

重质芳烃油在 PVC/SBR 共混型热塑性弹性体中的应用研究

张殿荣 许初林 周如刚 杨清芝

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

杨自苏 汪道明

(安庆石油化工总厂研究设计院 246002)

摘要 用重质芳烃油代替部分 DOP 作增塑剂,通过动态全硫化法制成了 PVC/SBR 共混型热塑性弹性体(TPE)。试验了不同增塑剂的品种和用量对共混物性能的影响,结果表明:当 PVC/SBR 的配比为55/45、重质芳烃油与 DOP 的并用比为3/2时,共混物的力学性能和工艺性能均可满足使用要求。

关键词 芳烃油;聚氯乙烯;丁苯橡胶;热塑性弹性体

自70年代初美国杜邦及固特里奇公司^[1]用聚丙烯(PP)和三元乙丙橡胶(EPDM)制成共混型聚烯烃热塑性弹性体(TPE)以来,到目前为止,热塑性弹性体的生产技术,从简单的机械共混又经历了“部分动态硫化”和“动态全硫化”两个阶段。特别是 Coran 提出的动态全硫化技术,是 TPE 生产技术的一个突破,人们采用这一技术成功地制出了一系列性能优异的商品化的热塑性橡胶(TPV)。TPV 发展速度很快,1985—1990年间的平均增长率为8.5%,到90年代,估计将以10%—12%的年增长速度继续上升。近年来,随着高聚物共混理论的不完善,对诸如 PVC/SBR 这类极性不同、溶解度参数相差较大、相容性较差的高聚物共混问题,也陆续通过各种增容措施得以解决^[2]。以往的研究^[3,4]表明,在这类共混型 TPV 加工过程中,需要添加大量的增塑剂来改善加工流动性,降低硬度,然而,常用的增塑剂(如 DOP)普遍存在价格高、易迁移、易抽出等缺陷。我们采用廉价的重质芳烃油代替大部分 DOP 作增塑剂,不仅制出了较好的 TPV,而且有效地降低了成本,对 TPV 在我国的工业化和推广应用有着积极的实用意义。

1 实验

1.1 主要原材料和试验配方

PVC(S-1000),齐鲁石化公司产品;SBR-1502,齐鲁石化公司产品;重质芳烃油(9303-A,简称芳烃油 A;9303-M,简称芳烃油 M),安庆石化总厂研究设计院产品;NBR-18,兰化公司产品;余为市售工业品。

试验的基本配方:PVC 55;SBR(1502) 45;NBR-18 4;稳定剂 2.83;氧化锌 3;硬脂酸 0.5;防老剂 1.0;快压出炭黑(FEF) 20;硫黄 1.2;促进剂 0.9;DOP 22;重质芳烃油(A,M) 变量。

1.2 试样制备

在辊温40—50℃的开炼机上将 SBR、防老剂、氧化锌、硬脂酸、部分重质芳烃油、填料混炼均匀,制成母胶。将 PVC、稳定剂、DOP 和部分重质芳烃油置于高速捏合机中,在70—80℃温度下捏合15—20min,在辊温为150—160℃的塑炼机上,先加入捏合好的 PVC 粉料,待 PVC 塑化包辊并呈半透明状后,加入 NBR-18(经二段塑炼的)和 SBR 母胶,混炼均匀后加入硫化剂和促进剂进行动态硫化,待硫化完全后,下片备用。在25t 平板硫化机上,加压成型试样,冷压启模,制成所需试样。

1.3 测试方法

流变性能测试,采用吉林大学恒速率型流变仪,毛细管的长径比 $L/D=20$,试验温度为170℃。

加工性能测试,采用 Brabender 塑性仪,挤出条件:螺杆温度加热段 155℃;熔融段 160℃;塑化段 165℃;机头 175℃;螺杆转速 20—45r·min⁻¹。Garvey 口型挤出物的评价标准:ASTM D2230—83。

共混物的形态分析,采用 JEM-2000EX 型电子显微镜,先将试样用 OsO₄ 溶液浸泡一周,取出后冲洗干净,再用环氧树脂包埋2—3d 后,试样超薄切片。

应力-应变曲线用孟山都 T-10E 电子拉力机测试。

其它性能测试均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 不同增塑剂对共混物性能的影响

使用 DOP 和芳烃油 A 和 M 进行了对比试验,试验结果见表1。

表1 不同增塑剂对共混物性能的影响

配方与性能	DOP	芳烃油-A	芳烃油-M
DOP,份	55	0	0
芳烃油 A,份	0	55	0
芳烃油 M,份	20.8	20.8	75.8
邵尔 A 型硬度,度	58	90	97
拉伸强度,MPa	11.3	17.3	14.9
扯断伸长率,%	372	224	217
扯断永久变形,%	14	86	83
撕裂强度,kN·m ⁻¹	27.9	68.1	65.7

注:其它组分同基本配方。

由表1可见,DOP 的增塑效果最好,芳烃油 A 和 M,增塑效果虽然远不如 DOP(硬度和扯断永久变形大、扯断伸长率低),但是其拉伸强度和撕裂强度却比 DOP 高得多。为使其共混物具有良好的综合性能并降低材料成本,选择 DOP 和重质芳烃油并用作 PVC/SBR TPV 的增塑剂进行了试验,试验结果

如图1所示。

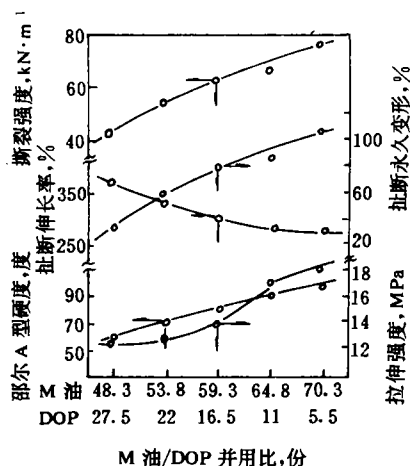


图1 DOP/芳烃油 M 并用比对共混物性能的影响

由图1可以看出,在 DOP/芳烃油 M 并用总量(75.8份)不变的情况下,随芳烃油 M 增加,DOP 减少,共混物的拉伸强度、撕裂强度、硬度和扯断永久变形增大,扯断伸长率降低。可见重质芳烃油的增塑效果不如 DOP,但对提高共混物的强度很有利,当 DOP/芳烃油 M 的并用比为22/53.8时,共混物的邵尔 A 型硬度为70度,拉伸强度为12.6MPa,扯断伸长率为340%,撕裂强度为55.6kN·m⁻¹,综合性能较好。

2.2 重质芳烃油用量对共混物性能的影响

在共混物中,固定 DOP 的用量为22份,对并用的芳烃油 A 和 M 进行了变量试验,试验结果见图2。

由图2可见,随芳烃油(A,M)用量增加,共混物的硬度明显降低,拉伸强度、撕裂强度、耐磨性呈下降趋势,扯断伸长率增大,压缩永久变形减小。芳烃油 A 和芳烃油 M 相比,A 的各项性能均优于 M。为保证共混物具有一定的强度和较低的硬度,重质芳烃油的用量以53—73份为宜。

2.3 重质芳烃油对共混物热老化性能的影响

PVC/SBR 共混型 TPV 的耐热性和耐

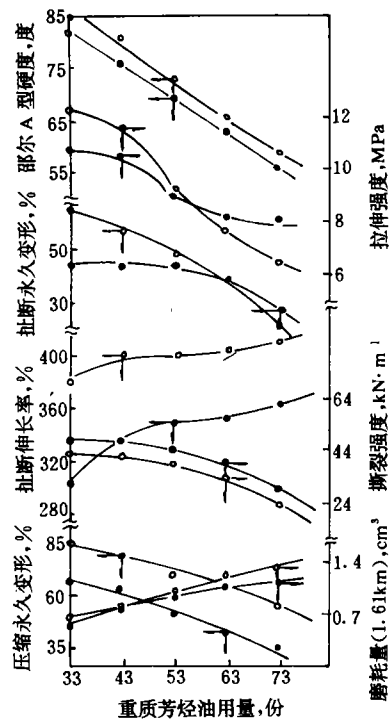


图2 重质芳烃油用量对共混物性能的影响
—芳烃油 A, - -芳烃油 M

老化性能也与所用增塑剂的品种和用量有关,表2列出了不同用量的重质芳烃油共混物的热空气老化的试验结果。由表2可以看出,随重质芳烃油用量增加,共混物老化后的100%定伸应力与硬度明显增大,拉伸强度稍有增加,A 油共混物老化后扯断伸长率变化不大,而 M 油共混物扯断伸长率略有减小。其原因可能是在高温老化过程中,增塑剂向聚合物大分子中扩散的同时,有部分增塑剂向试样表面迁移、抽出和挥发,这可从表2中试样老化后的失重看出。由于增塑剂的抽出量随油的用量增加而增大,故定伸应力、拉伸强度有增大的趋势。

2.4 重质芳烃油用量对共混物应力-应变的影响

随芳烃油 A 和 M 用量增加,共混物应力-应变曲线如图3和4所示。
试验结果表明,当油的用量较少时,微小的形变都会产生很大的应力跃升,表现出明

表2 重质芳烃油用量对老化性能的影响

性 能	芳烃油 A, 份					芳烃油 M, 份				
	33	43	53	63	73	33	43	53	63	73
邵尔 A 型硬度, 度	82	76	69	63	55	85	81	73	66	55
拉伸强度, MPa	10.9	10.7	9.1	8.1	8.1	12.4	11.8	9.2	8.3	6.3
扯断伸长率, %	302	346	346	348	364	380	400	400	380	360
100%定伸应力, MPa	4.4	4.3	4.5	3.9	2.6	6.6	5.7	4.8	3.9	2.0
100℃×24h 老化后										
拉伸强度变化率, %	+13.7	+12.7	+17.4	+22	+15.5	-7.2	-1.7	+9.0	+1.2	+20
扯断伸长率变化率, %	+6.9	+2.9	+6.4	+7.5	+3.2	-7.8	-8.0	-4.5	-2.1	-1.1
100%定伸应力变化率, %	+5.4	+15.7	+25.6	+33.8	+48	-1.5	+18.6	+21.2	+34.3	+48
失重, g	0.0174	0.0235	0.0314	—	0.032	0.0198	0.0243	0.0306	—	0.0325

显的塑料特征,,随油的用量增加,微应变下的应力跃升逐渐减小,当油量达到73份时,共混物的应力-应变曲线已接近橡胶的应力-应变曲线,此时共混物的塑料特征不明显。

2.5 重质芳烃油用量对共混物流变性能的影响

在 PVC/SBR 共混型 TPV 中,由于橡胶

相以完全交联的粒子形式分布于 PVC 连续相,对共混物的加工流动性造成不利影响。添加增塑剂后,可减小体系粘度,降低大分子间的内摩擦,使之相对滑移变易,流动性变好^[5],试验结果见图5—8。

由图5和6可以看出,在剪切速率为10—10⁴s⁻¹范围内,剪切应力(τ_w)随剪切应变($\dot{\gamma}_w$)

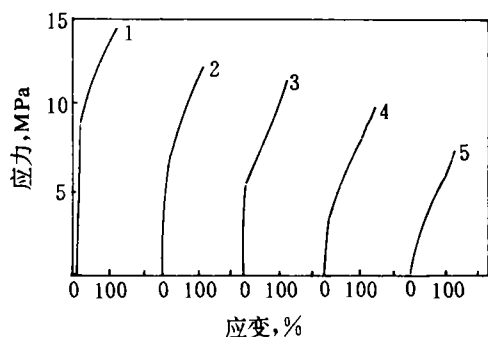


图3 芳烃油 A 用量对共混物应力-应变曲线的影响

1—33份; 2—43份; 3—53份; 4—63份; 5—73份
图4—8注同

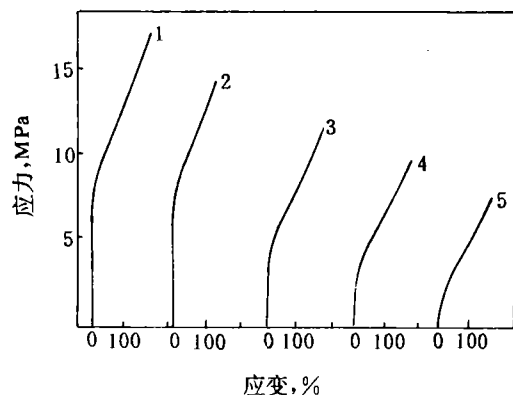


图4 芳烃油 M 用量对共混物应力-应变曲线的影响

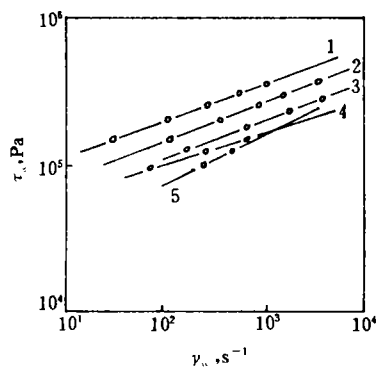


图5 芳烃油 A 用量对共混物剪切应力的影响
增加而增大, 且 $\lg \gamma$ 和 $\lg \tau$ 成线性关系, 直线都近似平行, 根据幂律方程

$$\lg \tau = \lg k + n \lg \gamma$$

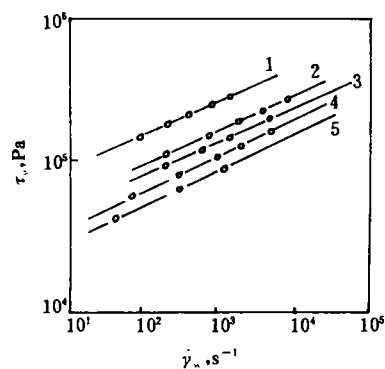


图6 芳烃油 M 用量对共混物剪切应力的影响

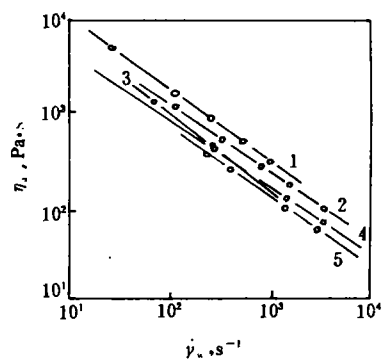


图7 芳烃油 A 用量对共混物表现粘度的影响

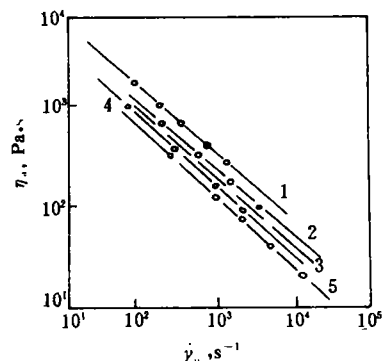


图8 芳烃油 M 用量对共混物表现粘度的影响
式中, n 是直线的斜率, 为流变指数, 经计算, $n=0.25$, 所以该共混物可视为“切力变稀”的假塑性体(典型的假塑性体的流变指数为 0.25—0.50), 故共混物的非牛顿性较强, 这是因为动态硫化后生成的交联橡胶相, 使共混物的流动性远不如 PVC 和未交联的

SBR。

由图7和8可以看出,在相同的剪切速率下,随A油或M油用量增加,共混物的表观粘度下降,流动性变好。

2.6 重质芳烃油用量对共混物的挤出性能的影响

为了进一步考察重质芳烃油的加工工艺性能,在布拉本德(Brabender)塑性仪上进行了Garvey口型挤出试验,添加不同用量的A油和M油的共混物的挤出物外观见图9和10。

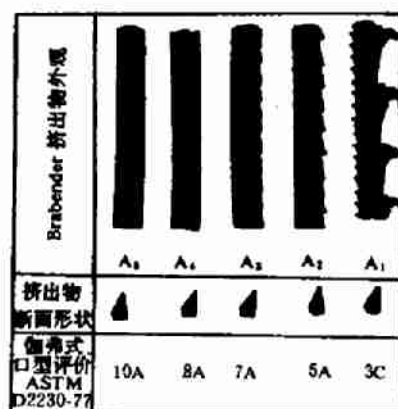


图9 芳烃油 A 用量对挤出物外观的影响

A₁—33份; A₂—43份; A₃—53份;
A₄—63份; A₅—73份

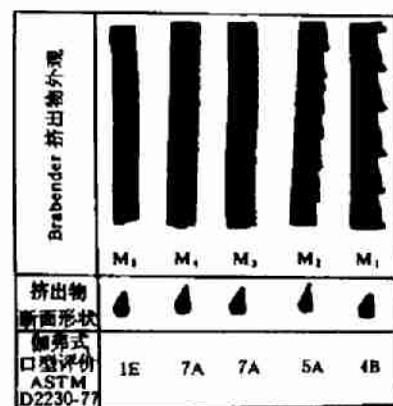


图10 芳烃油 M 用量对挤出物外观的影响

M₁—33份; M₂—43份; M₃—53份;
M₄—63份; M₅—73份

从挤出物的外观可以看出,重质芳烃油用量少于60份时,挤出物的外观不光滑,有熔

体破裂现象,只有添加70份以上的重质芳烃油,才能挤出外观比较光滑的产品。高填充下的A油优于M油。

2.7 共混物的相态分析

用电子显微镜观察的透射照片见图11。

由电镜照片可以发现,共混物表现出明显的两相结构,PVC为连续相,交联的SBR为分散相,共混物形成分布不均匀的“海-岛”结构,分散相相畴大约为3μm。

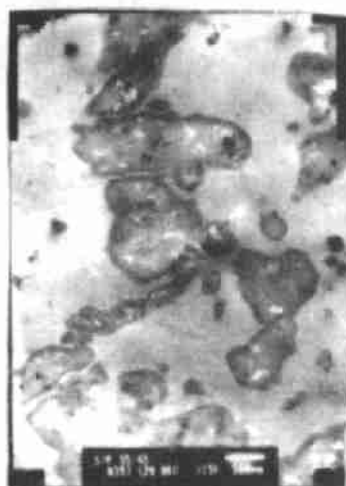


图11 共混物的电镜照片

3 结论

(1)在PVC/SBR共混型热塑性弹性体中,重质芳烃油可以部分代替DOP,降低材料成本,具有推广价值。

(2)DOP/重质芳烃油并用,并用比为1/3—2/3时,共混物的综合性能较好。

(3)根据重质芳烃油本身的颜色,可用A油生产黑色的TPV产品,用M油生产某些彩色TPV产品。A油的综合性能优于M油。

参考文献

- 1 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 第1版, 北京: 北京科学技术出版社, 1991, 335
- 2 张德西等. 全国高分子学术论文报告会, 武汉, 1989.

1159

(6):32

- 3 沙世清等. SBR/PVC 共混体系的增容共混研究. 合成橡胶工业, 1993; 16(3): 134
- 4 杨德良等. 聚氯乙烯用新型增塑剂. 聚氯乙烯, 1989;
- 5 n. B. 科兹洛夫等著, 张留城译. 聚合物增塑原理及工艺, 北京: 轻工业出版社, 1990: 8

收稿日期 1994-09-07

Study on Application of Heavy Aromatic Oil in PVC/SBR Blended Thermoplastic Elastomer

Zhang Dianrong, Xu Chulin, Zhou Rugang and Yang Qingzhi

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Yang Zisu and Wang Daoming

(Institute of Anqing General Petro-chemical Factory 246002)

Abstract A PVC/SBR blended TPE was prepared with dynamic full vulcanization using a heavy aromatic oil instead of part of DOP as plasticizer. The influence of different kinds and loadings of plasticizers on the properties of the blended TPE was investigated. The results showed that the physical properties and processability of the blended TPE could meet the requirements in different applications with the PVC/SBR ratio of 55:45 and the heavy aromatic oil/DOP ratio of 3:2.

Keywords aromatic oil, PVC, SBR, TPE

黄岩东海化工厂

通用橡胶防焦剂 YG-1

性质 外观: 白色或浅黄色粉末, 稍溶于冷水, 易溶于酒精、苯等有机溶剂
熔点: 105℃ 以上 (灰分: 低于 0.3%)
细度: 0.850mm 筛孔
加热减量: 小于 0.5% (60℃, 3h)

用途 适用作 NR, BR, SBR, NBR 及其并用胶的防焦剂。对使用促进剂 M, DM, CZ, NOBS 和 TMTD 的胶料有极佳的防焦烧作用, 用量范围为 0.2%—0.3%。对硫化胶物理性能及老化性能无影响, 且对白色和艳色橡胶制品无污染, 但对无硫黄硫化体系的各种胶料无防焦烧作用。

氯丁橡胶防焦剂 CR-X

性质 外观: 淡黄色粉末
熔点: 123—127℃ (灰分: 低于 0.8%)
细度: 0.250mm 筛孔 (60目全通过)

用途 硫调型、半硫调型、非硫调型体系氯丁橡胶, 如 LDJ-120, LDJ-320, LDJ-230 等均可采用本品, 可以保证胶料在 110℃ 左右仍有较好的防焦烧性能。同时, 在返炼较易焦烧的胶料时加入本品, 可以使焦烧时间延长, 满足加工工艺的要求。

橡胶促进剂 DBM (DNBT)

化学名 2-(2,4-二硝苯硫代)苯并噻唑

性质 相对密度 1.61, 味苦。可溶于苯、氯仿。不溶于乙醇、石油醚和稀酸, 微溶于水。

用途 本品用于特殊用途天然橡胶制品 (重型橡胶工业制品, 厚断面轮胎), 可大大提高操作安全性。是制造钢丝子午线轮胎的理想促进剂。一般用量 0.8—1.2 份, 硫黄 2—3 份。

厂址 浙江省黄岩市外东浦路 8 号

邮政编码 317400 **联系人** 林香琴

电挂 7316 **电话** (0576) 4111642