有机过氧化物动态硫化 HPVC/SBR 共混体系力学性能的研究^{*}

廖明义

(大连理工大学化工学院 116012)

Shershnev V A

(Moscow Institute of Fine Chemical Technology)

摘要 采用有机过氧化物硫化体系,通过动态硫化方法制备高聚合度聚氯乙烯(HPVC)/SBR 共混型热塑性弹性体,测试共混物硫化胶的力学性能。结果表明,当 HPVC/SBR 并用比为 80/20,过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)用量为 1.5 份时,加入 1~3 份不同种类的相容剂,可改善共混物的力学性能,其中以氯化聚乙烯(CPE)的作用效果最好;返炼次数对共混物力学性能没有明显影响。

关键词 高聚合度聚氯乙烯, SBR, 共混物, 动态硫化, 有机过氧化物

PVC 与极性橡胶共混具有良好的相容性,其中 PVC/NBR 共混体系已获得广泛应用,其它极性橡胶如 CR、氯化聚乙烯(CPE)、氯醚橡胶和羧基丁腈橡胶等与 PVC 共混均可得到性能良好的硫化胶^{1,2},而非极性橡胶如 NR, BR 和 SBR 难以与 PVC 共混,通常采用加入第 3 组分和动态硫化方法来提高体系的相容性。目前对这类体系的研究相对较少,而高聚合度聚氯乙烯(HPVC)/SBR 共混型热塑性弹性体国内还未见报道。本研究在以前工作³的基础上,采用有机过氧化物动态硫化 HPVC/SBR 共混体系,进一步探讨硫化体系对共混物力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

PVC, 牌号 HP2500, 北京化工二厂产品; SBR1502 和 NBR240S, 吉林化学工业公司有机合成厂产品; NBR270, 兰州石油化学工业公司合成橡胶厂产品; 粉末 NBR P65, 河北红星化工厂产品; CPE, 牌号 140B, 山东潍坊化工厂产品; 饱和型苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

(SEBS), Ktron G Shell 公司产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP), 上海化学试剂站中心化工厂产品; 其它均为市售工业品。

1.2 基本配方

HPVC/SBR 并用比为 80/20 时,各配方组分量分别为:硫化剂 DCP 0.03; 三碱式硫酸铅 3.2; 二碱式亚磷酸铅 0.8; 邻苯二甲酸二辛酯(增塑剂 DOP) 8。

1.3 共混物制备

(1)在双辊开炼机上将 SBR 塑化后加入相容剂,混炼均匀后加入硫化剂 DCP,制成母炼胶。

(2)将 HPVC 与稳定剂、增塑剂等的高速捏合机中混合均匀。

(3)在双辊开炼机上将混合均匀的 HPVC 塑化,然后加入 SBR 母炼胶进行动态硫化[硫化条件为 $(170 \pm 5)^\circ\text{C} \times 8 \text{ min}$],下片。

(4)在 45 t 平板硫化机上压片,制备试样。

1.4 性能测试

胶料的拉伸性能按 GB/T 528—92,在岛津 2000A 电子拉力机上进行测试,拉伸速度为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 硬度按 GB/T 531—92,采用邵尔 A 型硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂 DCP 用量的选择

不同硫化体系制备的硫化胶,其力学性能各不相同。本试验采用有机过氧化物 DCP 作

^{*}辽宁省国际合作项目。

作者简介 廖明义,男,1962 年出生,副教授。1984 年毕业于大连工学院(现大连理工大学)化工系,后在俄罗斯精细化工学院获博士学位。主要从事聚合物共混方面的研究。已发表论文 20 余篇。

为硫化剂, 研究硫化剂 DCP 的用量对 HPVC/SBR 共混物力学性能的影响, 结果见图 1。

图 1 硫化剂 DCP 用量对 HPVC/SBR 共混物硫化胶力学性能的影响

表 1 不同种类相容剂对共混物硫化胶力学性能的影响

项 目	未 硫 化			动 态 硫 化				
	空白	NBR240S	CPE	空白	NBR270	NBR P65	CPE	SEBS
相容剂用量/份	0	1	5	0	3	3	3	3
邵尔 A 型硬度/度	—	—	—	94	90	92	90	91
拉伸强度/MPa	8.3	8.5	8.8	13.6	13.6	14.9	15.2	14.2
扯断伸长率/%	12	20	32	24	39	35	36	28
扯断永久变形/%	—	—	—	1.8	6.6	3.0	3.7	2.3

均可改善共混物的力学性能, 尤以动态硫化的效果明显。

经动态硫化的共混物的力学性能明显优于未经动态硫化的共混物。所选共聚物均具有相容作用, 其中在 DCP 硫化体系中, CPE 的作用效果最佳。这与硫黄硫化体系的试验结果有所不同。

2.3 相容剂用量对共混物硫化胶力学性能的影响

不同种类相容剂的用量对共混物硫化胶力学性能的影响如图 2 所示。由图 2 可见, 在 HPVC/SBR 共混物中加入 1~3 份相容剂, 胶料拉伸强度和扯断伸长率均有所提高, 相容剂用量大于 3 份后, 胶料的拉伸强度下降, 扯断伸长率则呈现出两种变化趋势: 对于 CPE 和 NBR270, 随相容剂用量的增大, 扯断伸长率增大; 对于 NBR P65 和 SEBS, 在相容剂用量分别为 3 和 1.5 份后, 扯断伸长率出现下降趋势。其原因可能是由于结构差别所致, NBR270 和 CPE 为无规共聚物; NBR P65 和 SEBS, 前者为芯壳结构, 后者为嵌段共聚物, 两者均为两相结构。正是由于这种结构的差别导致了它们在

由图 1 可见, 随硫化剂 DCP 用量的增大, 胶料的拉伸强度和扯断伸长率均出现最大值。在拉伸强度最大值附近, 扯断伸长率也较大。综合考虑, 硫化剂 DCP 用量取 1.5 份。

2.2 相容剂种类对共混物硫化胶力学性能的影响

HPVC 和 SBR 两者极性不同, 相容性很差。若只简单地机械共混, 难以得到性能良好的共混物, 故选择几种结构不同的共聚物作为第 3 组分(即相容剂)进行动态硫化。表 1 所示为共聚物和动态硫化对 HPVC/SBR 共混物硫化胶力学性能的影响。

由表 1 可见, 加入相容剂和采用动态硫化

(a) × — NBR270; △ — CPE

(b) × — 粉末 NBR P65; △ — SEBS

图 2 相容剂用量对共混物力学性能的影响

HPVC 和 SBR 相界面上的形态与相互作用的不同。

与硫黄硫化体系对比可见, 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形和硬度的变化规律基本相同。这表明, 相容剂的作用机理受硫化体系的影响较小, 而作用效果则与硫化体系密切相关。用 DCP 作硫化剂时, NBR 的作用效果优于硫黄硫化体系, 胶料的拉伸强度和扯断伸长率均维持较高水平; SEBS 的作用效果下降, 拉伸强度和扯断伸长率的增大不明显; 而 CPE 受硫化体系的影响较小, 两个硫化体系作用效果相当。

2.4 返炼对共混物硫化胶力学性能的影响

对 DCP 硫化的 HPVC/SBR 共混物硫化胶进行热塑性试验。图 3 所示为返炼次数对 HPVC/SBR 共混物硫化胶力学性能的影响。

由图 3 可以看出, 随着返炼次数的增加, 共混物硫化胶的力学性能没有明显变化, 而含有 SEBS 的共混物硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率的增幅略高于含有 CPE 的共混物硫化胶。这表明, 共混物硫化胶具有良好的热塑性, 可重复使用。

3 结论

HPVC/SBR 并用比为 80/20, 硫化剂 DCP

图 3 返炼次数对共混物 HPVC/SBR 硫化胶力学性能的影响

×—CPE 用量 3 份; △—SEBS 用量 3 份

用量为 1.5 份时, 在共混物中加入 1~3 份不同种类的相容剂, 采用动态硫化方法可改善共混物的力学性能, 获得良好的热塑性弹性体。

返炼次数对 HPVC/SBR 共混物硫化胶力学性能无明显影响, 硫化胶具有良好的热塑性。

参考文献

- 1 邓本诚, 邓涛, 辛浩波. 橡胶并用与橡塑共混技术. 化学工业出版社, 北京, 1998. 371
- 2 周凯梁, 张美珍, 韩燕蓓. 聚氯乙烯类热塑性弹性体. 现代塑料加工应用 1994, 6(4): 57~61
- 3 廖明义, 舒文森, 李建丰, 等. 动态硫化 HPVC/SBR 共混体系力学性能的研究. 橡胶工业, 1999, 46(5): 259~262

收稿日期 1999-02-05

Study on Mechanical Properties of Dynamically Cured HPVC/SBR Blend with DCP

Liao Mingyi

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Shershnev V A

(Moscow Institute of Fine Chemical Technology)

Abstract The HPVC/SBR blends were prepared by dynamic vulcanization with DCP. The mechanical properties of the blend vulcanizates were determined. The results showed that the improved mechanical properties of blends were obtained when HPVC(80)/SBR(20), 1.5 phr of DCP, and 1~3 phr of different kinds of compatibilizers were used, and the best result was obtained when CPE was used as compatibilizer; and the remilling number didn't have significant effect on the mechanical properties of blends.

Keywords PVC, SBR, blend, dynamic vulcanization, DCP