

共混工艺对 HMWPVC/ POM/ NBR 弹性体性能的影响

张 军 , 荣宪奎 , 孔小寅

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘 要:在制备高聚合度聚氯乙烯(HMWPVC)/聚甲醛(POM)/丁腈橡胶三元共混弹性体的工作基础上,进一步探讨了防老剂品种和用量、炭黑品种和用量、增塑剂品种、共混温度、共混时间、加料顺序等因素对三元共混弹性体力学性能的影响。结果表明:1.0~1.5份防老剂MB对HMWPVC/POM/NBR三元共混弹性体的防护效果最好;加入15~60份半补强炭黑时,拉伸强度提高40%~56%,撕裂强度提高46%~89%,耐溶剂性能显著改善;HMWPVC/POM/NBR三元共混弹性体适宜的共混温度175~180℃,共混时间5~7min。

关键词:高聚合度聚氯乙烯;聚甲醛;丁腈橡胶;配合剂;共混工艺

中图分类号: TQ 334.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7537(2002)01-0078-05

选择平均聚合度为2500的高聚合度聚氯乙烯(HMWPVC)、聚甲醛(POM)以及丁腈橡胶(NBR)为主体材料,采用高混机械共混、化学交联工艺制备的HMWPVC/POM/NBR三元共混弹性体具有优异的力学性能、耐油耐溶剂性能,该三元共混弹性体经扫描电子显微镜、动态粘弹谱仪等仪器分析表明具有较好的相容性^[1]。本文在前文工作的基础上,进一步研究防护体系、填充体系、增塑体系等配合剂和共混工艺等因素对HMWPVC/POM/NBR三元共混弹性体的影响。

1 实验部分

1.1 实验用原材料

1) 高聚合度聚氯乙烯树脂(HMWPVC):P 2500型,平均聚合度 $DP = 2500$,锦西化工总厂生产。

2) 丁腈橡胶(NBR):N615B型($w(AN) = 25\% \sim 30\%$),巴西产。

3) 聚甲醛(POM),均聚级,日本产。

4) 增塑剂:邻苯二甲酸二辛酯(DOP),工业品,金陵石化公司化工一厂产;邻苯二甲酸二丁

酯(DBP),工业品,金陵石化公司化工一厂产;偏苯三酸三辛酯(TOTM),工业品,无锡溶剂总厂产。

5) PVC树脂用复合盐(复合稳定剂):江苏江都化工总厂产。

6) 活性重质碳酸钙($CaCO_3$):1000目,南京新浦化工有限公司产。

7) 炭黑:半补强炭黑(SRF),四川泸州炭黑厂产;高耐磨炭黑(HAF),苏州炭黑厂产;喷雾炭黑,辽宁抚顺化工总厂产;快压出炭黑(FEF),苏州炭黑厂产。

8) 防老剂:N-苯基-2-萘胺(防老剂D),南京化工厂产;N-环己基-N-苯基对苯二胺(防老剂4010),南京化工厂产;2-硫醇基苯并咪唑(防老剂MB),南京六合化工厂产;抗氧剂1010,兰州化学工业公司产。

9) 其余助剂均为工业品。

1.2 实验主要设备及仪器

SK160B型双辊筒炼塑机,上海橡胶机械厂;XK-160型炼胶机,广东湛江机械厂;25T平板硫化机,上海第一橡胶机械厂;LH-A型硫化仪,北京化工机械实验厂;LX-A硬度计,上海六菱仪器厂;

* 收稿日期:2001-03-26

基金项目:江苏省科委资助项目(项目编号BJ99024)

作者简介:张 军(1964-),男,江苏姜堰人,副教授,硕士,主要研究方向为聚合物材料改性及功能高分子材料。

XQ-250 型橡胶强力试验机,上海非金属试验机厂;DL-401A 型老化箱,上海实验仪器厂;TG3D8A 型电光分析天平,上海天平仪器厂。

1.3 试样制备

1) 基本配方(质量份)

HMWPVC 10, POM 10, NBR 80, 复合盐 0.6, S

1.2, 促进剂 M/DM 0.2/0.8, CaCO₃ 10, ZnO 5, 硬脂酸 1, 炭黑 变量, 防老剂 变量, 增塑剂 4。

2) 试样制备同文献[1]。

1.4 性能测试

1) 力学性能测试按国家标准进行。

2) 耐介质性能试验:按国标 GB/ T1690 进行

a. 耐 32# 机油, 23 ×24 h, 测定质量变化率 W %。

b. 耐溶剂 (w(苯) w(120# 汽油) = 1 3), 23 ×24 h, 测定质量变化率 W %。

3) 热空气老化试验:按国标 GB/ T3512 进行, 试验条件为 100 ×24 h。

2 结果与讨论

2.1 防老剂的选择

在 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体中, 除 HMWPVC 需加入铅盐、金属皂类作为热稳定剂外, POM 在加工过程中当温度超过其成型上限温度或在一定加工温度下超过其允许停留时间时, 均会引起 POM 变色降解, 并逸出强烈刺激眼膜的甲醛单体。为防止 POM 降解, 可加入双氰胺、酚类抗氧化剂(如 1010, 2246)、胺类防老剂 D 等^[2], 实验中共选择 4 种防老剂进行了对比, 结果见表 1。分析表 1 可知, 老化前, 防老剂品种、加与不加防老剂时 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的撕裂强度、伸长率、硬度等性能影响不大, 并且不加防老剂时材料拉伸强度稍优于加入防老剂 MB、1010。但经 100 ×24 h 热空气老化后, 不加防老剂的材料力学性能最差, 其结果是拉伸强度、伸长率、撕裂强度大幅度下降, 硬度增幅最大。综合分析表 1, 可知加入防老剂 MB 对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的防护效果最好。

采用防老剂 MB 变量实验(0~2 份), 结果见表 2 所示。实验结果表明:随着防老剂 MB 用量增加, HMWPVC/ POM/ NBR 耐老化性变好, 除不加防老剂 MB 外, 老化后强度上升, 伸长率减幅变缓, 尤其是老化系数(以伸长率计)随防老剂 MB 的加入量增加而加大, 适宜的用量为 1.0~1.5 份。至

于不加防老剂 MB 时, 老化前拉伸强度较加入防老剂 MB 后有所增加, 这可能是防老剂 MB 的加入影响材料的交联效率所致^[3]。

表 1 防老剂品种对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响*

Table 1 Effect of kinds of antioxidants on the properties of HMWPVC/ POM/ NBR alloys

Table with 6 columns: 防老剂, 无, 防老剂 D, 防老剂 4010, 防老剂 MB, 抗氧化剂 1010. Rows include: 拉伸强度/MPa, 伸长率/%, 撕裂强度/(kN m^-1), 永久变形/%, 硬度/(邵氏 A), 100 x24 h 热空气老化后 (拉伸强度/MPa, 伸长率/%, 撕裂强度/(kN m^-1), 永久变形/%, 硬度/(邵氏 A)), 老化系数(以伸长率计).

各种防老剂均加入 1 份(相对于 100 份 HMWPVC/ POM/ NBR 共混物), 且在 170 下与 POM 一同加入炼塑机中。此外, 在低温湿炼加配合剂时, 另加 0.5 份防老剂 MB。

表 2 防老剂用量对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响

Table 2 Effect of amount of antioxidant on the properties of HMWPVC/ POM/ NBR alloys

Table with 6 columns: 防老剂 MB 质量份*, 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0. Rows include: 拉伸强度/MPa, 伸长率/%, 撕裂强度/(kN m^-1), 永久变形/%, 硬度/(邵氏 A), 100 x24 h 热空气老化后 (拉伸强度/MPa, 伸长率/%, 撕裂强度/(kN m^-1), 永久变形/%, 硬度/(邵氏 A)), 老化系数(以伸长率计).

指 HMWPVC/ POM/ NBR = 10/ 10/ 80 时, 防老剂加入的份数。表 3、表 4 同。

2.2 补强剂的影响

实验中选择半补强炭黑、高耐磨炭黑、喷雾炭黑、快压出炭黑 4 个品种各 20 份, 探讨其对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响, 结果见表 3。结果表明, 炭黑品种对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的力学性能和耐油、耐溶剂性能影响不大。其中以选择喷雾炭黑制得材料的拉伸强度最低, 选择半补强炭黑制得材料的拉伸强度最大, 但后者的耐油、耐溶剂性稍差。



表3 炭黑品种对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响

Table 3 Effect of kinds of carbon black on the properties of HMWPCV/ POM/ NBR alloys

炭黑品种 质量份	半补强 20	高耐磨 20	喷雾 20	快压出 20
拉伸强度/ MPa	16.5	16.3	12.9	15.6
伸长率/ %	610	620	640	620
撕裂强度/ (kN m ⁻¹)	50.3	56.1	49.6	51.9
永久变形/ %	19	23	21	24
硬度/ (邵氏 A)	63	67	64	64
耐油增重/ %	0.86	0.79	0.81	0.82
耐溶剂增重/ %	18.3	16.1	16.0	15.7

半补强炭黑(SRF)变量对 HPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的影响见表4。由实验结果可知,加入炭黑对提高 HMWPCV/ POM/ NBR 的强度仍然是必不可少的,这是因为 NBR 为非自补强型橡胶,自身强度较低,尽管 HMWPCV、POM 对 NBR 有补强作用,但由于用量较少(HMWPCV/ POM = 10/ 10, 并用量为 20 份),不足以对 NBR 产生较大的补强作用所致,结合表3、表4分析可知,在 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体加入 15 ~ 60 份 SRF 时,拉伸强度提高 40% ~ 56%,撕裂强度提高 46% ~ 89%,耐溶剂性能显著改善。

表4 半补强炭黑用量对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响

Table 4 Effect of amount of SRF on the properties of HMWPCV/ POM/ NBR alloys

SRF 质量份	0	15	30	45	60
拉伸强度/ MPa	10.0	14.0	15.6	15.4	15.1
伸长率/ %	770	730	640	490	410
撕裂强度/ (kN m ⁻¹)	30.5	44.4	50.0	57.6	55.9
永久变形/ %	22	23	22	19	16
硬度/ (邵氏 A)	52	58	63	67	74
耐油增重/ %	1.04	0.88	0.84	0.92	0.81
耐溶剂增重/ %	21.7	19.3	17.1	15.4	13.6

2.3 增塑剂的影响

选择邻苯二甲辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和偏苯三酸三辛酯(TOTM)三种增塑剂进行对比。

实验,其对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体力学性能的影响见表5。分析结果可知,3种增塑剂对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体力学性能、耐老化性能和耐油、耐溶剂性能影响不大,出现上述实验结果主要是由于增塑剂是在前

期加入同 HMWPCV 进行预塑化处理,因而被 HMWPCV 吸收,同时增塑剂加入量不多所致。

表5 增塑剂品种对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响*

Table 5 Effect of kinds of plasticizer on the properties of HMWPCV/ POM/ NBR alloys

增塑剂品种	DOP	DBP	TOTM
拉伸强度/ MPa	16.5	15.7	15.6
伸长率/ %	610	620	620
撕裂强度/ (kN m ⁻¹)	50.3	51.5	52.3
永久变形/ %	19	22	18
硬度/ (邵氏 A)	62	61	62
耐油增重/ %	0.86	0.84	0.93
耐溶剂增重/ %	16.5	16.1	17.6
100 ×24 h 老化后			
拉伸强度/ MPa	11.5	12.4	10.6
伸长率/ %	400	520	460
撕裂强度/ (kN m ⁻¹)	39.6	42.0	43.1
永久变形/ %	7	11	9
硬度/ (邵氏 A)	63	64	64

w(HMWPCV)/ w(POM)/ w(NBR) = 10/ 10/ 80, 增塑剂加入量为 4 份

2.4 共混温度的影响

由于 HMWPCV、POM 分别与 NBR 共混制备二元合金的共混温度在 170 ~ 180 之间^[4,5], 实验中选择 165、175、180、190 4 个不同共混温度制备 HPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体合金, 结果见表6所示。当共混温度为 165 时, 共混物拉伸强度较低, 这与 POM 结晶度大, 熔融温度较高, 导致 POM 塑化不好有关。至于共混温度大于 190 时, 共混物拉伸强度和伸长率稍有下降, 与高温引起 HMWPCV、POM 降解有关。HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体适宜的共混温度为 175 ~ 180

表6 共混温度对 HMWPCV/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响*

Table 6 Effect of blending temperature on the properties of HMWPCV/ POM/ NBR alloys

共混温度/	165	175	180	190
拉伸强度/ MPa	11.0	15.1	14.6	14.4
伸长率/ %	490	620	610	580
撕裂强度/ (kN m ⁻¹)	52.4	60.0	59.8	59.1
永久变形/ %	18	22	19	22
硬度/ (邵氏 A)	63	62	64	64

共混时间皆为 4 min

2.5 共混时间的影响

在上述实验基础上,选择共混温度为 175 ℃,考察共混时间对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的影响见表 7。当选择共混时间 3~9 min 对比实验后,发现共混时间对共混物力学性能影响不大。但考虑到 HMWPVC、POM 在 NBR 分散效果,以选择共混时间 5~7 min 较好。

表 7 共混时间对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响

Table 7 Effect of blending time on the properties of HMWPVC/ POM/ NBR alloys

共混时间/ min	3	5	7	9
拉伸强度/ MPa	14.2	13.9	14.2	13.0
伸长率/ %	530	590	590	570
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	56.4	59.4	57.4	53.5
永久变形/ %	18	22	19	23
硬度/ (邵氏 A)	64	61	61	61

2.6 共混方式的影响

在 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体, HMWPVC 为非晶态塑料, POM 则为晶态塑料,因此三者加料顺序选择对制造性能优越的合金是必要的,实验中共选择如下 6 种共混加料方式。

- 1) HMWPVC 塑化 POM 共混均匀 NBR 三元共混
- 2) HMWPVC 塑化 NBR 共混均匀 } 三元共混
- POM 塑化 }
- 3) POM 塑化 NBR 共混均匀 } 三元共混
- HMWPVC 塑化 }
- 4) NBR 包辊 HMWPVC 共混均匀 POM 三元共混
- 5) NBR 包辊 POM 共混均匀 HMWPVC 三元共混
- 6) POM 塑化 HMWPVC 共混均匀 NBR 三元共混

共混方式对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体力学性能的影响见表 8。实验结果表明,共混方式

表 8 共混方式对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体性能的影响

Table 8 Effect of blending technology on the properties of HMWPVC/ POM/ NBR alloys

共混方式	A	B	C	D	E	F
拉伸强度/ MPa	11.4	12.7	12.8	11.6	12.3	11.9
伸长率/ %	550	580	570	610	600	540
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	50.6	52.0	50.4	51.1	53.7	50.8
永久变形/ %	16	20	20	24	28	16
硬度/ (邵氏 A)	61	61	61	60	58	62

式对共混物力学性能影响不大。但 F 种加料方式,由于先加入的 POM 包辊后,在辊筒部分的边缘由于温度较低,会因 POM 结晶,从而导致共混物分散困难。

3 结 论

3.1 在 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体中,除 HMWPVC 需加入铅盐、金属皂类作为热稳定剂外,为防止 POM 降解,应加入防老剂。其中防老剂 MB 对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的防护效果最好,适宜的用量为 1.0~1.5 份。

3.2 半补强炭黑、高耐磨炭黑、喷雾炭黑、快压出炭黑等炭黑品种对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体的力学性能和耐油、耐溶剂性能影响不大。其中以选择喷雾炭黑制得材料的拉伸强度最低,选择半补强炭黑制得材料的拉伸强度最大,但后者的耐油、耐溶剂性稍差。

3.3 在 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体加入 15~60 份半补强炭黑时,较不加半补强炭黑 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体相比,拉伸强度提高 40%~56%,撕裂强度提高 46%~89%,耐溶剂性能显著改善。

3.4 由于增塑剂的使用量少,因而 DOP、DBP、TOTM 三种增塑剂对 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体力学性能、耐老化性能和耐油、耐溶剂性能影响不大。

3.5 HMWPVC/ POM/ NBR 三元共混弹性体适宜的共混温度 175~180 ℃,共混时间 5~7 min。

参考文献:

- [1] 张 军、孔小寅、荣先奎. 高聚合度聚氯乙烯/聚甲醛/丁腈橡胶三元共混弹性体的研究[J]. 南京化工大学学报, 2001, 23(2): 11-15.
- [2] 罗胜河编. 实用塑料手册[M]. 北京:现代出版社,第二版, 1991.
- [3] [日]山下晋三,金子东助编. 交联剂手册[M]. 纪奎江等译. 北京:化学工业出版社,1990.
- [4] 张 军. 高聚合度聚氯乙烯 (HPVC) 分子表征、热稳定性和 HPVC/ NBR 合金的研究[D]. 南京:南京化工大学,1993.
- [5] 张祥福,尚修勇,朱玉堂,等. 过氧化物动态硫化的 NBR/ POM 共混物性能的研究[J]. 橡胶工业,1995,42(11): 645.

Influence of ingredient and blending technology on properties of HMWPVC/ POM/ NBR ternary blending elastomer

ZHANG Jun , RONG Xian-kui , KONG Xiao-yin

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

Abstract : Ternary blending elastomers with polyvinyl chloride resin of high degree of polymerization(HMWPVC) , polyoxymethylene(POM) and acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) was prepared by the technology of mechanical blending at high temperature and chemical crosslinking. The effects of the different type and content of antioxidant , carbon black , plasticizer and blending technology on the properties of HMWPVC/ POM/ NBR ternary blending elastomer were discussed. The experimental results showed that the ternary blending elastomers exhibited excellent antioxidant properties by adding antioxidant MB1. 0 ~ 1. 5 parts per 100 parts of elastomer (mass ratio) . The tensile strength of HMWPVC/ POM/ NBR blends increased 4056 % and the tear strength also increased 4689 % by adding semi-reinforcing carbon black 1560 part(mass ratio) and some other agents. The better blending condition was 175-180 , for 57 min.

Key words : HMWPVC ; polyoxymethylene ; acrylonitrile-butadiene rubber ; ingredient ; blending technology

简讯

南京工业大学材料科学与工程博士后科研流动站挂牌

2001年12月26日,南京工业大学材料科学与工程博士后科研流动站正式挂牌,这标志着江苏省学科建设的又一突破。

“九五”期间,南京工业大学为适应世界科技发展的潮流,突破传统的思维定势,整合了学校所有的人才与技术资源,瞄准学科前沿,面向经济建设主战场,使科学研究水平和实力得到了进一步提升。该学科在中国工程院院士唐明述教授的带领下,通过调整和融合相关学科的知识,找到了研究的突破口和保持学科可持续发展的新的学科生长点,在保持和加强了水泥混凝土科学、高技术陶瓷材料及金属材料等方面研究的基础上,多层次开拓新材料研究领域(如微电子材料、纳米材料、复合材料、高分子材料等领域),并且取得了显著的成绩。该学科获得一级学科博士点,被SCI、EI、ISTP检索的论文达到了近100篇,18项科研成果获得了部省级以上的奖励,并且为我国包括南京第二长江大桥、江苏田湾核电站、江阴长江大桥等100多个重点工程提供了技术支撑;与其他单位合作研究开发的水泥新型干法窑外分解技术,使全国进口水泥生产设备反求后全部实现国产化,并且使新上水泥生产线全部国产化。

在机遇与挑战面前,南京工业大学加大了建设的力度,集成了发达国家的一些先进设备,完成了现代测试中心的建设,今年又启动了建设江苏省无机及其复合新材料重点实验室、江苏省纳米材料工程中心。该博士后科研流动站的设立,将有利于全面提高材料科学与工程领域的创新能力。

(宣传部)