

动态硫化 CR/PVC 热塑性弹性体的性能

杜爱华, 吴明生, 张国年, 孟宪德, 纪奎江

(青岛化工学院 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以 CR 胶乳和 PVC 乳液共沉物为原料, 通过动态硫化法制成 CR/PVC 热塑性弹性体。研究了混炼温度和橡塑共混比对 CR/PVC 共混物力学性能的影响, 并通过电镜观察 CR/PVC 共混物的微观结构。结果表明, 在 (165 ± 10) °C 下制得的 CR/PVC 共混物的综合性能较好; 动态硫化 CR/PVC 共混物比静态硫化 CR/PVC 共混物具有更好的力学性能。

关键词: CR; PVC; 动态硫化; 热塑性弹性体

中图分类号: T Q334. 9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)01-0015-05

目前对热塑性弹性体(TPE)的研究多是利用现有的材料进行并用制备共混型 TPE, 共混型 TPE 经历了简单的机械共混, 部分动态硫化共混发展到全动态硫化共混。全动态硫化 TPE 使 TPE 在理论、工艺和性能上都有了新的突破。不少学者对 CR 和 PVC 的共混体系进行过研究^[1~4], 但有关 CR/PVC 共混型 TPE 的文献报道不多。本课题研究的 CR/PVC 共混型 TPE 是以乳液共沉 CR/PVC 弹性体为基础, 通过动态硫化法制成。

1 实验

1.1 主要原材料

CR 和 PVC, 青岛化工厂产品; 氧化镁、氧化锌、亚乙基硫脲(NA-22)、二硫化二苯并噻唑(促进剂 DM)、邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂 DBP)、硬脂酸镉和硬脂酸钡等均为工业品。

1.2 CR/PVC 共混型 TPE 的制备

将 CR/PVC 弹性体在 $\Phi 152.4$ mm 开炼机上混炼均匀, 依次加入硬脂酸镉、硬脂酸钡和促进剂 DM, 混炼均匀后, 在 140 °C 的开炼机上加入增塑剂 DBP, 混匀后下片停放 24 h, 在高温开炼机上塑化 2~3 min, 动态硫化下片, 然后模压。

2 结果与讨论

2.1 混炼温度对 CR/PVC 共混物力学性能的影响

制备动态硫化型 TPE 的关键在于剪切速率与硫化速度的匹配。硫化速度的快慢取决于辊温。辊温太低, 不能保证 PVC 的塑化及硫化胶的粒径与分散度, 影响 CR/PVC 共混物的相形态, 另外又必须保证 PVC 和 CR 有足够的稳定性, 不至于分解。根据以上要求, 本试验选择在 145~185 °C 的温度范围内来考察辊温对 CR/PVC 共混物各项力学性能的影响。

图 1 示出了共混比分别为 80/20, 70/30, 60/40 和 50/50 的 4 种 CR/PVC 共混物力学性能与辊温的关系。从图 1(a) 和(b) 可以看出, 当 CR/PVC 共混比为 80/20 和 70/30 时, 随着混炼温度的升高, 共混物的拉伸强度和扯断伸长率增大, 在 165 °C 时存在最大值, 当温度进一步升高, 拉伸强度和扯断伸长率逐渐下降; 共混物的硬度和撕裂强度随着混炼温度的升高而逐渐增大; 当 CR/PVC 共混比为 80/20 时, 共混物的扯断永久变形随混炼温度的升高而逐渐降低, 当 CR/PVC 共混比为 70/30 时, 共混物的扯断永久变形存在一最大值。当混炼温度为 145 °C 时, 由于 PVC 塑化不好, 且 CR 的硫化速度较慢, 硫化速率与剪切速率不能很好地匹配。当混炼温度为 185 °C 时, 硫化速度很快, 但在高温下聚合物的氧化降解是不可避免的, 势必降

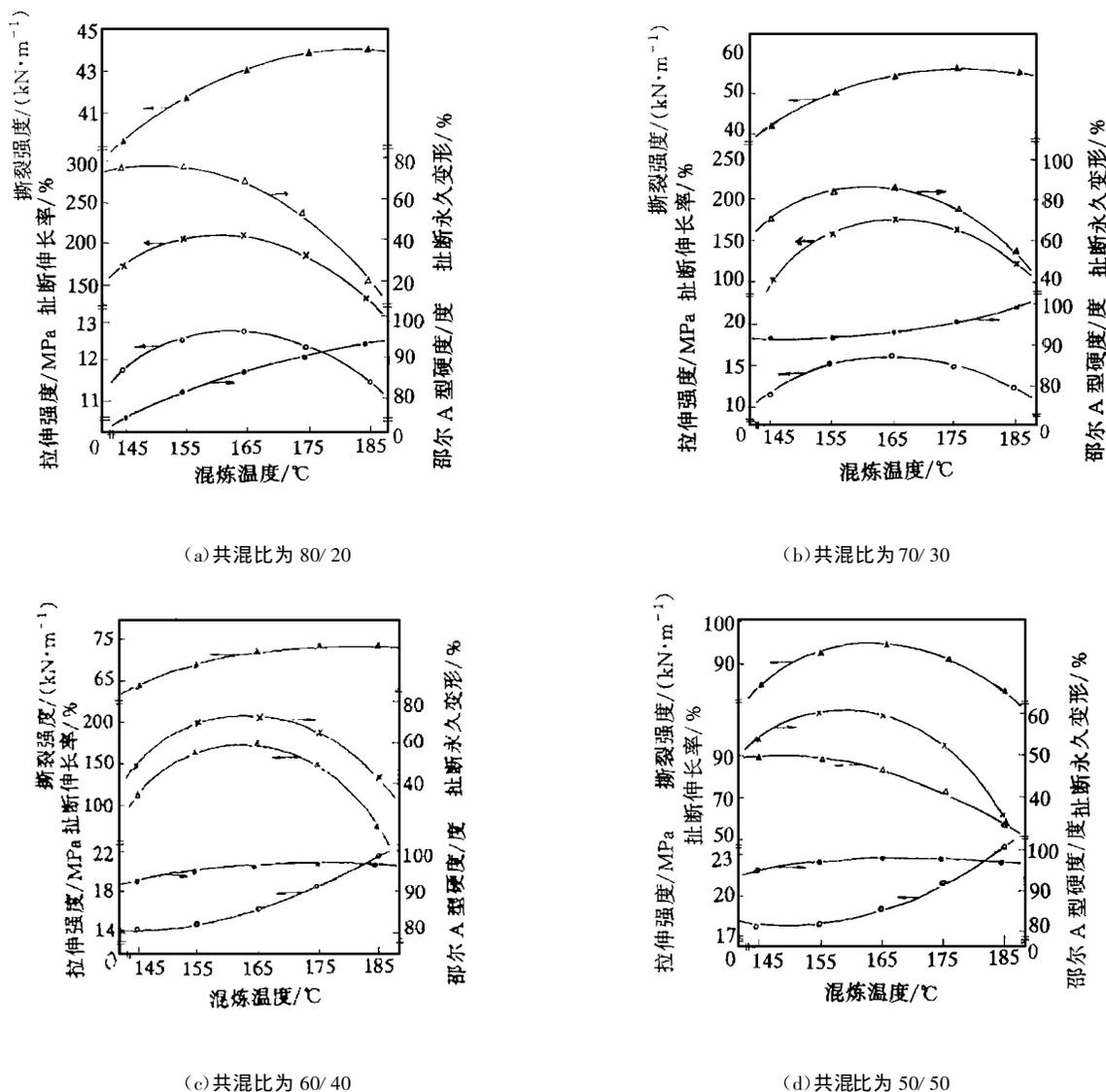


图1 混炼温度对CR/PVC共混物力学性能的影响

低其力学性能。可见,共混比为80/20和70/30的CR/PVC共混物的最佳混炼温度为155~165℃。

由图1(c)和(d)可以看出,随着混炼温度的升高,共混物的拉伸强度逐渐增大,且高于共混比为80/20和70/30的共混体系;共混物的扯断永久变形先增大后减小;硬度随混炼温度变化不大。当CR/PVC共混比为60/40时,随着混炼温度的升高,共混物的撕裂强度逐渐增大,扯断伸长率存在一最大值;当CR/PVC共混比为50/50时,随着混炼温度的升高,共混物的扯断伸长率逐渐下降,撕裂强度存在一最大值。这主要是由于PVC的用量大决定了共混

物的力学性能。在较高的温度下PVC更易塑化,CR硫化胶粒子能均匀地分散于PVC相中。由此可见,共混比为60/40和50/50的CR/PVC共混物在165~175℃之间混炼较好。

2.2 混炼温度对CR/PVC共混物形态结构的影响

乳液共沉CR/PVC共混物(共混比为70/30)在145、165和185℃下的形态结构分别见图2~4。

从图2~4可以看出,混炼温度对共混体系形态结构的影响很大。当温度较低时,如图2所示,由于此时CR没有完全交联,彼此间有一定的粘合力,因此以较大的尺寸不规则地分布

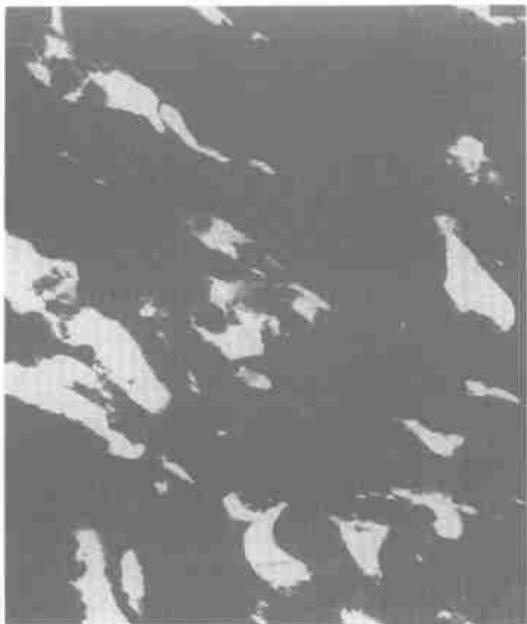


图2 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 70/30)在 145 °C 下的形态结构(放大 5 万倍)

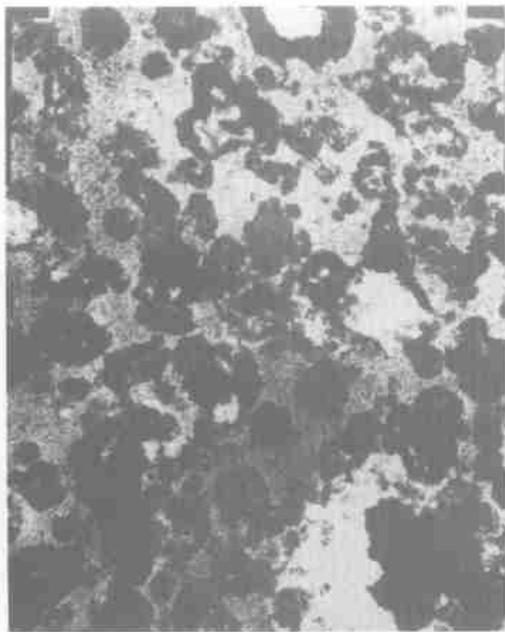


图3 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 70/30)在 165 °C 下的形态结构(放大 5 万倍)

在 PVC 中。随着温度的升高,在交联和剪切过程中,CR 的交联速度和被剪切的程度增大,硫化速度与剪切速率相匹配,CR 以较小的粒径分散在 PVC 相中,如图3和4所示,而且橡胶

粒子中也包含 PVC,二者形成胞状结构。

乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 50/50)在 145, 165 和 185 °C 下的形态结构分别见图 5~7。

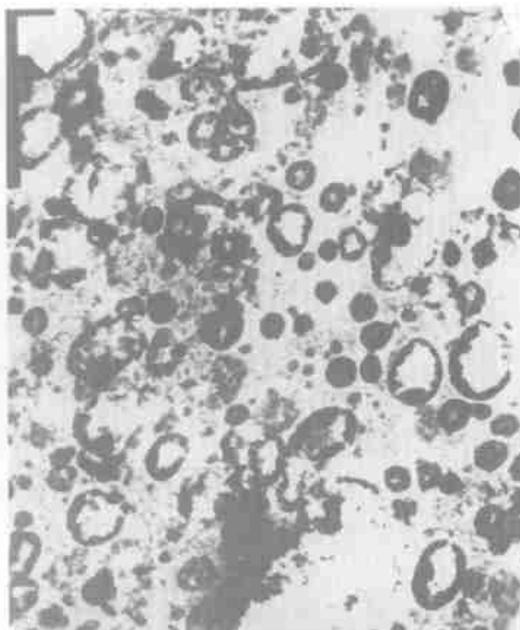


图4 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 70/30)在 185 °C 下的形态结构(放大 5 万倍)



图5 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 50/50)在 145 °C 下的形态结构(放大 5 万倍)

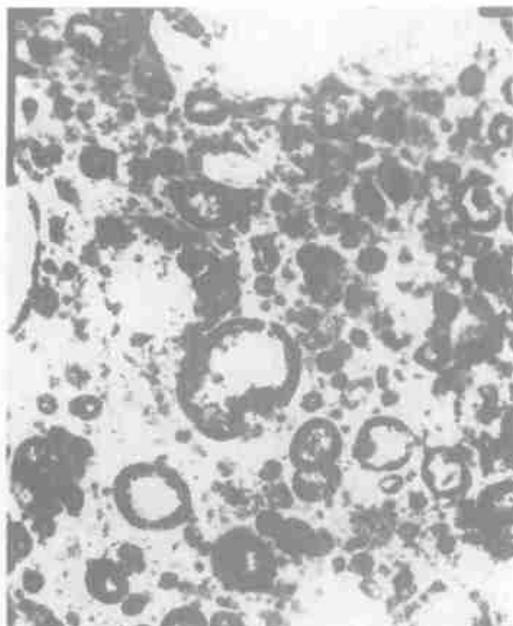


图6 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 50/50) 在 165 °C 下的形态结构(放大 5 万倍)



图7 乳液共沉 CR/PVC 共混物(共混比为 50/50) 在 185 °C 下的形态结构(放大 2 万倍)

比较图 2 和 5 发现,在低温下,随着 PVC 用量的增大,共混物的形态结构也发生变化。由图 5 可见,CR 和 PVC 形成互锁结构,但随着温度的升高,硫化与剪切同步进行,橡胶相在交联、剪切作用下以细小的粒子分散在 PVC 连续相中,同时橡胶相中包容着 PVC。

2.3 橡塑共混比对 CR/PVC 共混物力学性能的影响

2.3.1 静态硫化

静态硫化时橡塑共混比对 CR/PVC 共混物力学性能的影响见图 8。从图 8 可以看出,随着 PVC 用量的增大,共混物的拉伸强度、扯断永久变形和撕裂强度均增大,而扯断伸长率下降,其性能随共混比的变化规律与一般机械共混法制得的共混物变化规律一致。当 PVC 用量较小时,显示了橡胶的特性,即拉伸强度低,弹性比较好,因此扯断伸长率较高。随着 PVC 用量的增大,模量增大,显示了 PVC 的特性。

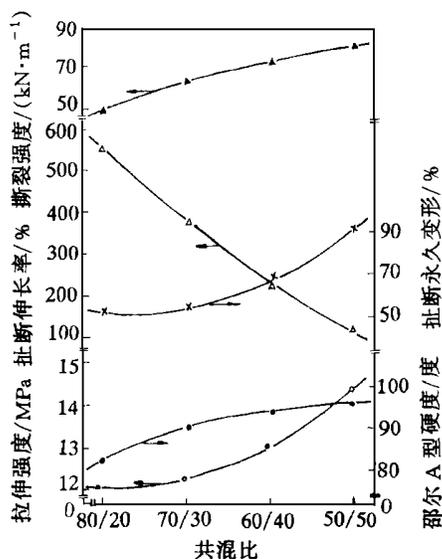


图8 静态硫化时共混比对 CR/PVC 共混物力学性能的影响

2.3.2 动态硫化

图 9 为不同配比的共混物在 165 °C 下动态硫化后其性能随共混比的变化规律。从图 9 可以看出,动态硫化后共混物的拉伸强度随 PVC 用量的增大而增大的程度明显优于静态硫化时的拉伸强度。扯断伸长率随着 PVC 用量的增大而减小,但变化幅度较小。比较图 8 和 9 可以看出,CR/PVC 共混物(共混比 80/20)动态硫化后其综合性能与静态硫化相比变化不大。在制备 TPE 时,热塑性树脂必须占有一定的比例(按两种例子体系的理论堆积值推算,树脂用

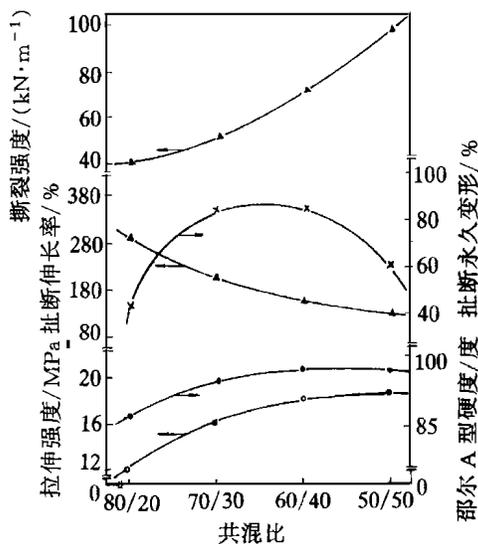


图 9 动态硫化时共混比对 CR/PVC 共混物物性的影响

量最少约为 30 份), 这样在加工方法得当的情况下, 共混物的加工性能不会因硫化而损失, 即使橡胶相完全硫化也是如此, 交联了的橡胶相颗粒在使共混物获得弹性的同时, 还能增大其模量与强度, 但材料仍能像树脂那样加工。共混比为 70/30, 60/40 和 50/50 的 CR/PVC 共混物体现了 TPE 的特性, 而共混比为 80/20 的

CR/PVC 共混物的性能较差。

3 结论

(1) 在 $(165 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下制得的 CR/PVC 共混物综合性能较好, 当 PVC 用量小于 30 份时, 动态硫化温度应低于 165°C ; 当 PVC 用量大于 40 份时, 动态硫化温度应高于 165°C 。

(2) 通过透射电镜分析, 在 165°C 时分散相尺寸较小, 且形成胞状结构。

(3) 动态硫化 CR/PVC 共混物比静态硫化 CR/PVC 共混物具有更好的力学性能。

参考文献:

- [1] 孟宪德, 侯耀永, 纪奎江, 等. CR/PVC 共混物的相容性与形态结构的研究[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(5): 322
- [2] 许承威, 袁幼菱, 辛淼晶. 聚合物(3)-聚合物(2)-溶剂(1)体系中聚合物相互作用的研究. I. 聚氯乙烯-氯丁橡胶的相容性[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(1): 34-38.
- [3] 井木稔, 箕浦有二, 後藤邦夫, 等. 各种ゴムとポリ塩化ビニルのブレンド[J]. 日本ゴム協会誌, 1965, 38(8): 649-665.
- [4] 陈建福. 氯丁橡胶和聚氯乙烯并用实验[J]. 橡胶工业, 1988, 35(2): 92-99.

收稿日期: 2000-07-16

Properties of dynamically cured CR/PVC thermoplastic elastomer

DU Ai-hua, WU Ming-sheng, ZHANG Guo-nian, MENG Xian-de, JI Kui-jiang

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The dynamically cured CR/PVC thermoplastic elastomer was prepared with CR latex/PVC emulsion codeposit. The influence of the mixing temperature and blending ratio on the mechanical properties of CR/PVC blend was investigated and the microstructure of CR/PVC blend was observed on TEM. The results showed that the CR/PVC blend mixed at $(165 \pm 10)^\circ\text{C}$ had better comprehensive properties; the dynamically cured CR/PVC blend had better mechanical properties when compared with the statically cured CR/PVC blend.

Keywords: CR; PVC; dynamic vulcanization; thermoplastic elastomer