

动态硫化 NBR/HPVC 热塑性弹性体的性能研究

严海标¹, 柯清泉², 石文鹏¹, 邴华兴¹

(1. 湖北工学院 化工系, 湖北 武汉 430068; 2. 烽火通信科技股份有限公司 光纤部, 湖北 武汉 430074)

摘要: 研究了动态硫化 NBR/高聚合度聚氯乙烯(HPVC)热塑性弹性体的硫化特性、物理性能及加工性能。试验结果表明, PVC 聚合度越大, NBR/HPVC 共混比越大, 动态硫化 NBR/HPVC 的加工性能越差; 当橡塑共混比为 70/30, 动态硫化温度在 150~155 °C 时, 采用硫化剂 TM TD 硫化体系制备的动态硫化 NBR/HPVC 的综合物理性能优良, 热塑性较好, 可重复加工。

关键词: NBR; 高聚合度聚氯乙烯; 热塑性弹性体; 动态硫化

中图分类号: TQ333.7; TQ334 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)12-0720-04

与普通 PVC 相比, 高聚合度聚氯乙烯(HPVC)具有更好的物理性能, 较小的压缩永久变形和热变形, 优异的弹性、消光性、耐油性及耐磨性, 更强的增塑剂吸收能力^[1]。HPVC 基热塑性弹性体虽已实现了工业化生产, 但其在弹性、扯断永久变形、高温耐油、耐老化、耐臭氧、耐化学药品性等方面还存在不足。采用动态硫化法制备的 NBR/HPVC 热塑性弹性体有望解决这些问题。本工作研究了动态硫化 NBR/HPVC 热塑性弹性体的硫化特性、物理性能及加工性能。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号为 NBR-18, NBR-26 和 NBR-40 (丙烯腈质量分数分别为 0.17~0.20, 0.27~0.30 和 0.36~0.40), 工业级, 兰州化学工业公司产品。粉末丁腈橡胶(PNBR), 工业级, 兰州化学工业公司合成橡胶厂研究所产品。HPVC, 牌号为 HPVC-2500 和 HPVC-1700 (聚合度分别为 2500 和 1700); PVC, 牌号为 PVC-1300 和 PVC-1000 (聚合度分别为 1300 和 1000), 工业级, 葛化集团树脂厂产品。不溶性硫黄, 工业级, 杭州中策橡胶股份有限公司提供。有机多硫化物, 工业

级, 浙江乐清超微细化工有限公司产品。酚醛树脂及其它助剂均为市售品。

1.2 基本配方和硫化条件

NBR+HPVC 100; 硫化剂 0.5; 促进剂 1.05; 助促进剂 0.7; 稳定剂 3.2; 增塑剂 15。
硫化条件为(155~160) °C × (3~5) min。

1.3 热塑性弹性体的制备

在密炼机或开炼机上先将 HPVC、增塑剂和稳定剂在 150~170 °C 下熔融混炼, 待 HPVC 塑化后加入 NBR 共混, 再加入硫化剂混炼 2 min, 最后加入促进剂, 动态硫化到适当程度时, 即排料、压片、制样。

1.4 性能测试

硫化特性采用德国哈克公司生产的 HAAKE RHECOD 90 型转矩硫化仪 (转速为 70 r·min⁻¹) 测定; 拉伸性能采用 XL-100A 型电子拉力试验机 (拉伸速度为 500 mm·min⁻¹), 按 GB/T 528-92 进行测定; 邵尔 A 型硬度采用德国 HEINRICH BAREISS TRÜFGER ATDAU 公司生产的 HHP-2001 型邵尔 A 型硬度计, 按 GB/T 531-92 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

PVC 聚合度和 NBR/HPVC 共混比对动态硫化 NBR/HPVC 硫化特性的影响分别见图 1 和 2。由图 1 可以看出, 随着 PVC 聚合度的增大,

作者简介: 严海标(1964)男, 湖北鄂州人, 湖北工学院副教授, 硕士, 主要从事 PVC 基热塑性弹性体和聚烯烃无机纳米材料增强、增韧的研究工作。

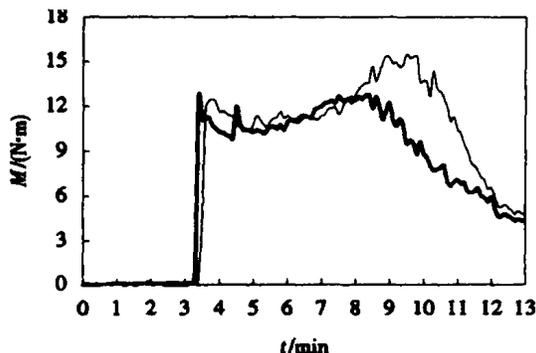


图 1 PVC 聚合度对动态硫化 NBR/HPVC 硫化特性的影响

粗线代表 PVC-1300; 细线代表 HPVC-2500

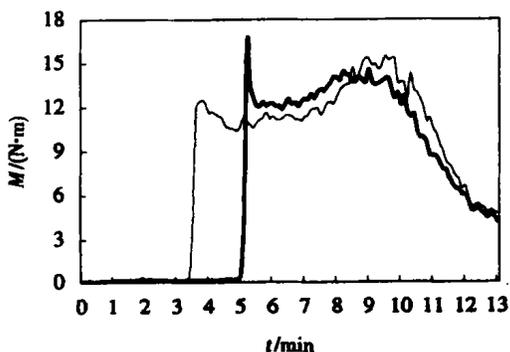


图 2 橡塑共混比对动态硫化 NBR/HPVC 硫化特性的影响

粗线代表 NBR/HPVC 共混比为 60/40; 细线代表 NBR/HPVC 共混比为 70/30

达到最大转矩所需的时间延长, 最大转矩约增大 25%, 而从最大转矩到平衡转矩的时间又明显缩短, 曲线斜率增大。

由图 2 可以看出, 随着 NBR/HPVC 共混比的增大, 达到最大转矩所需的时间延长, 而从最大转矩到平衡转矩的时间相近。

由图 1 和 2 可知, PVC 的聚合度越大, 共混物的加工性能越差; NBR/HPVC 共混比越小, 共混物的加工性能越好。从最大转矩到平衡转矩的转变时间主要取决于 PVC 的聚合度, 聚合度越大, 粘度越大, 对橡胶相颗粒的剪切作用越大, 橡胶相的粒径越小。

2.2 物理性能

2.2.1 基体材料的影响

采用硫化剂 TMTD 硫化体系, 研究了不同品种 NBR 和 PVC 对动态硫化 NBR/HPVC (共混比为 70/30) 物理性能的影响, 结果分别见表 1

和 2。

表 1 不同品种 NBR 对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	NBR-18	NBR-26	NBR-40
邵尔 A 型硬度/度	55	58	59
拉伸强度/MPa	9.39	12.06	14.02
100%定伸应力/MPa	2.01	2.41	2.51
扯断伸长率/%	480	580	650
扯断永久变形/%	24	14	9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30.6	35.3	45.8

表 2 不同品种 PVC 对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	PVC-1000	PVC-1300	HPVC-1700	HPVC-2500
邵尔 A 型硬度/度	57	57	57	59
拉伸强度/MPa	12.42	13.08	13.30	14.02
100%定伸应力/MPa	1.81	2.24	2.21	2.51
扯断伸长率/%	675	675	650	650
扯断永久变形/%	14	12	11	9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37.2	38.8	40.9	45.8

由表 1 可见, 随着 NBR 中丙烯腈质量分数的增大, 动态硫化 NBR/HPVC 的物理性能提高。这是因为随着丙烯腈质量分数的增大, NBR 的极性增大, PVC 与 NBR 分子之间的相互作用力增大, 相容性增大。

由表 2 可见, 随着 PVC 聚合度的增大, 动态硫化 NBR/HPVC 的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、100%定伸应力及撕裂强度增大; 扯断伸长率和扯断永久变形减小。这是因为随着 PVC 聚合度的增大, 链结构规整性和结晶度增大, 无规分子链间的缠结点增多, 使其具有类似交联的结构, 同时 PVC 的熔融粘度也增大, 使橡胶分散相粒径减小, 共混物的物理性能提高。

2.2.2 动态硫化的影响

动态硫化对 NBR/HPVC (共混比为 70/30) 物理性能的影响见表 3。由表 3 可见, 动态硫化共混物(III)的物理性能比未硫化共混物(I)和仅橡胶硫化共混物(II)明显提高。这是因为动态硫化过程能得到尺寸更小、分散更均匀的硫化橡胶颗粒, 同时动态硫化能使共混物中部分 NBR 与 HPVC 达到共硫化状态^[4]。

表3 动态硫化对 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	I	II	III
邵尔 A 型硬度/度	59	61	59
拉伸强度/MPa	7.74	8.02	14.02
100%定伸应力/MPa	1.54	2.11	2.51
扯断伸长率/%	1 100	470	650
扯断永久变形/%	87.5	15.0	9.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27.0	32.5	45.8

注: I—NBR-40/HPVC-2500 共混, 未硫化; II—PNBR/HPVC-2500 共混, 仅橡胶硫化; III—NBR-40/HPVC-2500 共混, 动态硫化。采用硫化剂 TMTD 硫化体系。

2.2.3 橡塑共混比的影响

采用硫化剂 TMTD 硫化体系, 研究了橡塑共混比对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响, 结果见图 3 和 4。

从图 3 和 4 可以看出, 随着 HPVC 用量的增大, 动态硫化 NBR/HPVC 的拉伸强度、100%定伸应力和扯断永久变形增大, 扯断伸长率减小。

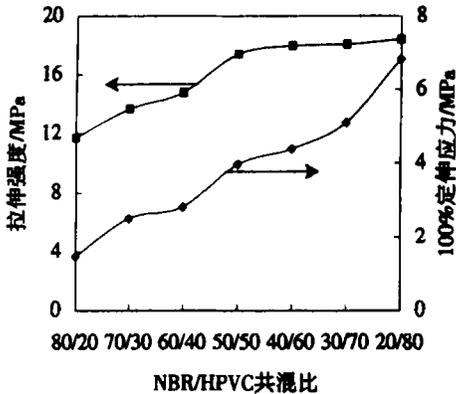


图3 橡塑共混比对动态硫化 NBR/HPVC 拉伸强度和 100%定伸应力的影响

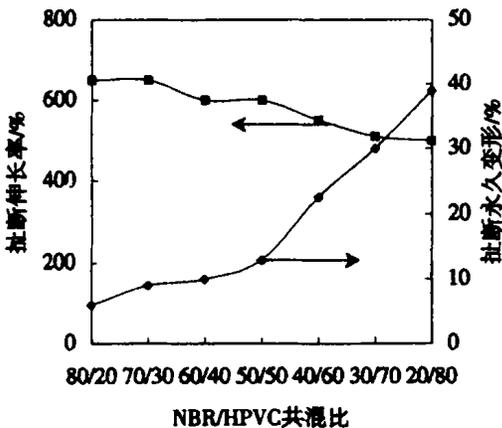


图4 橡塑共混比对动态硫化 NBR/HPVC 扯断伸长率和扯断永久变形的影响

这是因为 NBR/HPVC 共混物的连续相 HPVC 分子间的相互作用力大, 抵抗外力破坏的能力比橡胶强, 在共混物中起到约束形变的作用, 但 HPVC 在外力作用下大分子链间发生滑移, 形成不可逆变形。动态硫化 NBR/HPVC 的物理性能在其共混比为 50/50 的两侧有明显的差异。

当动态硫化 NBR/HPVC 共混比小于 50/50 时, 塑料相占主导地位, 交联的橡胶粒子孤立地分散于 HPVC 树脂的基体中, 共混物明显地显示出塑料的特性, 共混物的拉伸强度、100%定伸应力及扯断永久变形较高; 当动态硫化 NBR/HPVC 共混比大于 50/50 时, 橡胶相占主导地位, 在剪切作用下交联的橡胶被破碎成微小粒子而分散于 HPVC 的连续相中, 并相互接近, 共混物显示出橡胶相的特性, 扯断永久变形与交联橡胶相近。从图 3 和 4 可以看出, 当动态硫化 NBR/HPVC 共混比为 70/30 时, 其综合物理性能较好。

2.2.4 动态硫化温度的影响

随着动态硫化温度的改变, HPVC 的凝胶化、NBR 的硫化速度及橡胶粒径均发生变化, 对动态硫化 NBR/HPVC (共混比为 70/30) 的物理性能产生较大影响, 结果见表 4。

表4 动态硫化温度对 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	动态硫化温度/℃			
	145	150	155	160
邵尔 A 型硬度/度	58	59	60	65
拉伸强度/MPa	11.78	14.02	14.12	13.38
100%定伸应力/MPa	2.13	2.51	2.73	2.64
扯断伸长率/%	650	650	600	550
扯断永久变形/%	14	9	7	7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37.5	45.8	47.3	44.7

注: 采用硫化剂 TMTD 硫化体系。

从表 4 可见, 当动态硫化温度从 145℃升高到 160℃时, 动态硫化 NBR/HPVC 的扯断伸长率和扯断永久变形减小, 邵尔 A 型硬度增大, 拉伸强度、100%定伸应力及撕裂强度先增大后减小。当动态硫化温度为 145℃时, 由于温度低, 橡胶相的交联速度缓慢, 在规定时间内没有达到充分交联, 使共混物的拉伸强度较小, 扯断伸长率较大。当温度升高到 150~155℃时, 橡胶的硫化速度提高, 交联密度增大, 共混物的拉伸强度增大,

扯断伸长率和扯断永久变形减小。继续升高动态硫化温度到 160 °C, 交联密度变化不大, 但 HPVC 过塑化, 二者协同作用的结果使 160 °C 下制得的共混物物理性能变差。由此可以得出, 制备动态硫化 NBR/HPVC 热塑性弹性体时, 动态硫化温度以 150~155 °C 为宜。

2.2.5 硫化体系的影响

不同硫化剂对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响不同, 本工作研究了 TMTD、硫黄、TCY 和酚醛树脂 4 种硫化剂硫化的 NBR/HPVC (共混比为 70/30) 的物理性能, 结果见表 5。

表 5 不同硫化剂对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	TMTD	硫黄	TCY	酚醛树脂
邵尔 A 型硬度/度	59	64	58	74
拉伸强度/MPa	14.02	16.15	13.76	12.83
100%定伸应力/MPa	2.51	2.46	2.10	4.55
扯断伸长率/%	650	600	700	350
扯断永久变形/%	9	7	14	3
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45.8	52.7	40.5	38.7

由表 5 可见, 硫黄硫化的 NBR/HPVC 的拉伸强度和撕裂强度最大; 酚醛树脂硫化的共混物的拉伸强度、扯断永久变形、扯断伸长率及撕裂强度最小, 邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力最大。

硫黄使动态硫化 NBR/HPVC 含有大量的多硫键和少量的低硫键, 共混物的拉伸强度、撕裂强度、邵尔 A 型硬度和扯断伸长率都较高, 扯断永久变形较小, 但因多硫键易还原, 导致共混物的耐热性和耐老化性能较差。硫化剂 TMTD 硫化的 NBR/HPVC 含绝大多数低硫键, 共混物的拉伸强度和撕裂强度都比硫黄硫化的共混物低, 扯断伸长率较高而扯断永久变形相近。酚醛树脂硫化的 NBR/HPVC 的交联键为碳-碳键, 松弛慢, 刚性相对大, 因此邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力相对较大, 拉伸强度、撕裂强度及扯断伸长率相对较小^[3]。硫化剂 TCY 硫化的 NBR/HPVC 则因交联密度不高, 邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力相对较低, 扯断伸长率和扯断永久变形较大。综合考虑, 采用硫化剂 TMTD 硫化体系制备动态硫化 NBR/HPVC 热塑性弹性体的综合物理性能优良。

2.3 加工性能

将动态硫化 NBR/HPVC (共混比为 70/30) 在原加工温度下重新塑化, 然后再成型以及将动态硫化共混物进行多次反复模压成型, 并测定其物理性能, 结果见表 6。

表 6 返炼次数对动态硫化 NBR/HPVC 物理性能的影响

项 目	0 次	1 次	2 次	3 次
邵尔 A 型硬度/度	59	59	60	60
拉伸强度/MPa	14.02	14.18	14.50	14.01
100%定伸应力/MPa	2.51	2.44	2.50	2.47
扯断伸长率/%	650	650	630	620

注: 同表 4。

由表 6 可见, 经多次返炼后, 动态硫化 NBR/HPVC 的物理性能基本保持不变, 说明所制备的动态硫化 NBR/HPVC 具有良好的热塑性, 能进行重复加工。

3 结论

(1) NBR/PVC 共混物从最大转矩到平衡转矩的转变时间主要取决于 PVC 的聚合度, 聚合度越大, 动态硫化 NBR/HPVC 的加工性能越差。

(2) 选择聚合度为 1 700~2 500 的 HPVC 和 NBR-40, 可以制得物理性能较好的热塑性弹性体 NBR/HPVC (共混比为 70/30)。

(3) 采用硫黄硫化体系制备的 NBR/HPVC 的拉伸强度和撕裂强度最大, 硫化剂 TMTD 硫化的 NBR/HPVC 的综合物理性能最好, 动态硫化温度以 150~155 °C 为宜。

(4) 经多次返炼后, 动态硫化 NBR/HPVC 的物理性能基本保持不变, 共混物的热塑性较好, 可重复加工使用。

参考文献:

- [1] 赵永芸, 张殿荣, 吴刚, 等. 高聚合度聚氯乙烯/粉末丁腈橡胶共混型热塑性弹性体[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(1): 35-37.
- [2] Jan Otaveo, Yoshoyuki Oishi, Hiaetoshi Hirahara, et al. Crosslinking of PVC and NBR blends[J]. Polymer International, 1993, 32(3): 303-308.
- [3] 缪桂韶. 橡胶配方设计[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000. 33-37.