion, accelerator, curing system, curing conditions and secondary crosslinking agent maleic anhydride(MA) were considered in the experiments. The results showed that the PPC and MA levels were the two most effective factors on the blend properties; the physical properties of optimized blend formula was significantly better than those of SBR formula.

Keywords polypropylene carbonate, SBR, blend, orthogonal experiment

国家公布 1997 年橡胶制品 及原材料质量统检结果

化工部和国家技术监督局日前联合公布了 1997 年压缩空气用橡胶软管和织物增强用吸水软管及输送带质量统检结果。具体如下。

(1)压缩空气用橡胶软管和织物增强用吸水软管。在被检查的 42 家企业的 53 个样品中,合格企业有 32 家,企业抽检合格率为 76.2%;合格样品 43 个,样品抽检合格率为 81.1%。其中,压缩空气用橡胶软管检查 30 家企业的 30 个样品,合格样品有 27 个,抽检合格率为 90.0%;织物增强吸水胶管检查了 23 家企业的 23 个样品,合格样品有 16 个,样品抽检合格率为 69.6%。吸水管不合格项目主要是耐臭氧老化性能和附着力。耐臭氧老化性能不合格的原因是一些企业的技术配方不合理,各种原材料搭配比例不匹配,工艺操作不规范。

(2)输送带。此次检查的输送带包括普通用途织物芯输送带和耐热输送带 2 种,在被检查的 64 家企业的 68 个样品中,合格企业有 45 家,企业抽检合格率为 70.3%;合格

样品 48 个,样品抽检合格率为 70.6%。统检结果表明,该产品的质量呈下降趋势。从历年监督检查结果来看,1991 年抽样合格率为 92.8%,1993 年为 87.5%,1995 年为 67.6%。造成产品质量逐年下降的原因是由于我国输送带行业的技术水平、工艺装备及测试手段都比较落后,致使产品内在性能不稳定,外观质量差。另外,由于输送带市场混乱,一些企业用的橡胶是再生胶,骨架材料用次棉或再生棉,质次价低,不仅冲击了市场,还影响了一些产品质量好的企业正常生产。

(3)橡胶硫化促进剂。此次检查了 26 家企业的 38 个样品,合格企业有 23 家,企业抽检合格率为 88.5%;合格样品 35 个,样品抽检合格率为 92.1%,比 1994 年统检合格率提高了 3.8 个百分点。产品质量提高的主要原因:一是企业领导认识到产品质量是企业的生命,以质量求生存、以质量求发展的意识增强,不少企业狠抓产品质量管理,取信于用户。二是各级政府加大了对该产品监督检查的力度,推动企业提高技术水平,并充实了基础管理工作,确保了产品质量。

(摘自《中国化工报》,1998-02-24)