

聚氯乙烯/丁腈胶粉共混型热塑性弹性体

张 军 董冠华

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要 将聚氯乙烯与废丁腈胶粉经高温机械共混, 制备了动态交联的共混型热塑性弹性体。讨论了共混比、硫化体系及其用量、废胶粉品种(丁腈胶粉、轮胎胶粉)等因素对热塑性弹性体性能的影响, 同时将聚氯乙烯/丁腈胶粉与聚氯乙烯/轮胎胶粉制备的共混型热塑性弹性体的性能进行了比较。结果表明, 以聚氯乙烯 100 份(质量份, 下同), 邻苯二甲酸二辛酯 50 份, 丁腈胶粉 80 份, 丁腈橡胶 20 份, 过氧化二异丙苯 0.5 份, 氧化锌 5 份及适量其他助剂可制得综合性能较好的共混型热塑性弹性体。扫描电镜结果显示该共混型热塑性弹性体具有较好的相容性。

关键词 聚氯乙烯; 丁腈胶粉; 共混; 热塑性弹性体; 硫化体系; 相容性

中图分类号: TQ 334.9 文献标识码: B 文章编号: 1000-1255(2002)04-0231-04

20 世纪 70 年代前后, 橡胶冷冻粉碎工艺的出现使废橡胶的粉末化利用进入了一个崭新阶段^[1]。近年来, 已有较多文献报道了采用废橡胶粉作为橡胶制品填充剂和改性剂应用^[2,3]。聚氯乙烯(PVC)与丁腈橡胶(NBR)的共混改性也有文献报道^[4-8], 采用 PVC 与再生丁腈橡胶还可制备共混型热塑性弹性体(TPE)^{9,10}。本工作采用经粉碎制得的丁腈胶粉与 PVC 共混由动态硫化工艺制备共混型热塑性弹性体, 探索了一条新的利用废旧 NBR 的途径。

对嵌段共聚的 TPE 而言(如 SBS), 橡胶相在化学上是不交联的, 但树脂相以嵌段聚合物的硬段形式出现, 当硬段从熔融状态开始冷却时, 通过硬段大分子间的范德华力或氢键、离子键等内聚力, 发生缔合作用, 形成密集的聚集相, 它既起补强填充剂颗粒作用, 也起交联作用(物理交联), 使其具有一定强度和刚性。橡塑共混型热塑性弹性体结构中, 橡胶被硫化成交联的颗粒, 分散在树脂中。这与传统嵌段共聚的热塑性弹性体形态相反, 是以塑料为连续相, 交联橡胶为分散相。这种交联了的橡胶相区除了使共混物获得弹性外, 还增加了模量与强度, 而热塑性树脂(大多采用结晶性或极性树脂与橡胶共混)由于晶核或极性基团的存在提高了材料的刚性与强度。因为材料在拉伸过程中微晶取向可以消耗掉破坏能量, 从而在取向方向强度得以提高, 另外由于热塑性树脂在熔融温度下会产生塑性流动, 从而为这种共混物

提供了加工能力。如果熔融态热塑性树脂占有一定比例的话, 共混物的加工性能不会因硫化而损失, 甚至当其中橡胶相完全被硫化时也是如此, 所得产物是弹性的, 却仍能象热塑性树脂那样加工。因此采用废旧硫化丁腈橡胶经粉碎得到的丁腈胶粉与 PVC 共混制备共混型热塑性弹性体如同静态硫化法制备热塑性弹性体的原理, 这里的废旧丁腈胶粉不仅变废为宝, 而且可以省去静态硫化法中传统的橡胶硫化工艺。

1 试验部分

1.1 原材料

PVC: 伊朗国家石化公司生产; 丁腈胶粉: 60 目, 无锡三联橡胶开发有限公司生产; 轮胎胶粉: 60 目, 南京飞利宁深冷有限公司生产; DOP: 工业品, 金陵石化公司化工二厂生产; NBR: CKH-26 A CM, 俄罗斯进口产品; 复合稳定剂: 南京协和化工公司生产; 其余助剂均为橡胶工业常用品。

1.2 仪器与设备

XK-160 型炼胶机和 SK-160 B 型双辊筒炼塑机, 上海橡胶机械厂生产; XQ-250 型橡胶强

收稿日期 2001-05-29; 修订日期 2002-01-18。

作者简介: 张军, 男, 1964 年生, 在职博士生, 副教授。研究方向为聚合物材料改性及功能高分子, 已出版专著 1 部, 参编 1 部, 发表论文 60 余篇。

力试验机,上海非金属材料试验机厂生产;25 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂生产;邵尔 A 型硬度计,上海六菱仪器厂生产;401 A 型老化箱,上海实验仪器厂生产; DGF 30/7-1A 型电热鼓风干燥箱,南京实验仪器厂生产;橡胶冲击弹性实验仪,天津材料试验机厂生产;TGS-2 型热分析仪,美国 PE 公司生产;SX-40 型扫描电镜,日本明石公司生产。

1.3 试样制备

1.3.1 配方

PVC 100 (质量份,下同),复合稳定剂 4, DOP 50,丁腈胶粉 80, NBR 20,氧化锌 5, DCP 0.5,防老剂 D 1.0,硬脂酸 1.5。

1.3.2 PVC/丁腈胶粉共混物

将 PVC、DOP、复合稳定剂准确称量后于 110 °C × 15 min 条件下预塑化,丁腈胶粉、NBR 塑炼后分别称重待用。炼塑机辊温控制在 160 ~ 170 °C,投入预塑化的 PVC 粉,待其呈透明状包辊后,加入丁腈胶粉、NBR,再依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、硫化剂,以小辊距薄通 3 min 下片。最后在 25 t 平板硫化机上模压,条件为 160 °C,10 min,油压 10 MPa,模压完毕将试样迅速移至另一台冷压机中冷却至室温后脱模。

1.4 性能测试

试样的拉伸强度、撕裂强度、硬度分别按 GB/T 528—92, GB/TS 29—91, GB/T 531—92 测定;扫描电镜分析 (SEM) 时先将试样在液氮中脆断,表面喷金后观察共混高聚物的微观结构。

耐介质性能实验按 GB/T 1690 测试,介质分别为 32#机油和溶剂(苯/120#汽油为 1/3),条件均为 23 °C × 24 h,计算它们的质量变化率 (Δw)。热失重分析的升温速度为 10 °C/min,介质为高纯氮气 (60 mL/min)。

2 结果与讨论

2.1 丁腈胶粉的性能与组成

为了正确地指导试验,首先对丁腈胶粉的性能与组成进行了测试分析。丁腈胶粉经炼胶机出片并模压成型为厚度 2 mm 的试样,测定其性能为:邵尔 A 型硬度 70,拉伸强度 4.78 MPa,撕裂强度 16.7 kN/m,扯断伸长率 170%,永久形变 9%,冲击回弹率 28.5%。

用热分析仪对丁腈胶粉的组成分析结果为: NBR45% (质量分数,下同),炭黑 26%,碳酸钙 10%,有机配合剂 10%,无机助剂(碳酸钙除外) 9%。由此可知,丁腈胶粉的含胶率较高,并含有较多的炭黑和碳酸钙。

2.2 影响 PVC/丁腈胶粉共混物性能的因素

2.2.1 丁腈胶粉用量的影响

由表 1 可知,随着丁腈胶粉用量的增加,共混物的邵尔 A 型硬度稍有下降,扯断伸长率和永久变形逐渐变小,冲击回弹率和耐溶剂增重上升。拉伸强度在丁腈胶粉用量较少时 (0 ~ 40 份) 稍有下降,然后随其用量 (40 ~ 80 份) 增加而增加,超过 80 份后拉伸强度变化不大。由于丁腈胶粉的粒径较大,随其用量增加,共混物表面性能逐渐变差。

Table 1 Effects of waste nitrile rubber powder (WNBRP) on properties of PVC/WNBRP thermoplastic vulcanizates

Content of WNBRP/phr	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Shore A hardness	75	75	75	74	74	75	75	75	75	74	74	73	73
Tensile strength/MPa	16.0	15.9	16.2	14.9	14.9	15.2	16.2	16.9	17.0	15.5	15.7	16.1	16.1
Tear strength/(kN · m ⁻¹)	50.5	56.9	53.3	49.9	51.5	50.3	49.5	48.5	52.9	46.7	46.9	44.1	48.2
Elongation at break/%	350	360	330	320	310	300	300	330	310	320	310	320	304
Permanent set/%	25	29	22	22	18	18	18	20	17	16	15	16	14
Elastic resilience/%	10.0	10.5	11.0	11.9	12.5	12.7	13.0	12.2	12.8	13.4	13.6	14.0	14.2
Oil resistance %	0.11	0.03	0.17	0	0.09	0.06	0.17	-0.02	0	0.01	-0.03	0.02	0.02
Solvent resistance/%	4.1	3.4	5.6	1.6	3.1	4.8	8.5	10.6	8.6	6.1	9.4	10.9	11.8

Recipe (phr): PVC 100, DOP 50, thermal stabilizer 4, NBR 20, ZnO 5.0, DCP 1.0, stearic acid 1.5, antioxidant D 0.5.

2.2.2 硫化体系的影响

试验中选择 4 种硫化体系进行了对比,分别为: (1) 有机过氧化物体系 (DCP 0.5); (2) 普通硫磺硫化体系 (硫磺/促进剂 M/促进剂 DM 为 0.8/0.3/0.4); (3) 无硫硫化体系 (促进剂

TMTD/促进剂 CZ 为 0.6/0.6); (4) 低硫硫化体系 (硫磺/促进剂 TMTD/促进剂 CZ 为 0.2/0.4/0.4)。它们对共混物性能的影响结果如表 2 所示。表 2 表明,不同硫化体系对共混物力学性能的影响不大。硫化体系 3 A 制备共混物的耐溶剂性

Table 2 Effects of curing systems on properties of PVC/WNBRP thermoplastic vulcanizates

Curing system	1	2	3	4
Shore A hardness	73	75	73	73
Tensile strength/MPa	15.8	15.6	16.1	16.4
Tear strength/(kN · m ⁻¹)	49.7	49.5	49.1	48.9
Elongation at break/%	350	230	350	340
Permanent set/%	18	11	18	18
Elastic resilience/%	13.0	13.4	13.2	13.5
Oil resistance/%	-	0.08	0.05	0.03
Solvent resistance/%	0.07	8.8	5.6	5.2

Recipe(phr): PVC 100, DOP 50, thermal stabilizer 4, WNBRP 80, NBR 20, ZnO 5.0, stearic acid 1.5, antioxidant D 1.0.

能稍好,以硫化体系 2 制得共混物的表面性能最差,同时扯断伸长率大幅度下降,这主要是由于制备此类共混型热塑性弹性体时温度较高(大于 150 ℃,而硫化体系 2 在相对较低的温度下即产生交联反应,导致在未形成较均匀的共混体系时已

产生较大的交联度,最终使共混物的流动性变差。

此外还可发现,过氧化物体系制得共混物的撕裂强度并不低于其他 3 种体系,这与在 NBR 中使用 DCP 所得硫化胶的撕裂强度有较大区别。其原因可能是,该体系所得共混物的撕裂强度主要取决于增塑 PVC 相。此外,丁腈胶粉原有硫化体系也起到了一定的作用。综上所述 4 种硫化体系中以选择过氧化物体系较为适宜。

2.2.3 DCP 用量

由表 3 可知,随着 DCP 用量增加,共混物拉伸强度上升,撕裂强度、扯断伸长率、永久变形、冲击回弹率下降,而其对耐油、耐溶剂性能和邵尔 A 型硬度影响不大。DCP 用量对共混物热塑性和表面平整性影响较大,当 DCP 用量超过 0.5 份时,共混物热塑性和表面平整性逐渐变差,甚至完全丧失流动性。

Table 3 Effects of DCP on properties and thermoplasticity of PVC/WNBRP thermoplastic vulcanizates

DCP/phr	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Shore A hardness	73	73	73	73	73	73	73
Tensile strength/MPa	16.1	16.4	16.2	17.2	17.0	17.4	17.6
Tear strength/kN · m ⁻¹	49.7	47.7	50.9	52.2	50.1	49.9	44.8
Elongation at break/%	340	330	320	330	310	300	300
Permanent set/%	16	17	16	15	13	12	12
Elastic resilience/%	13.5	13.2	13.5	13.2	13.2	12.8	12.8
Oil resistance/%	9.2	6.1	6.0	7.8	7.0	9.0	7.8
Solvent resistance/%	0.02	0.03	0.17	0	0.09	0.06	0.17
Thermoplasticity	Excellent	Excellent	Good	Good	Fair	Fair	Poor

Recipe(phr): PVC 100, DOP 50, thermal stabilizer 4, WNBRP 80, NBR 20, ZnO 5.0, stearic acid 1.5, antioxidant D 1.0.

2.3 PVC/丁腈胶粉共混物与 PVC/轮胎胶粉共混物性能比较

由于目前大量使用的胶粉是轮胎胶粉,为此将 PVC/丁腈胶粉共混物与 PVC/轮胎胶粉共混物的性能进行了比较见表 4。由表 4 可知,由于轮胎胶粉通常含有天然橡胶、丁苯橡胶等非极性橡胶,导致其与 PVC 的相容性较差,表现在 PVC/轮胎胶粉共混物的力学性能要明显低于 PVC/丁腈胶粉共混物。

2.4 PVC/丁腈胶粉共混物的 SEM 分析

由图 1 可以看出,PVC/丁腈胶粉共混物的粒子尺寸较小,分散均匀,两相界面模糊,说明共混物有较好的相容性,这一点同力学性能测试结果相吻合。而 PVC/轮胎胶粉共混物的分散相粒子尺寸较大,且脆断表面有明显的孔洞,同时两相界面清晰可见,说明共混体系相容性较差。

Table 4 Properties comparison between of PVC/WNBRP and PVC/waste tire rubber powder

Property	PVC/waste nitrile rubber powder blend	PVC/waste tire rubber powder blend
	Shore A hardness	79
Tensile strength/MPa	16.9	5.1
Tear strength/(kN · m ⁻¹)	47.7	30.4
Elongation at break/%	320	55
Permanent set/%	18	4
Elastic resilience/%	13.5	17.5
Brittle temperature/℃	-24.5	
Air oven aging test (120 ℃ × 24 h)		
Shore A hardness	79	83
Tensile strength/MPa	18.4	5.9
Tear strength/(kN · m ⁻¹)	52.4	32.4
Elongation at break/%	260	50
Permanent set/%	16	7
Elastic resilience/%	15	18

Recipe(phr): PVC 100, DOP 50, thermal stabilizer 4, WNBRP (or WTRP) 80, NBR 20, ZnO 5.0, DCP 0.5, stearic acid 1.5, antioxidant D 1.0, antioxidant RD 1.0.

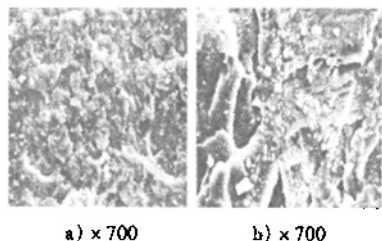


Fig 1 SEM photographs of PVC/WNBRP blend (a) and PVC/waste tire rubber powder blend (b)

3 结 论

a) 利用动态硫化工艺,以 PVC 100 份、丁腈胶粉 80 份、DOP 50 份及适量助剂可制备力学性能和耐油、耐溶剂性能均较好的共混型热塑性弹性体。

b) 制备 PVC/丁腈胶粉共混物宜选用 DCP 作硫化剂,其适宜用量为 0~0.5 份,用量加大将导致共混物热塑性的丧失。

c) 由于丁腈胶粉中含有大量的极性 NBR, 使其与 PVC 的相容性较好,因而共混物的宏观力学性能明显优于 PVC/轮胎胶粉共混体系。

d) PVC/丁腈胶粉共混物的分散相粒子尺寸较小,体系相容性好。

参考文献:

- 1 范仁德. 废橡胶的综合利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 2 Jin Kuk Kim, Burford R P. Study on powder utilization of waste tires as a filler in rubber compounding[J]. Rubb Chem & Technol, 1998, 71: 1 028 ~ 1 041
- 3 张军. 橡塑制鞋材料与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- 4 Kenzo Fukumori, Norio Sate, Toshio Kuranchi. Pulsed NMR study of motional heterogeneity in acrylonitrile-butadiene/poly(vinyl chloride)[J]. Rubb Chem & Technol, 1991, 64(4): 522 ~ 533
- 5 Sen A K, Mukherjee G S. Studies on the thermodynamic compatibility of blends of poly(vinyl chloride) and nitrile rubber [J]. Polymer, 1993, 34(11): 2 386 ~ 2 391
- 6 张军. PVC/NBR 并用非硫化型热塑性弹性体的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(20): 115
- 7 Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue. Mechanical properties of poly(vinyl chloride)-poly(acrylonitrile-co-butadiene) blends with modulated structure[J]. J Mater Sci, 1988, 23(2): 718 ~ 722
- 8 Srilathakutty R, Noushad V, Joseph R, et al. Studies on the properties of microcellular soles based on NBR/PVC blends[J]. Polym-Plast Technol and Eng, 1996, 35(1): 97 ~ 100
- 9 张军, 钱润男, 秦志英等. 共混条件对 PVC/再生丁腈橡胶共混型热塑性弹性体性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1998, 45(1): 31 ~ 34
- 10 张军, 钱润男, 秦志英等. PVC/NBR 再生胶共混型热塑性弹性体的研究[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(6): 168 ~ 171

Thermoplastic elastomer of poly(vinyl chloride) and waste nitrile rubber powder blends

Zhang Jun, Dong Guanhua

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Using the technology of mechanical blending at high temperature and dynamic vulcanization, the thermoplastic elastomer from poly(vinyl chloride) and waste nitrile rubber powder(WNBRP) blends was studied. The effects of blending ratio, curing systems and types of waste powder on the properties of the thermoplastic elastomer were discussed. The optimum recipe(phr) was as follow: poly(vinyl chloride) 100, dioctyl phthalate 50, waste nitrile rubber powder 80, nitrile rubber 20, dicamyl peroxide 0.5, zinc oxide 5, stearic acid 1.5, antioxidant D 1.0 and antioxidant RD 1.0. The experiment of scan electron microscope showed that

PVC/WNBRP thermoplastic vulcanizate had better compatibility than that of PVC/waste tire rubber powder thermoplastic vulcanizate. Compared with the the thermoplastic elastomer from poly(vinyl chloride) and waste tire rubber powder blends, the thermoplastic elastomer from poly(vinyl chloride) and waste nitrile rubber powder blends had better physical mechanical properties, oil and solvent resistance, air oven aging properties resistance.

Keywords: poly(vinyl chloride); waste nitrile rubber powder; blending; thermoplastic elastomer; curing system; compatibility