

PPC/SBR 共混物的研究^{*}

II. 混炼工艺对共混物性能的影响

叶晓光 庞浩 黄玉惠 林果 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 510650)

摘要 研究了混炼工艺对聚亚丙基碳酸酯(PPC)/SBR 共混物性能的影响。结果表明,采用混炼工艺 A(SBR+PPC→配合剂→陈化 12 h→MA→返炼→硫化),可在提高硫化体系活性的基础上消除陈化对共混物拉伸性能的影响;将 PPC 与 SBR 预混后混炼,可提高共混物的定伸应力和硬度,降低扯断永久变形;停放时间延长(2 h 以内)有利于共混物性能的提高;薄通次数增加对共混物性能无显著影响。

关键词 聚亚丙基碳酸酯 SBR 共混 混炼

聚亚丙基碳酸酯(PPC)是由二氧化碳合成的一类新型高分子材料^[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。对 PPC 的应用研究,我们已经做过一些有意义的工作^[1~3],并利用正交法得到了 PPC/SBR 共混弹性体的基础配方。

混炼工艺对共混物的性能有重要的影响。在橡胶混炼加工过程中,混炼顺序、混炼时间、混炼胶停放时间等都是重要的影响因素。在实验中发现,采用一般的混炼工艺(常规工艺),陈化时间对共混物的性能影响显著。就此问题,本工作研究了不同混炼加工条件对共混物性能的影响,并确定了一较佳的混炼工艺。采用该工艺制得的共混物力学性能良好,同时具有良好的重现性,为对 PPC/SBR 共混弹性体进行进一步的研究建立了实验基础。

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; 助交联剂马来酸酐(MA)、硫黄、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

胶料的基本配方为: SBR 90; PPC 10; 氧化锌 3; 硬脂酸 1; 硫黄 2.4; 促进剂 CZ 0.8; MA 4。混炼过程按预先制定的工艺将 SBR, PPC 和配合剂在 XK R-160A 型双辊混炼机上混合均匀,停放一段时间然后在 QLB-D 型平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 °C/15 MPa×30 min。

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。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺的影响

在橡胶加工过程中,由于工艺需要,一般需将混炼胶停放 12 h 以上,称为陈化。在陈化期间,硫黄、促进剂等可形成活性侧挂基团,从而提高硫化体系的活性;另外,共混物大分子之间的充分扩散、缠结,有利于减小相区尺寸,从而赋予弹性体良好的性能。

采用常规混炼工艺时,陈化时间对 PPC/SBR 共混物性能的影响非常显著,如图 1 所示。

^{*}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。

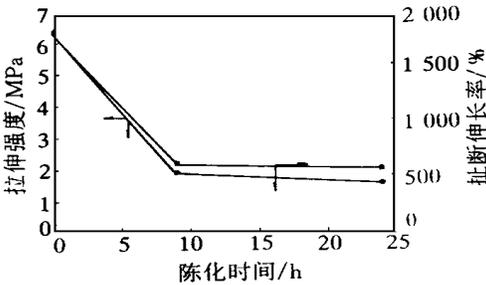


图1 采用常规工艺时陈化时间对共混物性能的影响

由图1可见,随着陈化时间的延长,共混物的拉伸性能急剧下降。为解决这一问题,设计了其它一些混炼工艺,工艺安排及制得的共混物性能分别如表1和2所示。

由表1和2可见,按照A和A-P工艺所制得的共混物力学性能最佳。这表明MA的加入时机对共混物性能影响很大。

图2为采用A工艺时陈化时间对共混物性能的影响。

由图2可见,采用A工艺制备的共混物

表1 混炼工艺安排

工艺代号	操 作 过 程
G(常规工艺)	SBR+PPC→配合剂及MA→陈化12h→返炼→硫化
G-P	PPC+MA→SBR→配合剂→陈化12h→返炼→硫化
A	SBR+PPC→配合剂→陈化12h→MA→返炼→硫化
A-P	SBR→(氧化锌+硬脂酸+促进剂CZ)→硫黄→陈化12h→(PPC+MA)→返炼→硫化
A-1	SBR→(氧化锌+硬脂酸+促进剂CZ)→硫黄→陈化12h→PPC→MA→返炼→硫化

表2 混炼工艺对共混物性能的影响

项 目	工 艺 代 号				
	G	G-P	A	A-P	A-1
邵尔A型硬度/度	34	39	23	26	32
300%定伸应力/MPa	0.95	1.28	0.55	0.74	0.83
拉伸强度/MPa	1.89	2.59	6.59	5.81	2.64
扯断伸长率/%	626	570	1720	1064	934
扯断永久变形/%	14.1	<5.0	100.0	30.0	26.4

物陈化过程中,由于MA发生了某种变化,致使共混物的交联网络结构发生改变,从而导致共混物的拉伸性能下降。而采用A工艺可以保持这种网络结构,同时可以提高硫化体系的活性。由A-1工艺制得的共混物性能较差,可能是由于没有充分的时间使配合剂分散,以及大分子间的缠结、渗透不充分,导致体系相区尺寸较大,从而降低了共混物的性能。

混炼前将MA和PPC预混的工艺(即G-P和A-P工艺)所制得的共混物均具有较高的拉伸强度和定伸应力以及较低的扯断永久变形。也就是说,MA在分散相(PPC)中的良好分散有利于共混物综合性能的改善。在这些共混物中有可能形成了如图3所示的结构,即PPC的端羟基与MA发生反应,而MA又通过双键接枝在SBR上,从而在共混物内形成分子间交联网络,减弱SBR分子内自交联倾向^[6]而产生的球形结构,有利于大分子取向,从而产生自补强等作用,使弹性体性能大幅度提高。

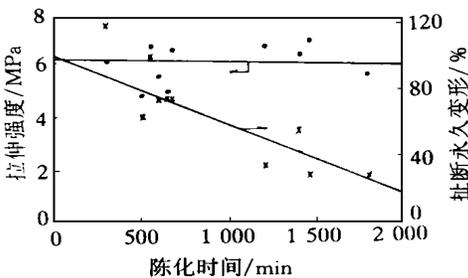


图2 采用A工艺时陈化时间对共混物性能的影响

●—拉伸强度;×—扯断永久变形

的拉伸强度并不随着陈化时间的延长而发生显著变化,而且共混物的扯断永久变形显著降低。

由此可知,采用常规工艺(G)时,在共混

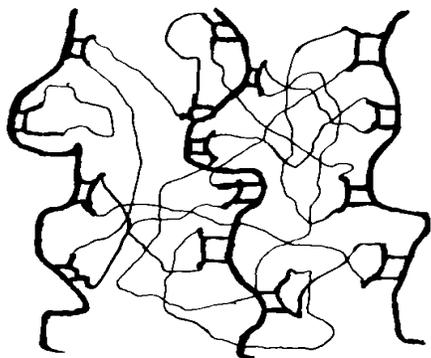


图 3 PPC/SBR 共混物交联网络示意图

细线—PPC; 中粗线—MA; 粗线—SBR

2.2 薄通对共混物性能的影响

薄通对共混物性能的影响一般可分为两个方面。薄通次数增加,有利于生胶之间、生胶与小料之间的混合,从而改善分散状况;另一方面,薄通次数过多会使大分子发生机械降解,降低产品性能。表 3 所示为薄通次数对 PPC/SBR 共混物性能的影响。

表 3 薄通次数对 PPC/SBR 共混物性能的影响

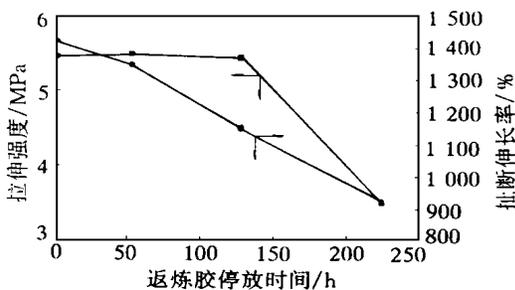
性能	混炼时薄通次数		返炼时薄通次数	
	10	40	2	20
邵尔 A 型硬度/度	21	25	21	24
300%定伸应力/MPa	0.55	0.51	0.55	0.49
拉伸强度/MPa	5.13	7.06	5.13	4.74
扯断伸长率/%	1.471	1.769	1.471	1.873

由表 3 可见,混炼时薄通次数增加,共混物的扯断伸长率增大、拉伸强度提高。这可能是由于薄通使 SBR 和 PPC 分子充分混合,一方面减少了 SBR 的环化作用,另一方面增大了二者的相容性,减小了相区尺寸。而返炼时的薄通次数增加,共混物的拉伸强度略有降低,则可能是因为 MA 发生了变化所致。

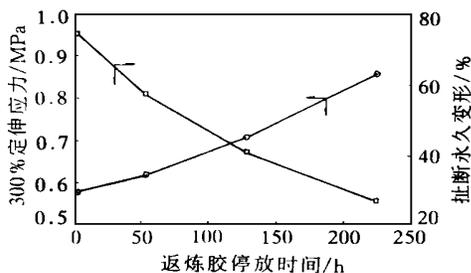
2.3 返炼胶停放时间对共混物性能的影响

在改进的工艺中,混入所有配合剂后的混炼胶称为返炼胶。试验中,由于操作上的原因,返炼胶往往要放置一定的时间,称为停放时间。为了确保试验结果的一致性,考察

了停放时间对共混物物理性能的影响,结果如图 4 所示。



(a)



(b)

图 4 返炼胶停放时间对共混物性能的影响

由图 4(a)可见,当停放时间少于 2 h 时,共混物的拉伸强度基本不发生变化。随着停放时间的继续延长,共混物的拉伸强度显著降低,这可能是由于 MA 质量分数存在一个临界点,当游离 MA 质量分数高于此临界值时,共混物的网络结构基本可以保持,而当游离 MA 质量分数低于此临界值时,网络就不足以维持这样的结构,共混物的性能便会迅速下降。由图 4(b)可见,共混物的 300%定伸应力随着停放时间的延长线性增大,而扯断永久变形则持续降低,表明停放时间延长有利于硫化体系的活性提高。

3 结论

(1)确定采用混炼工艺 A,因其在提高硫化体系活性的基础上,消除了陈化对 PPC/SBR 共混物拉伸强度的影响,表现为由该工艺制得的共混物可以获得较高的拉伸强度和

较低的扯断永久变形。

(2)将 PPC 和 MA 预混后进行混炼制备的共混物,定伸应力和硬度均提高,而扯断永久变形降低。这说明 MA 在 PPC 中的良好分散有助于改善共混物的交联网络结构。

(3)返炼胶停放 2 h 以内,停放时间的延长有利于共混物综合性能的提高,而随着停放时间的继续延长,共混物的拉伸强度开始下降。

(4)薄通次数增加对共混物性能的影响并不显著。混炼时薄通次数的增加和返炼时薄通次数的减少有利于共混物拉伸强度的提高。

参考文献

- 1 Huang Y H, Yang Z H, Zhao S L, *et al.* Studies on the blends of CO₂ copolymer; III NBR/PPC system. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 61(6): 1 479 ~ 1 486
- 2 Chen L, Huang Y H, Song M, *et al.* Studies on miscibility of poly(ϵ -caprolactone) and aliphatic polycarbonate blends and determination of their interaction parameter *Chinese Journal of Polymer Science* 1992, 10(4): 294 ~ 298
- 3 王胜杰, 黄玉惠, 廖 兵, 等. 聚氯乙烯/聚丙撑碳酸酯共混体系研究. *应用化学*, 1996, 13(3): 75 ~ 77
- 4 王剑钊, 黄玉惠, 丛广民. 聚丙烯碳酸酯/环氧树脂体系力学性能. *应用化学*, 1994, 11(1): 54 ~ 57
- 5 叶晓光, 林 果, 黄玉惠, 等. PPC/SBR 共混研究 I 配方设计. *橡胶工业*, 1998, 45(5): 277 ~ 280
- 6 霍夫曼 W. 橡胶硫化与硫化配合剂. 王蛟蛟, 曾泽新, 汪岳新译. 北京: 石油化学出版社, 1975. 28

收稿日期 1998-05-05

Study on PPC/SBR Blend

Part 2. Influence of Mixing Procedure on Blend Properties

Ye Xiaoguang, Pang Hao, Huang Yuhui, Lin Guo and Cong Guangmin

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

Abstract The influence of mixing procedure on the properties of PPC/SBR blend was investigated. The results showed that the aging effect on the tensile strength of PPC/SBR blend was eliminated by using the mixing procedure A (SBR+PPC \rightarrow compounding ingredients \rightarrow aging for 12 h \rightarrow MA \rightarrow remilling \rightarrow curing) while the activity of curing system increased; the modulus and hardness of the blend increased, and its tensile set at break decreased as PPC/SBR blend was pre-mixed; the better properties of the blend was beneficial from the longer conditioning time (up to 12 h); the increase of mill runs had no significant effect on the blend properties.

Keywords PPC (polypropylene carbonate), SBR, blend, mixing

青州万吨级炭黑工程通过验收

山东省重点技改项目——青州化工股份有限公司年产 1.5 万 t 新工艺湿法造粒炭黑工程,最近一次通过验收,各项指标均达到设计要求。

该项万吨级炭黑工程建设时间仅 1 年,并一次试车成功,创造了在同行业同类生产装置中投资少、工期短、一次投产成功等多项

第一的好成绩。该工程计划固定资产投资总额 5 304 万元,实际投资 4 458 万元,通过各项招标,节约了大量资金。经过半年多的生产运行,其工艺消耗指标、生产能力、设备性能、产品质量、环境保护以及消防等多方面均达到了设计要求。到验收前,这条生产线已生产炭黑 8 809 t。

(《摘自《中国化工报》,1998-08-05)