

四亚乙基五胺对 PVC 和 PVC/NBR 共混物的交联作用

肖 泳

(上海交通大学材料科学与工程学院 200030)

张 萍 王 新 咸贵军 李培军 赵树高

(青岛化工学院 266042)

摘要 从硫化特性、热变形值、凝胶质量分数和物理性能等方面考察了四亚乙基五胺(TEPA)对 PVC 和 PVC/NBR 共混物的交联作用以及 PVC 和 NBR 同时交联对共混物性能的影响。结果表明, PVC/NBR 共混物中的 PVC 组分交联后, 共混物的物理性能和热变形性能都有所改善; PVC 和 NBR 两组分同时交联可改善共混物的物理性能和热变形性能, 在 NBR 用量较大(60 份以上)时效果更为明显, 若 NBR 用量太低, 则共混物热变形性能反而有所下降; 交联剂 TEPA 对硫黄硫化 NBR 有一定抑制作用, 对共混物的物理性能影响不大, 但在一定用量范围内有较小的劣化作用。

关键词 PVC, NBR, 共混物, 四亚乙基五胺, 凝胶质量分数, 热变形性能, 硫化特性

随着 PVC 应用范围的不断扩大, 对 PVC 的性能要求也越来越高, 因此 PVC 改性研究也显得更加迫切。橡塑共混是 PVC 改性的一个主要途径。早在 50 年代, 人们已开发出 NBR/PVC 并用体系, 从而实现了橡胶与塑料的共混改性。但是, 在以往的应用中, 不是以未交联的 PVC 为主体, 就是以未交联的 NBR 为主体, 一种组分作为另一组分的添加剂^[1]。近年来这种情况有所改变, 出现了橡胶组分部分交联的 PVC/橡胶热塑性弹性体^[2]。然而对这种共混物的研究还不多, 特别是有关交联 PVC/NBR 共混物的研究报道在国内更少。

本试验选用四亚乙基五胺(TEPA)作 PVC 的交联剂, 研究了它对 PVC/NBR 共混体系在静态交联条件下的交联作用。同时考察了 PVC/NBR 共混比、PVC 和 NBR 交联与否及交联剂 TEPA 用量对胶料各项性能

的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PVC, S-PVC1300, 齐鲁石化公司氯碱厂产品; NBR, N-41 型, 丙烯腈质量分数为 0.26, 日本产品; 交联剂 TEPA、邻苯二甲酸二辛酯(增塑剂 DOP)、二盐基亚磷酸铅、二盐基硫酸铅、硬脂酸镉、二月桂酸二丁基锡、超细碳酸钙、氧化镁、硫黄、防老剂 RD、促进剂 DM、氧化锌和硬脂酸均为工业级。

1.2 仪器与设备

LH-II 型硫化仪和 $\Phi 152 \times 300$ 电热高温双辊开炼机, 上海第一橡胶机械厂产品; T-10 型拉力试验机, 美国孟山都公司产品; TG328 型光电分析天平, 上海天平仪器厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 青岛橡胶机械厂产品。

1.3 试验配方

(1)PVC 基本配方。PVC 100; 增塑剂 DOP 50; 二盐基亚磷酸铅 2; 三盐基硫酸铅 6; 硬脂酸镉 1; 碳酸钙 20; 交联剂

作者简介 肖泳, 男, 1972 年出生。1994 年毕业于青岛化工学院橡胶工程专业, 1997 年获该校高分子材料工程专业硕士学位。现在上海交通大学材料科学与工程学院攻读博士学位。

TEPA 1~4。

(2)NBR 配方。NBR 100; 硫黄 2; 促进剂 DM 1; 防老剂 RD 1; 氧化锌 1; 硬脂酸 1。

1.4 试样制备

(1)PVC 的塑化。将配合好的 PVC 混合物(交联剂除外)在高温电热开炼机上,以辊温(155±5)℃塑化 5 min 后下片。

(2)共混。将塑炼过的 NBR 在开炼机上加到已塑化好的 PVC 物料中,以辊温(150±5)℃混炼 10 min 后,加入防老剂 RD 下片。下片后待辊温降至(50±5)℃时,将交联剂加入到混炼好的 PVC/NBR 共混胶料中,翻炼 5 遍,薄通 5 次下片。

(3)交联。用 25 t 平板硫化机加压至 15 MPa,在 160℃下交联 30 min。

1.5 性能测试

凝胶质量分数的测定。用丝布包裹法将约 0.2 g 交联样品在室温下用四氢呋喃浸泡 7 d(每 24 h 换一次新鲜溶剂),自然干燥至恒重后,再在 100℃下真空干燥至质量恒定。凝胶质量分数 G 可用下式计算:

$$G = \frac{m_p - (m_1 - m_2)}{m_p}$$

式中 m_p ——试样中所含 PVC 的质量, g;
 m_1 ——试样除去增塑剂后浸泡前的质量, g;
 m_2 ——试样浸泡后的质量, g。

硫化特性在 160℃下用 LH-II 硫化仪测定。热变形值测试按 GB 8815-88 进行;一般物理性能的测试按 GB/T 528-92 进行。

2 结果与讨论

2.1 PVC 交联对 PVC/NBR 共混物性能的影响

2.1.1 物理性能

选择一系列不同共混比的 PVC/NBR 共混物进行 PVC 交联和未交联试样的对比试验,以考察交联剂 TEPA 对 PVC/NBR 共混

物中 PVC 的交联效果,共混物物理性能的测试结果见表 1 和图 1。

表 1 PVC 交联对共混物物理性能的影响

| 项 目 | PVC/NBR 共混比 | | | |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|
| | 80/20 | 60/40 | 40/60 | 20/80 |
| PVC 交联 | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 87 | 86 | 61 | 39 |
| 拉伸强度/MPa | 20.0 | 12.0 | 8.5 | 4.5 |
| 100%定伸应力/MPa | 10.2 | 5.6 | 3.0 | 1.6 |
| 扯断永久变形/% | 27 | 9 | 6 | 7 |
| PVC 未交联 | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 85 | 68 | 50 | 30 |
| 拉伸强度/MPa | 14.0 | 7.5 | 4.0 | 2.5 |
| 100%定伸应力/MPa | 9.2 | 5.0 | 2.5 | 1.2 |
| 扯断永久变形/% | 52 | 13 | 8 | 10 |

从表 1 可以看出, PVC 交联后,共混物的硬度、100%定伸应力和拉伸强度均有所提高,扯断永久变形降低,特别是 PVC 用量较高时,扯断永久变形降低更为明显。

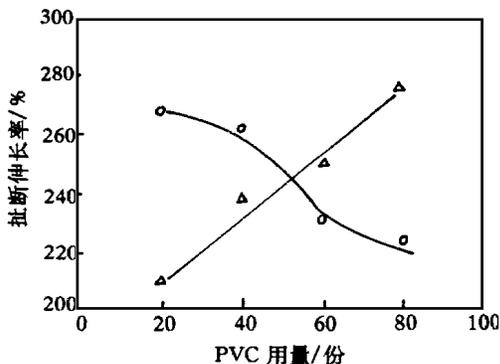


图 1 PVC 交联对试样扯断伸长率的影响

○—PVC 交联; △—PVC 未交联

由图 1 可知,随着 PVC 用量的降低, PVC 未交联试样的扯断伸长率下降;而 PVC 交联试样的扯断伸长率上升。在 PVC 用量为 50 份左右时, PVC 交联试样扯断伸长率随 PVC 用量的降低上升较快; PVC 用量较高或较低时,扯断伸长率随 PVC 用量的变化都相对较慢。这说明在 PVC 用量为 50 份左右的区间内,共混物发生了相形态转变并形成了完整的交联网络结构^[3]。以上试验结果表明, PVC 交联可显著提高 PVC/NBR 共混物的物理性能。

2.1.2 热变形性能

胶料的热变形性能见图2。

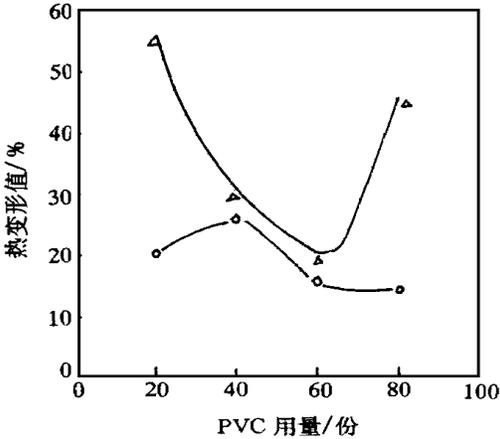


图2 PVC交联对热变形性能的影响

注同图1

从图2可以看出,和PVC未交联的共混物试样相比,PVC交联后,试样的热变形值下降,尤其是PVC用量较低和较高的共混物的热变形值下降更为显著。只有PVC用量在50份左右时,热变形值下降幅度不大。与图1中试样的扯断伸长率变化规律联系起来,可以推测,共混物在PVC用量为50份左右时发生了形态结构的转变,这有助于形成比较完善的交联网络,从而大大改善了共混物的热变形性能。

2.2 PVC和NBR同时交联对PVC/NBR共混物性能的影响

2.2.1 硫化特性

PVC和NBR同时交联对PVC/NBR共混物硫化特性的影响见图3。

从图3可以看出,PVC和NBR同时交联试样硫化曲线起步快,曲线斜率大,即交联速率快,且一直呈现较高的转矩。这说明在PVC/NBR共混物中NBR的交联改变了PVC交联反应的历程。

2.2.2 物理性能

PVC和NBR同时交联对PVC/NBR共混物物理性能的影响见表2。

从表2可以看出,PVC和NBR同时交

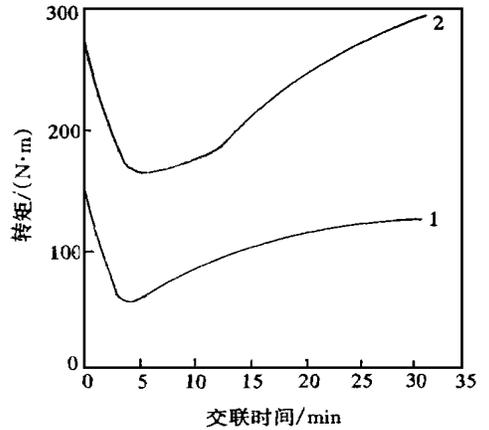


图3 PVC和NBR同时交联对PVC/NBR

(共混比为80/20)共混物硫化特性的影响

1—仅PVC硫化; 2—PVC和NBR同时硫化

联与仅PVC交联试样的100%定伸应力均随着NBR用量的增大而下降。在NBR用量较低(小于50份)时,与PVC和NBR同时交联的试样相比,仅PVC交联试样的100%定伸应力较高;当NBR用量较高(大于50份)时则正好相反。这是由于随着NBR用量的增大,NBR组分逐渐对共混物的性能起决定作用的缘故。结合胶料的其它物理性能看,只有在NBR用量较高时,NBR和PVC同时交联才能有效地改善共混物性能。NBR和PVC同时交联试样的扯断伸长率比仅PVC交联试样高,在共混比为50/50时,NBR和PVC同时交联试样的扯断伸长率达到最大值。

2.2.3 应力-应变特性

PVC/NBR共混物交联前后试样的应力-应变曲线见图4。

由图4可知,随着NBR用量的增大,线弹性应变范围减小,弹性模量降低,共混物逐渐显示出橡胶的性质。当NBR用量小于60份时,NBR交联试样的弹性模量低于NBR未交联的试样;当NBR用量大于60份时,NBR交联试样的弹性模量高于NBR未交联试样。这说明只有在NBR用量较高时,NBR交联对共混物应力-应变性质的贡献才

表 2 PVC 和 NBR 同时交联对 PVC/NBR 共混物物理性能的影响

| 性 能 | PVC/NBR 共混比 | | | | | |
|----------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 100/0 | 80/20 | 60/40 | 40/60 | 20/80 | 0/100 |
| PVC 和 NBR 同时交联 | | | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 86 | 74 | 71 | 29 | 54 | 50 |
| 拉伸强度/MPa | 20.5 | 19.0 | 15.0 | 10.5 | 8.5 | 5.0 |
| 100%定伸应力/MPa | 14.4 | 10.4 | 8.0 | 3.0 | 2.2 | 2.1 |
| 扯断伸长率/% | 210 | 330 | 390 | 400 | 370 | 360 |
| 扯断永久变形/% | 25 | 18 | 12 | 8 | 5 | 6 |
| 仅 PVC 交联 | | | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 95 | 86 | 60 | 50 | 38 | 33 |
| 拉伸强度/MPa | 22.0 | 20.5 | 11.5 | 7.0 | 3.0 | 2.0 |
| 100%定伸应力/MPa | 12.2 | 10.0 | 5.8 | 2.6 | 2.0 | 1.4 |
| 扯断伸长率/% | 180 | 240 | 230 | 280 | 250 | 360 |
| 扯断永久变形/% | 19.5 | 16.5 | 9.0 | 6.5 | 7.5 | >300 |

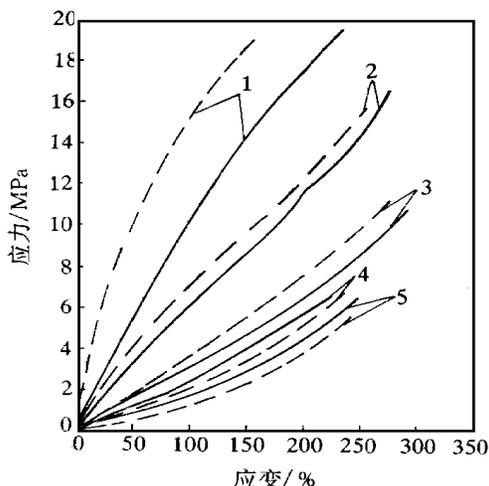


图 4 PVC/NBR 共混物的应力-应变曲线
 ---NBR 未交联; —NBR 交联。
 PVC/NBR 共混比: 1—80/20, 2—60/40,
 3—40/60, 4—30/70, 5—20/80

比较明显。

2.2.4 热变形性能

PVC 和 NBR 同时交联对共混物热变形性能的影响见表 3。

由表 3 可以看出,在任一共混比下,NBR 和 PVC 同时交联试样的热延伸值比仅 PVC 交联的低。两种试样热变形值随着 NBR 用量增大的变化趋势截然相反,其中 NBR 交联试样的热变形值随着 NBR 用量的增大而降低,NBR 未交联试样则正好相反。当 NBR 用量较低时,两组分同时交联试样的热变形值比仅 PVC 交联试样的高;而当 NBR 用量

表 3 PVC 和 NBR 同时交联对共混物热变形性能的影响

| PVC/NBR 共混比 | 仅 PVC 交联 | | PVC 和 NBR 同时交联 | |
|-------------|----------|------|----------------|------|
| | 热延伸值 | 热变形值 | 热延伸值 | 热变形值 |
| 100/0 | 90 | — | 85 | — |
| 80/20 | 97 | 12.4 | 89 | 25.0 |
| 60/40 | 100 | 14.8 | 95 | 18.0 |
| 40/60 | 90 | 17.2 | 75 | 14.0 |
| 20/80 | 81 | 18.8 | 65 | 11.0 |
| 0/100 | 79 | 26.0 | 70 | 4.0 |

较高(60 份)时,则正好相反。可见在 NBR 用量较高时,NBR 和 PVC 同时交联可有效改善 PVC/NBR 共混物的热变形性能。

2.3 PVC 和 NBR 同时交联对共混物凝胶质量分数的影响

为了解释共混物试样性能的变化,考察了 PVC 和 NBR 同时交联对共混物凝胶质量分数的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,仅 PVC 交联时,随 PVC 用量的降低,共混物凝胶质量分数降低;PVC 和 NBR 同时交联时,随 PVC 用量的降低,共混物凝胶质量分数也降低,且降低的幅度比仅 PVC 交联试样高一些。由图 5 还可知,在很宽的共混比范围内,NBR 是否硫化对共混物凝胶质量分数影响不大,只有在 NBR 用量较大(80 份),NBR 组分成为共混物中的主体时,该组分的交联才对共混物凝胶质量分数即整个共混体系的交联程度起决定作用。

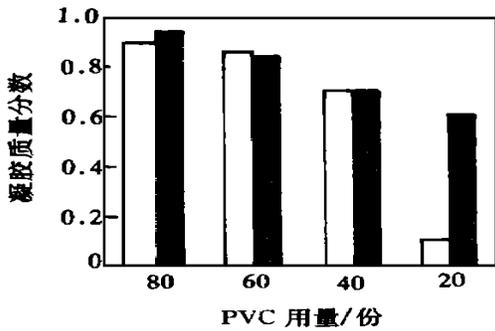


图5 PVC和NBR同时交联对共混物凝胶质量分数的影响

□—仅 PVC 交联; ■—NBR 和 PVC 同时交联

2.4 PVC和NBR同时交联时交联剂TEPA的交联行为

由以上试验结果可以看出,当NBR用量较高时,NBR交联对共混物改性效果比较明显。因此,以PVC/NBR共混比为30/70的试样作为研究对象,在NBR硫化的条件下,考察交联剂TEPA对共混物性能的影响。交联剂TEPA用量对共混物硫化特性的影响见图6。

由图6可知,随着交联剂TEPA用量的

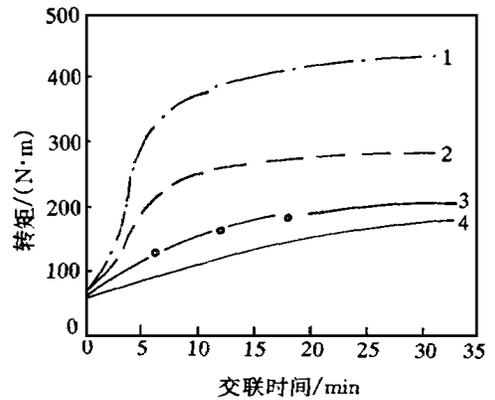


图6 交联剂TEPA用量对共混物硫化曲线的影响

1—0份;2—1份;3—2份;4—3份

增大,共混体系的交联效果逐渐恶化,显然交联剂TEPA对硫黄硫化NBR有抑制作用,用量越高其抑制作用越强。这是PVC和NBR同时硫化时试样凝胶质量分数降低的原因,交联剂TEPA和硫黄相互作用的机理有待进一步探讨。

交联剂TEPA用量对共混物物理性能和热变形性能的影响见表4。

表4 交联剂TEPA用量对共混物物理性能和热变形性能的影响

| 性 能 | 交联剂 TEPA 用量/份 | | | | | | | |
|---------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 58.5 | 56.5 | 55.0 | 54.5 | 53.5 | 53.0 | 52.5 | 52.0 |
| 拉伸强度/M Pa | 10.6 | 9.8 | 8.2 | 8.6 | 8.7 | 7.2 | 7.6 | 7.1 |
| 100%定伸应力/M Pa | 2.8 | 2.4 | 2.1 | 1.8 | 1.6 | 1.5 | 1.4 | 1.4 |
| 扯断伸长率/% | 300 | 320 | 330 | 350 | 410 | 380 | 400 | 370 |
| 扯断永久变形/% | 3 | 7 | 8 | 10 | 10 | 10 | 9 | 7 |
| 热变形值/% | 10 | 9 | 19 | 22 | 24 | 20 | 22 | — |

由表4可知,随着交联剂TEPA用量的增大,试样的100%定伸应力、邵尔A型硬度和拉伸强度略有下降;扯断伸长率和扯断永久变形在交联剂TEPA用量较小时,呈上升趋势,超过1份后则大体不发生变化;而热变形值在交联剂TEPA用量在2份以下时逐渐升高,超过2份后反而下降。由此可知,交联剂TEPA对PVC/NBR共混物的物理性能影响不大,但在一定用量范围内有较小的劣

化作用。

3 结论

(1)PVC/NBR共混物中的PVC组分交联后,共混物的物理性能和热变形性能都有所改善。

(2)PVC/NBR共混物中,PVC和NBR两组分同时交联,可改善共混物的物理性能和热变形性能,在NBR用量较大(60份以

上)时,效果更为明显;若 NBR 用量太低,则共混物热变形性能反而有所下降。

(3)交联剂 TEPA 对硫黄硫化 NBR 有一定抑制作用,对 PVC/NBR 共混物的物理性能影响不大,但在一定用量范围内对其有较小的劣化作用。

参考文献

- 1 邓本诚,李俊山. 橡胶塑料共混改性. 北京:中国石化出版社,1997. 285~286
- 2 罗 宁,张隐西. 动态硫化 PVC/橡胶共混型热塑性弹性体(III). 特种橡胶制品,1990,11(4):11
- 3 宋振沂. 丁腈橡胶与 PVC 共混改性. 聚氯乙烯,1985(4):60

收稿日期 1998-02-09

Effect of TEPA on Cross-linking of PVC and PVC/NBR Blend

Xiao Yong

(Shanghai Jiaotong University 200030)

Zhang Ping, Wang Xin, Xian Guijun, Li Peijun and Zhao Shugao

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The effect of tetraethylene pentamine(TEPA) on cross-linking of PVC and PVC/NBR blend was studied in terms of curing characteristics, heat deformation, gel content and physical properties. The results showed that the physical properties and heat deformation of PVC/NBR blend improved when the PVC portion was crosslinked, especially the PVC portion and NBR portion were simultaneously crosslinked; the effect was more significant when the NBR portion was greater(more than 60 parts), and the heat deformation of the blend increased if the NBR portion was too small; TEPA had a certain inhibitory effect on the sulfur vulcanization of NBR and little effect on the physical properties of the blend.

Keywords PVC, NBR, blend, TEPA, gel content, heat deformation, curing characteristics

橡胶业将“搭车”发展

据专家预测,随着国民经济持续稳定发展,国内市场对橡胶制品的需求量将稳步增长,近期内我国对橡胶制品的需求量将以每年 8.6% 的速度增长。1998 年对橡胶制品的需求约为 865 亿元,2000 年将达到 1 020 亿元。

据业内人士分析,“九五”期间,我国汽车制造业会以较高的速度发展,2000 年我国汽车产量将达到 270 万辆,汽车保有量将达到 2 000 万辆。由此可以推断,2000 年国内市场对轮胎外胎的需求量约为 1 亿条。为满足交通运输业发展的需要,“九五”期间,化学工业重点实施包括子午线轮胎工程在内的七大

工程,主要通过技术改造提高子午线轮胎的产量和质量,2000 年使子午线轮胎的产量占轮胎总产量的比例由目前的 18% 提高到 35%。2000 年国内市场对子午线轮胎的需求量将超过 3 500 万条。此外,汽车工业除对轮胎的需求外,还将带动传动带、油封、缓冲件及门窗密封条制品等的发展。

据了解,近年来,我国摩托车生产发展迅速。1997 年我国摩托车产量突破 1 000 万辆,创历史最高纪录。预测 2000 年我国摩托车产量将达到 1 100 万辆,摩托车保有量达到 4 500 万辆。同时,2000 年国内市场对摩托车轮胎的需求量约为 4 500 万条。

(摘自《中国化工报》,1998-06-04)