

环氧化天然橡胶/PVC 共混物的热氧降解

张北龙, 刘惠伦

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 采用热重-差示热重分析和差热分析研究了环氧化天然橡胶(ENR)/PVC 共混物的热氧降解过程。结果表明, 炭黑补强的 ENR/PVC 共混物的热氧降解过程分为 3 个阶段, 第 1 阶段主要是 PVC 脱氯化氢, 而氯化氢引起 ENR 发生催化氧化反应而放热, 且该阶段明显受到 ENR/PVC 共混比的影响, 随着 PVC 用量的增大, 共混物的热氧稳定性下降。

关键词: 环氧化天然橡胶; PVC; 共混; 热氧降解

中图分类号: T Q332. 5; T Q331. 1⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)06-0330-04

环氧化天然橡胶(ENR)是 NR 经化学改性制得的一种极性橡胶, 既具有与 NR 类似的性能, 又弥补了 NR 的某些不足, 因而有着良好的应用前景。

ENR 的应用研究在多方面取得了进展, 其中包括 ENR/PVC 共混物的应用研究^[1, 2]。ENR/PVC 共混物具有许多独特的性能, 拓展了 ENR 的应用领域。PVC 的热稳定性差, 在高温下会脱氯化氢而降解^[3]。虽然可在 ENR/PVC 共混过程中加入 PVC 的热稳定剂, 但防护作用有限。本工作应用热重-差示热重分析(TG-DTG)和差热分析(DTA)对 ENR/PVC 共混物硫化胶的热氧降解行为进行初步研究。

1 实验

1.1 原材料

ENR-50, 自制; PVC, 牌号 S-1000, 中国石化齐鲁石化公司产品; 促进剂 NS, 美国孟山都公司产品; 其余为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

ENR+PVC 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 5; 高耐磨炭黑 30; 高芳烃油 10; 防焦剂 CTP 0.5; 硫黄 1; 促进剂 NS 2; 防老剂 D 1。

1.3 试样的制备

共混前对 ENR 和 PVC 分别进行预处理, 即 ENR 进行塑炼并加入碱性物质, PVC 加入热稳定剂和增塑剂塑化。在 $\Phi 160$ mm 高温开炼机上进行 ENR 和 PVC 的共混(辊筒温度约为 170 $^{\circ}\text{C}$), 按常规的配合工艺加入所需的配合剂。用 50 t 平板硫化机硫化试样, 硫化条件为 143 $^{\circ}\text{C} \times 15$ min。

1.4 性能测试

热氧降解试验采用 TG-DTA320 型热分析仪(日本精工公司产品), TG-DTG 和 DTA 分析测试同时进行, 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流速为 0.05 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ENR/PVC 共混物的热氧降解

ENR/PVC 共混物(共混比为 70/30)的热氧降解曲线见图 1 和 2。由图 1 和 2 可见, DTG 曲线显示有 3 个峰, 表明 ENR/PVC 共混物的热氧降解分 3 个阶段。第 1 阶段从 78.5 $^{\circ}\text{C}$ 到 306.8 $^{\circ}\text{C}$, 这一阶段以 PVC 脱氯化氢为主, 还有软化剂、防老剂、促进剂等配合剂的挥发及反应失耗等。其中从 257.0 $^{\circ}\text{C}$ 到 271.0 $^{\circ}\text{C}$ 为强烈脱氯化氢阶段, DTG 曲线峰顶对应的温度为 264.6 $^{\circ}\text{C}$, 此时降解速率(即质量损失速率)为 40.5 $\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。第 2 阶段从 306.8 $^{\circ}\text{C}$ 到 481.5 $^{\circ}\text{C}$, 为 ENR 分子主链和 PVC 脱氯化氢

作者简介: 张北龙(1961-)男, 广东吴川人, 华南热带农产品加工设计研究所工程师, 学士, 主要从事天然橡胶工艺性能及标准化等方面的研究。

后聚烯烃类的氧化分解阶段。第 3 阶段从 481.5 ℃到 598.8 ℃,主要是炭黑的氧化反应阶段。DTA 曲线显示 ENR/PVC 共混物热氧降解的起始放热温度为 185.0 ℃,其降解过程有 2 个放热峰,分别位于强烈脱氯化氢阶段(268.5 ℃)和炭黑氧化反应阶段(555.7 ℃)。

由于 PVC 分子中存在双键、支化点、残存的引发剂端基和含氧结构等许多缺陷,受到热或光的活化很容易形成自由基,在自由基的引发下, PVC 发生脱氯化氢反应,主链产生共轭双键多烯序列。图 3 和 4 示出了 PVC 热氧降解曲线。由图 3 和 4 可见, PVC 脱氯化氢是一吸热反应,此时的 DTG 曲线和 DTA 曲线的峰顶温度均为 283.0 ℃。图 5 和 6 示出了炭黑补强 ENR 硫化胶的热氧降解曲线。由图 5 和 6 可见, ENR 硫化胶在 415 ℃之前的降解过程表现为变化较和缓的放热反应。ENR 和 PVC 共混后,在热氧降解过程中, PVC 发生脱氯化氢反应,而氯化氢引起 ENR 发生催化氧化反

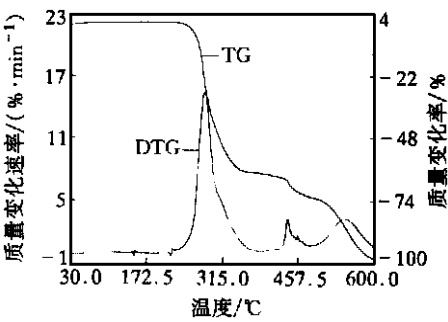


图 3 PVC 的 TG-DTG 曲线

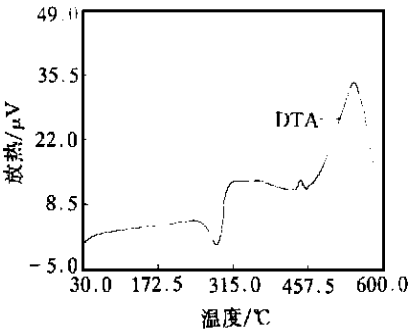


图 4 PVC 的 DTA 曲线

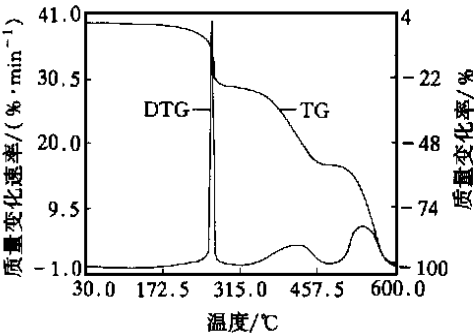


图 1 ENR/ PVC 共混物的 TG-DTG 曲线

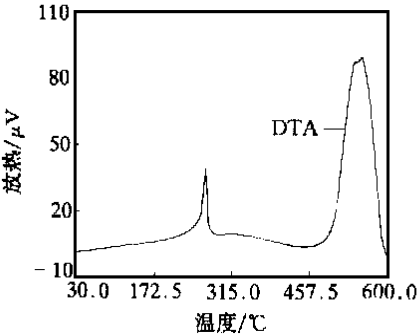


图 2 ENR/ PVC 共混物的 DTA 曲线

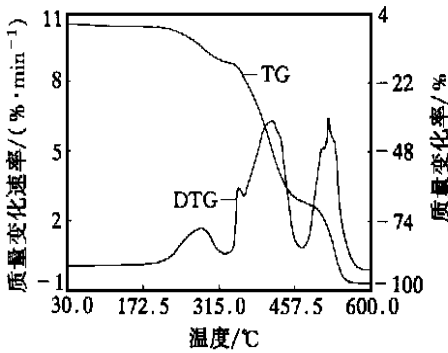


图 5 ENR 炭黑硫化胶的 TG-DTG 曲线

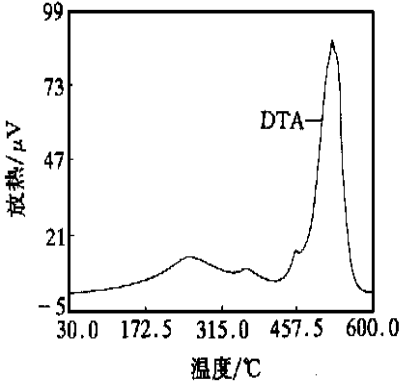


图 6 ENR 炭黑硫化胶的 DTA 曲线

应, 这是一个放热反应, 即图 2 中 DTA 曲线在 254. 4~274. 2 °C 处出现一个较强的放热峰。

2.2 ENR 和 PVC 共混比对其共混物硫化胶热氧稳定性的影响

图 7 和 8 示出了不同共混比的 ENR/PVC 共混物硫化胶的热氧降解曲线, 从曲线上读取的数据见表 1。由图 7、8 和表 1 可见, 随着

PVC 的用量增大, 氯化氢使 ENR/PVC 共混物硫化胶的催化氧化降解更为强烈, 热氧稳定性下降, DTG 峰和 DTA 峰的温度向低温方向偏移, 最大质量损失速率和放热水平提高, 且该阶段 ENR/PVC 共混物硫化胶的质量损失加大。上述结果表明, ENR/PVC 共混物中 PVC 用量越大, 越容易引起脱氯化氢, 且氯化氢浓度

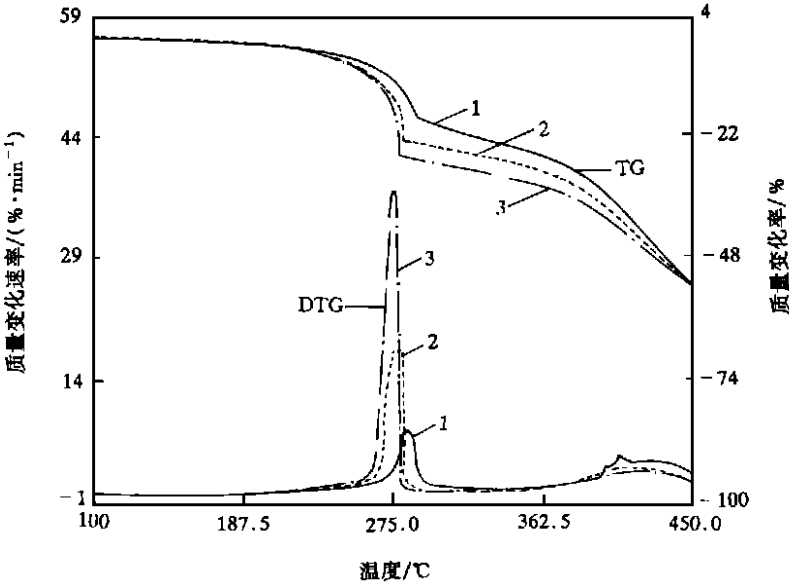


图 7 ENR/PVC 共混物硫化胶的 TG-DTG 曲线
共混比: 1—90/10; 2—80/20; 3—60/40

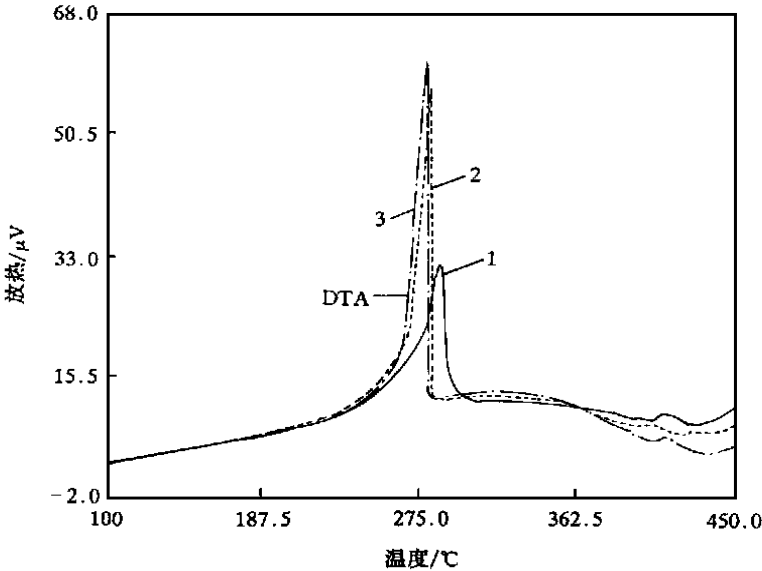


图 8 ENR/PVC 共混物硫化胶的 DTA 曲线
注同图 7

表 1 ENR/ PVC 共混物硫化胶强烈脱氯化氢阶段的数据

项 目	ENR/ PVC 共混比		
	91/ 10	80/ 20	60/ 40
强烈脱氯化氢阶段			
温度/ °C	270. 8~ 289. 7	266. 6~ 283. 4	265. 3~ 281. 3
质量损失率/ %	8. 7	13. 2	16. 2
DTG 峰顶温度/ °C	283. 3	279. 9	278. 1
起始放热温度/ °C	270. 8	266. 6	265. 3
DTA 峰顶温度/ °C	285. 9	282. 0	279. 2
最大质量损失速率/ (% · min ⁻¹)	8. 0	18. 1	37. 9

越高, 氯化氢催化 ENR 发生氧化降解的作用越强烈, 即 ENR/PVC 共混物的热氧稳定性越差。

3 结论

(1)炭黑补强 ENR/PVC 共混物的热氧降

解过程分为 3 个阶段。第 1 阶段主要是 PVC 脱氯化氢, 而氯化氢引起 ENR 发生催化氧化反应而放热。

(2)随着 PVC 用量增大, ENR/PVC 共混物的热氧稳定性下降, 热氧降解中脱氯化氢作用加强, 对应的 DTG 峰和 DTA 峰向低温方向偏移, 最大质量损失速率和放热水平提高。

参考文献:

[1] Metherell C. Expanded rubber using ENR and blends with PVC[J]. Rubber Developments 1992, 45(4): 85.
[2] 张殿荣, 刘 刚, 杨清芝, 等. PVC/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的制备[J]. 橡胶工业, 1996, 43(4): 358.
[3] 明斯格尔 K C. 聚氯乙烯的降解与稳定[M]. 马文杰, 黄子铮译. 北京: 轻工业出版社, 1985. 26.

收稿日期: 2000-12-27

Thermo-oxidative degradation of ENR/PVC blend

ZHANG Bei-long, LIU Hui-lun

(South China Design and Research Institute of Tropic Agricultural Product Processing, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The thermo-oxidative degradation of ENR/PVC blend was investigated by TG-DTG and DTA. The results showed that the degradation process of ENR/ PVC blend filled with carbon black consisted of three steps; the exothermic HCl-catalysed oxidative reaction of ENR was resulted from giving-off of HCl during the first step; and the first step of degradation process was affected by the blending ratio of ENR/PVC, the thermo-oxidative aging property decreased as the proportion of PVC increased.

Keywords: ENR; PVC; blend; thermo-oxidative degradation

汽车密封件用新型氟橡胶

中图分类号: TQ333. 93 文献标识码: D

由于强调全面节能、环保和延长保用里程, 对汽车配件要求的快速变化极大地促进了对高性能材料的需求。近年来一个变化较大的领域是汽车传动系统密封件, 如曲轴、气门嘴杆、液压转向和传动装置等所用的密封件。30 多年来, 氟橡胶一直用于这些用途并可满足其要求,

但由于为改进汽车性能而采用了新一代流体和更高的工作温度, 普通氟橡胶材料已成了新的制约因素。DyneonTM耐碱弹性体(BRE)是能满足上述要求的材料, 目前用作齿轮润滑剂、传动和液压转向液、发动机油和防锈发动机冷却剂, 其性能大大超过常用的氟橡胶, 同时保持了普通氟橡胶的密封能力和加工性能。

(涂学忠译自“IRC2000 论文集”摘要 B-6)