

亚乙基硫脲对 PVC 和 PVC/ENR 共混物的交联作用^{*}

张 萍 李培军 范海刚^{**} 杨化琴 赵树高

(青岛化工学院 266042)

摘要 从交联速率、压缩永久变形、凝胶质量分数、强伸性能和耐热性能等方面考察了亚乙基硫脲(ETU)和 ETU/硫黄对 PVC 及其与环氧化天然橡胶(ENR)共混物的交联作用。结果表明, ETU 和 ETU/硫黄对 PVC 及其与 ENR 的共混物有明显的交联作用;交联后共混物的物理性能和耐热性能均有较大提高;适当增大 ENR 用量,有利于提高共混物的热变形性能;PVC/ENR 的共混比为 70/30 时,硫黄的最佳用量为 1.5 份,促进剂选择促进剂 DM/TMTD 体系为佳。

关键词 亚乙基硫脲, PVC, 环氧化天然橡胶, 交联

对 PVC 进行交联或与橡胶共混改性,可以有效地改善 PVC 的各项性能。环氧化天然橡胶(ENR)由于环氧基团的引入,分子极性增强,与 PVC 的相容性提高,从而更易与 PVC 共混^[1~3]。有文献^[4]指出,ENR 可以为 PVC 提供活性基团使之交联,而且对 PVC 具有增塑功能。

本试验采用静态硫化法考察了亚乙基硫脲(ETU)和 ETU/硫黄对 PVC 及其与 ENR 共混物的交联作用,并确定了硫黄的最佳用量,优选出了硫化体系。

1 实验

1.1 主要原材料

PVC, S-1300 型,齐鲁石化公司氯碱厂产品;ENR, ENR-50 型,华南热带作物研究院产品;ETU、促进剂 DM、促进剂 TMTD 和促进剂 CZ,均为工业级产品。

*山东省自然科学基金资助项目。

**本院 95 届毕业生。

作者简介 张萍,女,44岁。副教授。毕业于青岛化工学院橡胶工程专业。现从事高分子物理和橡胶工程专业的教学和科研工作。已发表论文 20 余篇。

1.2 仪器与设备

XL-250A 型拉力试验机,广州试验仪器厂产品;LH-II 型硫化仪,上海橡胶机械厂产品;TG328 型电光分析天平,上海天平仪器厂产品;819 型交联密度仪,四平市科学技术研究所产品;Φ160×300 电热双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;25 t 电热平板硫化机,青岛橡胶机械厂产品。

1.3 基本配方

PVC(或 PVC/ENR) 100(70/30);硬脂酸镉 1.0;增塑剂 DOP 50;二盐基亚磷酸铅 2;三盐基硫酸铅 6;碳酸钙 20;ETU 变量;硫黄 变量;促进剂 DM/TMTD(用量比为 2:1)或促进剂 DM/CZ(用量比为 2:1),促进剂总用量和硫黄用量比为 1:1。

1.4 试样制备

(1)共混。在开炼机上将塑炼好的 ENR 加入塑化的 PVC 中,辊温为(160±5)℃,薄通 3 次下片。待辊温降至 120~130℃时,加入交联剂,薄通 3 次下片。

(2)交联。将试样用平板硫化机加压至 15 MPa,在 160℃下交联 35 min,冷压 10 min,温度降至 80℃后启模。

1.5 性能测试

凝胶质量分数 $w(G)$ 的测定。用丝布包裹法将约 0.2 g 的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, 自然干燥至质量恒定后, 再在 100 °C 下真空干燥至质量恒定。 $w(G)$ 的计算公式如下:

$$w(G) = \frac{m_p - (m_1 - m_2)}{m_p} \times 100\%$$

式中 m_p —— 试样中 PVC 的质量;

m_1 —— 试样除去增塑剂浸泡前的质量;

m_2 —— 试样浸泡后的质量。

强伸性能测试按 GB/T 528—92 进行; 热变形值测试按 GB 8815—88 进行。

2 结果与讨论

2.1 ETU 对 PVC 的交联作用

采用基本配方, ETU 用量为 2 份, 考察 ETU 对 PVC 的交联作用。160 °C 下含与不含 ETU 的 PVC 试样的硫化仪曲线见图 1。

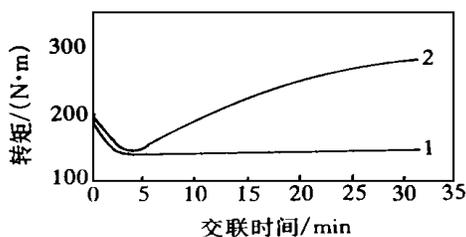


图 1 160 °C 下含与不含 ETU 的 PVC 试样的硫化仪曲线

1—不含 ETU; 2—含 ETU

从图 1 可以看出, 加入 ETU 的 PVC 试样的转矩随着时间的延长而增大, 而不含 ETU 的 PVC 试样的转矩没有变化, 表明在此温度下, ETU 对 PVC 有交联作用。另由凝胶质量分数的测试结果(未交联 PVC 的凝胶质量分数为 0, 而含 ETU 的 PVC 试样的凝胶质量分数为 0.902)也表明 ETU 对 PVC 有明显的交联作用。

含与不含 ETU 的 PVC 试样物理性能及其热变形性的测试结果见表 1。

表 1 PVC 交联对其性能的影响

性 能	不含 ETU	含 ETU
拉伸强度/MPa	11.6	12.7
扯断伸长率/%	339	294
扯断永久变形/%	42	24
压缩永久变形/%	70	34
热变形值/%	78	74

由表 1 可知, 含 ETU 的 PVC 试样的拉伸强度有所提高, 扯断伸长率、扯断永久变形、压缩永久变形和热变形值都明显降低。这证明了 ETU 对 PVC 有明显的交联作用。

2.2 PVC/ENR 共混

尽管用 ETU 交联的 PVC 试样性能较不含 ETU 的 PVC 有明显的提高, 但仍不能满足某些产品的具体要求。有文献^[4]报道, ENR 中的环氧基团能参与 PVC 大分子交联从而提高其性能。本试验采用基本配方, 测定 PVC/ENR 共混物在 160, 170, 180 和 190 °C 下的硫化仪曲线(见图 2), 未发现 ENR 对 PVC 的交联作用。另外, 在 160, 170, 180 和 190 °C 下的热处理试样的凝胶质量分数均为 0。可见在本试验条件下 ENR 对 PVC 没有交联作用。

2.3 硫黄硫化 PVC/ENR 共混物

2.3.1 硫黄的交联作用

试验采用基本配方, 硫黄用量为 1.5 份, 硫黄硫化 PVC 和 PVC/ENR 共混物的硫化仪曲线见图 3。

由图 3 可知, PVC 的转矩始终不变, 而 PVC/ENR 共混物的转矩却随着时间的延长而变大, 表明硫黄只对 ENR 有交联作用。

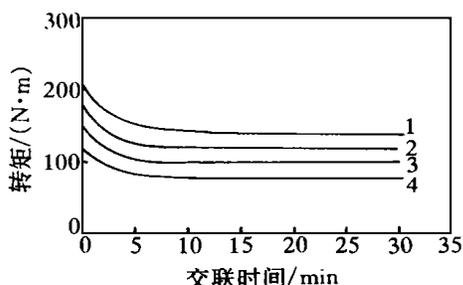


图 2 不同温度下 PVC/ENR 共混物的硫化仪曲线
1—160 °C; 2—170 °C; 3—180 °C; 4—190 °C

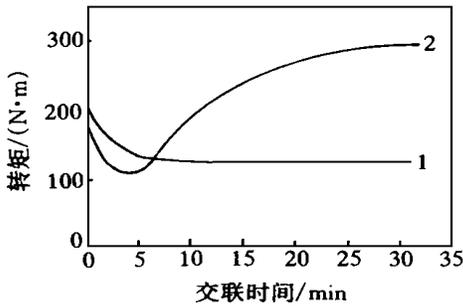


图3 160 °C下硫黄硫化 PVC 和 PVC/ENR 共混物试样的硫化仪曲线
1—PVC; 2—PVC/ENR 共混物

表2 ENR 用量对硫黄硫化 PVC/ENR 共混物性能的影响

性 能	PVC/ENR 共混比				
	100/0	90/10	85/15	80/20	75/25
凝胶质量分数	0	0.0015	0.0520	0.1510	0.2150
拉伸强度/MPa	20.8	20.7	19.0	18.6	18.7
扯断伸长率/%	344	350	360	362	370
扯断永久变形/%	67	63	55	35	28
压缩永久变形/%	87.3	86.5	85.5	85.2	83.9

物的性能未发生根本改变。

2.4 ETU/硫黄硫化 PVC/ENR 共混物

2.4.1 ETU/硫黄对 PVC/ENR 共混物的交联作用

上述试验表明 ETU 对 PVC 有明显的交联作用。为了进一步改善 PVC/ENR 共混物的综合物理性能,考察 ETU/硫黄(ETU 用量为 2 份,硫黄用量为 1.5 份)硫化体系对 PVC/ENR 共混物的交联作用,结果见图 4。

由图 4 可以看出,ETU/硫黄硫化体系对 PVC/ENR 共混物有显著的交联作用。

ETU/硫黄硫化体系对 PVC/ENR 共混

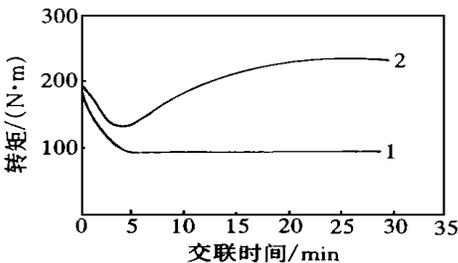


图4 160 °C下未硫化和 ETU/硫黄硫化 PVC/ENR 共混物的硫化仪曲线
1—未硫化; 2—ETU/硫黄硫化体系

2.3.2 ENR 用量对硫黄硫化 PVC/ENR 共混物性能的影响

ENR 用量对硫黄硫化 PVC/ENR 共混物(硫黄用量为 1.5 份)性能的影响见表 2。

由表 2 可知,随着 ENR 用量的增大,试样的凝胶质量分数增大,拉伸强度略有降低,扯断伸长率增大,压缩永久变形和扯断永久变形降低。这是因为含有交联 ENR 的共混物形成独特相形态结构的缘故。但由于共混物中作为基质的 PVC 组分未交联,因此共混

物性能的影响见表 3。

由表 3 可以看出,与 ETU 硫化体系相比,ETU 硫黄硫化体系硫化 PVC/ENR 共混物的凝胶质量分数较高,拉伸强度有所提高,扯断伸长率、扯断永久变形、热变形值和压缩永久变形都明显降低,反映了 ETU/硫黄硫化体系对 PVC/ENR 共混物有良好的交联作用。

2.4.2 硫黄用量对 PVC/ENR 共混物性能的影响和促进剂的选定

为了确定硫黄的最佳用量,考察了硫黄

表3 硫化体系对 PVC/ENR 共混物性能的影响

项 目	硫化体系		
	空白	ETU	ETU/硫黄
凝胶质量分数	0	0.90	0.93
拉伸强度/MPa	14.0	16.2	16.2
扯断伸长率/%	388	328	293
扯断永久变形/%	29	19	10
压缩永久变形/%	75	64	59
热变形值/%	78	29	21
热延伸值/%	—	180	90
邵尔 A 型硬度/度	57	60	62

用量对 PVC/ENR 共混物的交联作用的影响。采用的硫化促进体系有两种: 促进剂 DM/TMTD 和促进剂 DM/CZ。硫黄用量对共混物的交联程度及物理性能和耐热性能都有一定影响, 试验结果见表 4。

由表 4 可以看出, ①随着硫黄用量的增大, 试样的凝胶质量分数和硬度随之增大, 说明试样的交联程度提高。②选用促进剂 DM/CZ 比促进剂 DM/TMTD 更有利于凝

胶的生成, 但对硬度的影响不如促进剂 DM/TMTD 明显。③共混物的拉伸强度随着硫黄用量的增大而提高, 扯断伸长率、压缩永久变形、扯断永久变形、热变形值和热延伸值都逐渐下降。而且当硫黄用量超过 1.5 份以后变化不再明显, 这是由于试样交联密度在硫黄超过 1.5 份后不再明显增大的缘故。两种不同的促进剂体系对物理性能和耐热性能的影响差别不大, 促进剂 DM/TMTD 试样的综合性能比促进剂 DM/CZ 试样稍好一些。

表 4 硫黄用量和促进剂对 PVC/ENR 共混物性能的影响

项 目	硫黄用量/份			
	0	1.0	1.5	2.0
凝胶质量分数				
促进剂 DM/TMTD	0.57	0.58	0.59	0.61
促进剂 DM/CZ	0.57	0.60	0.62	0.64
邵尔 A 型硬度/度				
促进剂 DM/TMTD	90	92	93	92
促进剂 DM/CZ	90	91	89	90
拉伸强度/MPa				
促进剂 DM/TMTD	14.5	15.2	16.1	18.5
促进剂 DM/CZ	14.5	15.3	16.0	17.1
扯断伸长率/%				
促进剂 DM/TMTD	370	320	290	270
促进剂 DM/CZ	370	330	300	280
扯断永久变形/%				
促进剂 DM/TMTD	19	13	10	10
促进剂 DM/CZ	19	13	11	10
压缩永久变形/%				
促进剂 DM/TMTD	64	60	59	59
促进剂 DM/CZ	64	62	62	61
热变形值/%				
促进剂 DM/TMTD	27	22	21	19
促进剂 DM/CZ	27	20	20	22
热延伸值/%				
促进剂 DM/TMTD	175	120	108	100
促进剂 DM/CZ	175	130	120	110

3 结论

(1) 采用 ETU/硫黄硫化体系对 PVC/ENR 共混物进行交联后, 共混物的物理性能和耐热性均有较大提高。

(2) 适当增大 ENR 用量, 有利于提高共混物的热变形性能。

(3) PVC/ENR 并用比为 70/30 时, 硫黄的最佳用量为 1.5 份, 促进剂选择促进剂 DM/TMTD 体系为佳。

参考文献

- Gelling I R. Epoxidized natural rubber in PVC-rubber composites. *NR Technol*, 1985, 16(1): 1
- Baker C S, Gelling I R, Newell. Epoxidized natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 1985, 58(1): 67
- 张殿荣, 潘伟民, 杨清芝, 等. 聚氯乙烯/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的研究. *橡胶工业*, 1993, 40(6): 324
- Antonis G, Margaritis Nikos K, *et al.* Miscibility of chlorinated polymer with epoxidized poly(hydrocarbons); epoxidized natural rubber/poly(vinyl chloride) blends. *Polymer* 1987, 28(3): 497

收稿日期 1998-05-12

Effect of ETU on Crosslinking of PVC and PVC/ENR Blend

Zhang Ping, Li Peijun, Fan Haigang, Yang Huaqin and Zhao Shugao

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The effect of ethylene thiourea(ETU) and ETU/sulfur on crosslinking of PVC

and PVC/ENR blend was studied in terms of crosslinking rate, compression set, gel content, tensile properties and heat resistance etc. It was found that ETU or ETU/sulfur were the suitable crosslinking systems for PVC and PVC/ENR blend; the physical properties and the heat resistance of crosslinked blend improved significantly; the proper increase of ENR proportion was beneficial to the thermal stability of PVC/ENR blend; when the blending ratio of PVC/ENR was 70/30, the optimum level of sulfur was 1.5 phr, and DM/TMTD was the best accelerating system.

Keywords ETU, PVC, ENR, crosslink

欢迎订阅 1999 年《汽车与配件》 及《轿车情报》

《汽车与配件》是中国汽车行业第一份周刊。一册在手,尽晓汽车市场风云变幻;长期订阅,视野开阔决策融会贯通。国内统一刊号:CN 31-1219;邮发代号:4-429;邮局全年订费:156元;编辑部直接订费:190元(含邮费)。

《轿车情报》是轿车工作者及爱车族自己的刊物。全彩色月刊全方位为轿车行业工作者和广大用户及爱车族提供高品位、高价值的服务。国内统一刊号:CN 31-1713/U;邮发代号:4-563;邮局全年订费:96元;编辑部直接订费:110元(含邮费)。

以上两刊由上海东方汽车杂志社主办。详情请与上海东方汽车杂志社有限公司联系。地址:上海市万航渡路623弄1号2楼;邮编:200042;电话:(021)62488110-226(发行部);传真:(021)62488967。

欢迎订阅 1999 年《合成橡胶工业》

《合成橡胶工业》杂志是中国石化兰州化学工业公司和中国石化总公司合成橡胶技术开发中心主办的高分子弹性体材料工业与工程领域的科学技术刊物。报道内容覆盖各类橡胶与弹性体,以材料为导向,突出原料,贯通加工,兼及助剂,包容改性。以从事工业生产和技术开发研究的工程技术人员为主要读者对象。刊物于1992年和1997年获第一届和第二届全国优秀科技期刊一等奖。该刊为

双月刊,国内外公开发行人,大16开本,64页。逢单月15日出版,单价5.00元,全年订价30.00元。邮发代号54-16,全国各地邮局均可订阅,漏订者可与编辑部联系补订。编辑部地址:兰州市西固区合水北路1号(邮编730060)。电话(或传真):(0931)7555368。

1999 年《弹性体》征订启事

《弹性体》是国内外公开发行的弹性体行业技术刊物。由国家石油和化学工业局主管,化工部合成橡胶信息总站主办,吉化集团公司研究院出版。本刊以理论性、实用性、技术性与信息性为特色,主要报道合成橡胶(通用胶和特种胶)、胶乳、天然橡胶及其改性、橡塑共混改性与合金材料的科研、生产和加工应用技术。刊登技术开发、技术改造、技术进步、技术经济评价等方面的专论、综述、预测,以及刊登技术讲座、外商技术座谈和出国考察报告等。本刊常年开展广告业务,进行厂家介绍和产品宣传,欢迎广为利用。本刊为季刊,每季季中出版,国际标准刊号ISSN 1005-3174,国内统一刊号CN 22-1229/TQ,每期定价9.00元,全年36.00元,需订阅者可直接与编辑部联系,汇款由银行、邮局汇来均可。编辑部地址:吉林省吉林市遵义东路27号;邮政编码:132021;电话:(0432)3973377;3977797。通过银行汇款:中国工商银行吉林市分行吉化办事处;帐号:11802490350857;户名:吉林市吉研化工技术信息研究所。