

HPVC/SBR 共混体系相容性的研究

廖明义¹, Shershnev V A²

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow)

摘要: 采用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, 考察了单一组分相容剂[相容剂分别为 NBR270、NBR P65、CPE 和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)]、复合相容剂(SEBS/NBR 和 CPE/NBR)及交联程度对 HPVC/SBR 共混体系相容性的影响。结果表明, 使用复合相容剂可明显改善 HPVC/SBR 共混物的性能; 动态硫化在改善共混物力学性能方面起主要作用。

关键词: 高聚合度聚氯乙烯; SBR; 动态硫化; 相容剂

中图分类号: T Q330. 1⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)08-0451-05

热塑性弹性体(TPE)是 20 世纪 50 年代后期开发的一种新型弹性体, 它兼有塑料优良的加工性能和橡胶良好的弹性。在众多的 TPE 中, 苯乙烯类和烯烃类 TPE 目前仍是主要品种。与这两类 TPE 相比, PVC 类 TPE 发展较晚, 产量也不大, 但由于 PVC 质优价廉、产量巨大, 并具有难燃、耐化学品等特性, 因此研制 PVC 类 TPE 具有重要的理论和实际意义。

PVC 类 TPE 是以 PVC 为主体, 通过增塑、共聚、共混等手段而制成的一种新型弹性体材料, 其中与弹性体共混由于性能改善明显、工艺简单, 是目前制备 PVC 类 TPE 的主要手段之一。能与 PVC 共混的弹性体主要有 NBR, CR 和 CPE 等极性弹性体, 它们与 PVC 极性相近, 相容性好, 其中 PVC/NBR 共混型 TPE 是第一个商业化的 PVC 类 TPE, 至今仍大量使用。而 PVC 与 SBR, BR, IR 等非极性弹性体的共混改性, 国内外均研究得较少, 这主要是由于 PVC 与这些弹性体极性不同, 热力学上表现为高度不相容, 难以获得性能优良的材料。自 20 世纪 80 年代以来, 国内已有一些有关 PVC/SBR 共混型 TPE 的研究报道^[1~3]。本研究在以前工作^[4, 5]的基础上, 用 20 世纪 90 年代国内

开发成功的高聚合度 PVC(HPVC)作为基体, 通过动态硫化制备 HPVC/SBR 共混型 TPE, 并进行了性能测试、分析和对比, 初步探讨了该体系的相容性问题, 以便为 PVC 类 TPE 的开发提供依据。

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; 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS), Kraton 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, 各配方组分用量分别为: 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 in 高速

基金项目: 辽宁省国际合作资助项目(97704027)

作者简介: 廖明义(1962-)男, 辽宁大连人, 大连理工大学副教授, 博士, 主要从事聚合物共混方面的研究。

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 $(170\pm5)^{\circ}\text{C}\times 8\text{ min}$], 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 不同相容剂对 HPVC/SBR 共混体系性能的影响

HPVC 与 SBR 极性不同, 溶剂度参数相差较大, 为典型的热力学不相容体系, 为了提高其相容性, 加入第三组分——共聚物作为相容剂是目前常用的简单而有效的方法。本试验选择不同种类的共聚物, 考察了它们对 HPVC/SBR (并用比 80/20) 共混体系性能的影响。试验结果见表 1。

表 1 不同种类共聚物对 HPVC/SBR(并用比 80/20) 共混体系性能的影响

项 目	相容剂种类及用量									
	空白	NBR 270			NBR P65		CPE		SEBS	
		1 份	3 份	7 份	1 份	3 份	1 份	3 份	1 份	3 份
邵尔 A 型硬度/度	93	92	90	85	92	91	90	88	94	93
拉伸强度/MPa	13.8	15.2	14.2	9.5	15.1	13.8	16.4	15.1	15.6	15.7
扯断伸长率/%	16.0	32.0	35.2	56.0	24.0	24.0	16.0	30.4	40.0	52.0
扯断永久变形/%	0.85	6.5	3.7	10.5	0.8	3.8	1.0	3.2	8.6	12.5

由表 1 可见, 几种共聚物均表现出明显的相容作用, 都在不同程度上改善了 HPVC/SBR 共混物的力学性能。一般认为, 在 PVC/SBR 体系中, NBR 相容作用最好^[1,2], 而本研究发现, 在改善拉伸强度方面, CPE 和 SEBS 优于 NBR; 在改善扯断伸长率方面, NBR 优于其它共聚物^[4]。综合考虑, 认为 SEBS 效果最好。目前有关相容剂的作用机理还无完整的理论, 上述不同相容剂作用存在差别的原因也许在于结构不同。CPE 和 SEBS 分别为接枝和嵌段共聚物, 而 NBR 为无规共聚物, 前者的相容作用效果一般优于后者; 从界面分布形态来分析, 接枝和嵌段共聚物比无规共聚物具有空间上的优势, 易与共混物组分相互作用。至于为何 SEBS 作用效果最好, 按相似互容原理是无法解释的。根据我们以前的研究结果^[4], 苯乙烯类嵌段共聚物在极性/非极性(如 CR)的共混体系中表现出较强的相容作用, 原因是苯乙烯嵌段与极性聚合物之间具有非常低的界面张力, 有利于两者相互作用、相互扩散, 达到部分相容的目的。因此可推断, SEBS 在 HPVC/SBR 体系中表现出类似的作用机理, 从而表现出较强的相互作用。

2.2 复合相容剂对 HPVC/SBR 共混体系性能的影响

为了提高不相容共混体系的相容性, 多采用添加单一组分相容剂的方法, 而很少添加复合相容剂。本试验在考察单一组分相容剂的基础上^[4,5], 进一步考察了二元复合相容剂对 HPVC/SBR (并用比 80/20) 共混物性能的影响, 结果见图 1~3。

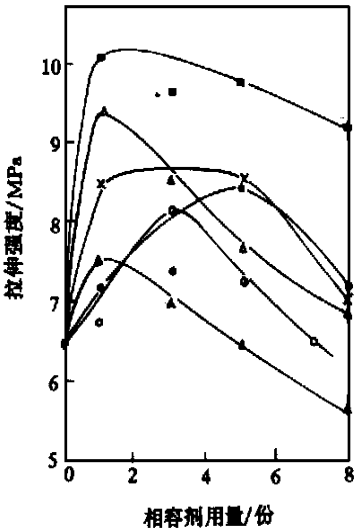


图 1 相容剂对 HPVC/SBR 共混物拉伸强度的影响
●—SEBR; ×—NBR; ○—CPE; △—SEBS/CPE;
▲—SEBS/NBR; ■—CPE/NBR

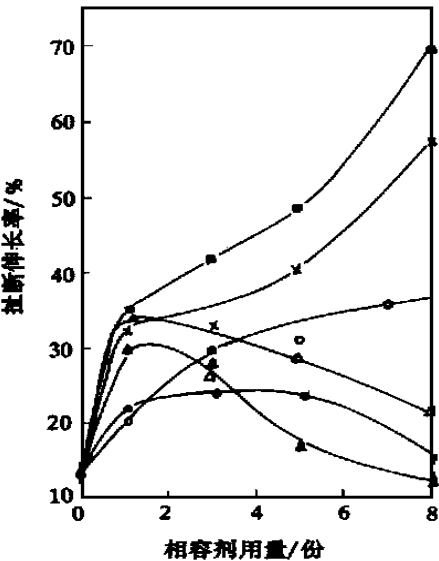


图 2 相容剂对 HPVC/SBR 共混物扯断伸长率的影响
注同图 1

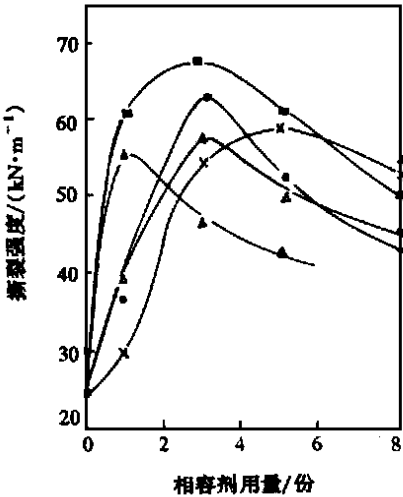


图 3 相容剂对 HPVC/SBR 共混物撕裂强度的影响
注同图 1

由图 1 可见,使用复合相容剂对 HPVC/SBR 共混物的力学性能产生了明显的影响。CPE/NBR 复合相容剂可显著提高共混物的力

学性能,拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度都明显高于其它共混物;SEBS/SBR 复合相容剂对拉伸强度也有明显的改善,但对扯断伸长率和撕裂强度改善不明显;而 SEBS/NBR 复合相容剂对 HPVC/SBR 共混物的力学性能起负面影响,使得共混物的力学性能均不如加入单一相容剂时的力学性能。对比单一相容剂与复合相容剂对共混物力学性能的影响规律可以看出,加入含有 SEBS 的复合相容剂的共混物,力学性能的变化规律与加入单一 SEBS 时相同,表明 SEBS 起主要作用,也证明了 SEBS 具有较强的相容作用。至于 SEBS/NBR 复合相容剂的加入降低了共混物的力学性能,也许是由于 SEBS 和 NBR 两种共聚物之间缺乏相容性,不能有效地分散在相界面上产生协同作用,导致了相容效果的降低;对于 CPE/NBR 复合相容剂而言,由于两者极性相同,相容性好,因此具有较强的协同作用,可明显地提高 HPVC/SBR 共混物的力学性能。

2.3 动态硫化对 HPVC/SBR 共混体系性能的影响

与弹性体共混和采用动态硫化技术是目前制备 TPVC 的发展方向,而动态硫化是制备力学性能优良 TPE 的关键。表 2 所示为不同条件下制备的 HPVC/SBR(并用比 80/20)共混物的力学性能。

由表 2 可见,HPVC 与 SBR 简单共混时性能很差,加入相容剂可改善力学性能,但比较而言,动态硫化效果更为明显,经动态硫化的共混物的力学性能明显优于未动态硫化的共混物的性能。这是由于在动态硫化过程中,强烈的机械剪切和交联剂作用一方面使 SBR 生成交联网络,另一方面强制 HPVC 与 SBR 相容。

表 2 不同种类相容剂对 HPVC/SBR(并用比 80/20)共混物硫化胶力学性能的影响

项 目	未 硫 化			动 态 硫 化					
	空白	NBR 240S	CPE	空白	NBR270	NBR P65	CPE	SEBS	NBR 240S
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	15.4
扯断伸长率/%	12.0	20.0	32.0	24.0	39.0	35.0	36.0	28.0	34.4
扯断永久变形/%	—	—	—	1.8	6.6	3.0	3.7	2.3	—

为了进一步研究动态硫化的作用,考察了相容剂用量对 HPVC/SBR(并用比 80/20)共混物性能的影响,结果见图 4。由图 4 可见,对于单一相容剂,在用量为 1 份时,拉伸强度略有提高,随着相容剂用量的增大,拉伸强度呈下降趋势,扯断伸长率则缓慢增大;对于复合相容剂而言,当其用量为 1 份时,拉伸强度增大,继续增大到 8 份时拉伸强度变化不大,而扯断伸长率则随着相容剂用量的增大而增大。与图1~3

比较发现,在较高交联程度下共混物性能受相容剂用量影响的程度明显降低,这说明交联程度是影响 HPVC/SBR 共混物性能的主要因素,特别是在较高交联程度的情况下,相容剂的扩散与相互作用受到抑制,从而限制了它的作用。因此可以认为动态硫化与相容剂之间存在着某种平衡关系。

3 结论

(1)在热力学不相容的 HPVC/SBR 体系中加入少量共聚物作相容剂,采用动态硫化的方法可以制备工艺相容、性能良好的 TPVC。

(2)复合相容剂 CPE/NBR 可明显改善 HPVC/SBR 共混物的力学性能。

(3)动态硫化与相容剂之间存在某种平衡关系。

参考文献:

[1] 陈明凤. PVC/ 橡胶共混硫化物[J]. 合成树脂及塑料, 1988(4): 41-46.
[2] 张隐西, 张 勇. PVC/ BR 或 SBR 共混体系的研制[J]. 高分子材料科学与工程, 1989, 5(1): 66-73.
[3] 沙世清, 张 涛, 谢忠麟. 动态硫化 PVC/ SBR 共混型热塑性弹性体的研究[J]. 橡胶工业, 1993, 40(5): 297-330.
[4] 廖明义, 舒文淼, 李建丰, 等. 动态硫化 HPVC/ SBR 共混体系力学性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 259-262.
[5] 廖明义, Shershev V A. 有机过氧化物动态硫化 HPVC/ SBR 共混体系力学性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(8): 461-463.
[6] 廖明义. 共聚物相容作用的预测和初步验证[J]. 橡胶工业, 1997, 44(9): 515-520.

收稿日期: 2000-02-14

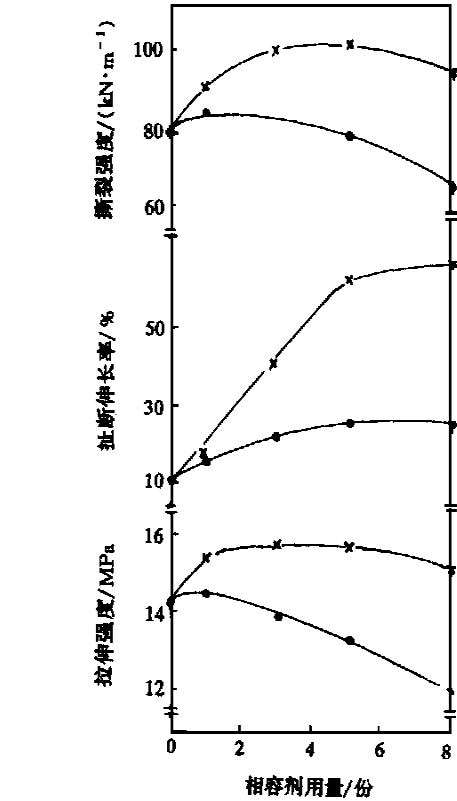


图 4 相容剂用量对 HPVC/ SBR 共混物性能的影响
● —SEBS; × —CPE/ NBR240S

Study on compatibility of HPVC/SBR blend
LIAO Ming-yi¹, Shershev V A²
(1. Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia)
Abstract: A HPVC/SBR blended TPE was prepared by dynamic vulcanization. The effect of the single compatibilizer(NBR270, NBR P65, CPE and SEBS), the binary compatibilizers(SEBS/NBR and CPE/NBR) and the crosslink density on the compatibility of HPVC/SBR blend was investigated. The results showed that the mechanical properties were significantly improved by adding binary compati-

lizer; and the dynamic vulcanization played an important role in improving the mechanical properties of the blend.

Keywords: HPV C; SBR; dynamic vulcanization; compatibilizer

2000 年世界 SR 需求将增长 3.4%
中图分类号: TQ333 文献标识码: D
英国《欧洲橡胶杂志》2000 年 182 卷 4 期 18 页报道:

2000 年,世界 SR 消耗量将增长 3.4%,达到 840 万 t,而 1999 年增长幅度为 1.5%。未来 5 年,SR 消耗量的平均年增长率为 2.9%,到 2004 年将达到 940 万 t。

按地理区域来分,中国 SR 消耗量的增长幅度最大,未来 5 年的平均年增长率为 9.6%,2004 年将接近 108 万 t。西欧增长幅度适中,平均年增长率为 1.8%,2004 年将达到 194.8 万 t。亚洲和大洋洲平均年增长率预计为 3.2%,2004 年将达到 211 万 t。中欧平均年增长率预计为 4.4%,2004 年将达到 35.4 万 t。独联体最好的结果预计只能持平。拉美平均年增长率预计为 1.6%,到 2004 年将达到 63.1 万 t。北美平均年增长率为 2%,到 2004 年将达到 266.8 万 t。

对未来 5 年各类弹性体的平均年增长率预测如下:

•EPR 年均增长率为 4%,2004 年达到 102.2 万 t;

•NBR 年均增长率为 3%,2004 年达到 37.3 万 t;

•SBR 年均增长率为 3.3%,2004 年达到 380.3 万 t;

•BR 年均增长率为 2.9%,2004 年达到 225.7 万 t;

•热塑性弹性体(TPEs)年均增长率为 4.8%,2004 年将从 1999 年的 134.1 万 t 增至 169.9 万 t。

世界各地生胶消耗的具体情况如表 1~3 所示。

表 1 世界各种生胶消耗量 万 t				
品种	1998 年	1999 年	2000 年	2004 年
SBR	319.9	323.0	332.7	380.3
BR	189.8	195.3	206.0	255.7
EPR	81.8	84.2	87.9	102.2
CR	29.4	29.1	27.5	31.3
NBR	31.6	32.2	34.6	37.3
其它 SR	106.2	109.4	111.5	122.6
独联体 SR				
总计	40.0	38.0	38.0	38.0
SR 总计	798.6	811.2	838.2	937.4
NR	647.7	670.8	688.4	760.3
生胶总计	1446.4	1481.8	1526.6	1697.6
SR 比例/%	55.2	54.7	54.9	55.2
TPEs	127.9	134.1	141.2	169.9

注: 2004 年产量为预测值。

表 2 世界各地 SR *消耗量 万 t				
地区	1998 年	1999 年	2000 年	2004 年
北美	239.3	241.3	245.8	266.8
西欧	178.3	178.6	181.7	194.8
亚洲和大洋洲	172.6	180.3	187.1	211.0
拉美	57.1	58.2	59.0	63.1
中东和非洲	17.8	18.2	18.8	20.9
中欧	27.2	28.1	29.9	34.8
独联体	40.0	38.0	38.0	38.0
中国	66.3	68.3	77.9	108.0
总计	798.6	811.0	838.2	937.4

注: * 不包括 TPEs。2004 年产量为预测值。

表 3 世界各地 SR *消耗比例 %				
地区	1998 年	1999 年	2000 年	2004 年
北美	30.0	29.8	29.3	28.5
西欧	22.3	22.0	21.7	20.8
亚洲和大洋洲	21.6	22.2	22.3	22.5
拉美	7.2	7.2	7.0	6.7
中东和非洲	5.0	4.7	4.5	4.1
中欧	2.2	2.2	2.2	2.2
独联体	3.4	3.5	3.6	3.7
中国	8.3	8.4	9.3	11.5
总计	100	100	100	100

注: 同表 2。

(涂学忠摘译)