

PVC/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的制备

张殿荣 刘 刚 杨清芝

(青岛化工学院 266042)

李学岱

(华东理工大学材料科学研究所 200237)

摘要 应用动态硫化技术,试验了共混温度、PVC 母料与环氧化天然橡胶(ENR)母炼胶的混合时间、动态硫化时间、共混方式以及 ENR 母炼胶门尼粘度等工艺因素对 PVC/ENR 共混型热塑性弹性体性能的影响。结果表明,当共混温度在 160—170℃、混合时间为 3min、ENR 母炼胶门尼粘度 $ML(1+4)$ 100℃=18 时,采用一段共混方式可制得性能较好的热塑性硫化胶。通过 Brabender 塑性仪,对 PVC/ENR 共混物在密炼室中的动态硫化全过程进行了分析。

关键词 PVC,环氧化天然橡胶,热塑性弹性体

环氧化天然橡胶(ENR)是 NR 经化学改性而得到的一种新型橡胶^[1]。由于环氧基团的引入,ENR 的分子极性大大增强,与极性树脂 PVC 的相容性也得到了改善。A. G. Margaritis 等^[2]的研究表明,ENR/PVC 共混可达到部分链段级相容。对 ENR-50/PVC 熔融共混物进行差热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)分析^[3]均显示出一个 T_g 值,证明 ENR-50/PVC 是完全相容的。本工作主要探讨了辊温、共混时间、动态硫化时间、共混方式、ENR 母炼胶门尼粘度等因素对 PVC/ENR 共混物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR-50,华南热带作物加工设计研究所产品;PVC 树脂(S-1300),齐鲁石化公司产品;重质芳烃油(9303-M),安庆石化总厂研究院产品,其它均为市售工业品。

1.2 试验配方

PVC 50;ENR-50 50;稳定剂 2.5;增塑剂 DOP 20;碱性物质 2.5;重质芳烃油 5;硫化剂 1.5;氧化锌 2.5;硬脂酸

0.5。

1.3 试样制备

将 PVC 树脂、稳定剂、增塑剂 DOP 置于捏合机中,于 80℃下捏合 15min,制成 PVC 母料。

在低温(40—45℃)开炼机上将 ENR 生胶薄通 1—3 次,加入碱性物质,吃尽后加入重质芳烃油,待无明油后薄通下片,制成 ENR 母炼胶。

首先将 PVC 母料塑化 3—6min,然后加 ENR 母炼胶共混均匀,加入硫化剂,动态硫化一定时间后下片。辊温、混合时间、动态硫化时间均变量。

Brabender 混炼工艺参数如下:转速 85r·min⁻¹;油浴温度 150℃。

共混物于 170℃下预热 2min 后,在 15MPa 下热压 10min,保压冷却至 50℃启模。

2 结果与讨论

2.1 辊温对共混物性能的影响

适宜的辊温是保证 PVC 塑化并与 ENR 均匀混合的先决条件,并能提供合适的动态

硫化速度。本实验选择 140—180℃ 温度范围来考察辊温对共混物性能的影响。试验结果如图 1 所示。

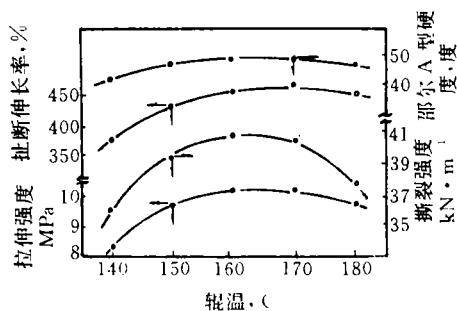


图 1 辊温对 PVC/ENR-50 共混物性能的影响

从图 1 可以看出,拉伸强度和撕裂强度在 160—170℃ 出现最大值。扯断伸长率和硬度在 150—170℃ 变化不大。140℃ 时共混物性能较差,这是由于 PVC 塑化不好,导致所形成的热塑性硫化胶(TPV)相形态不佳造成的。180℃ 时共混物性能下降主要是由于 PVC 分解造成的;另外,180℃ 下硫化速度太快,硫化胶粒子受到剪切的时间太短,分散相粒径大,相态不好,也可能是共混物性能下降的原因。考虑到生产效率等问题,辊温选择 170℃ 是适宜的。

2.2 混合时间对共混物性能的影响

混合时间是指塑化好的 PVC 母料与 ENR-50 母胶在高温塑炼机上的混合时间。混合时间对 PVC/ENR-50 共混物性能的影响如图 2 所示。由图 2 可见,在 3—9min 内,

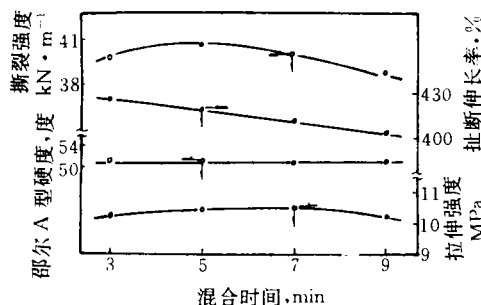


图 2 混合时间对 PVC/ENR-50 共混物性能的影响

混合时间对共混物的性能影响较小,这表明有 3min 的混合时间已足够。从辊筒上的加工行为观察,3min 是 PVC 和 ENR-50 宏观混合均匀的初始时间,延长混合时间并不能改善共混物的性能。这也说明 PVC 与 ENR-50 具有极好的相容性。

2.3 ENR-50 母炼胶门尼粘度对共混物性能的影响

两组分要实现较好的混合,粘度必须相近。当辊温确定后,PVC 的粘度也就随之确定,ENR 母炼胶的粘度则可通过改变母炼胶薄通次数,调整其门尼粘度值来达到与 PVC 粘度的匹配。试验结果如图 3 所示。由图 3 可见,随着 ENR-50 母炼胶门尼粘度的升高,共混物的硬度稍有提高;拉伸强度和撕裂强度在门尼粘度为 18 时出现一峰值;扯断伸长率基本没有变化。因此控制母炼胶的门尼粘度为 18 左右较适宜。

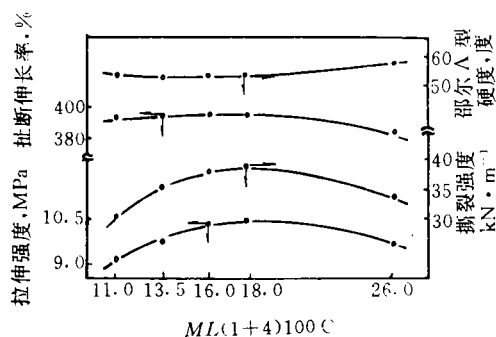


图 3 ENR-50 母炼胶门尼粘度对 PVC/ENR-50 共混物性能的影响

2.4 动态硫化时间对共混物性能的影响

动态硫化是制备 TPV 的关键之一,它不仅影响共混物的相形态和分散相橡胶粒子的大小,而且影响共混物的加工性能和最终性能。动态全硫化的特点是要求在加工过程中橡胶相实现完全的交联。实验表明,PVC/ENR-50 共混物 160℃ 时达到动态全硫化至少需要 15min。动态硫化时间为 15—30min 时,共混物的物性试验结果见图 4。由图 4 可见,扯断伸长率、硬度和撕裂强度在 20min 左

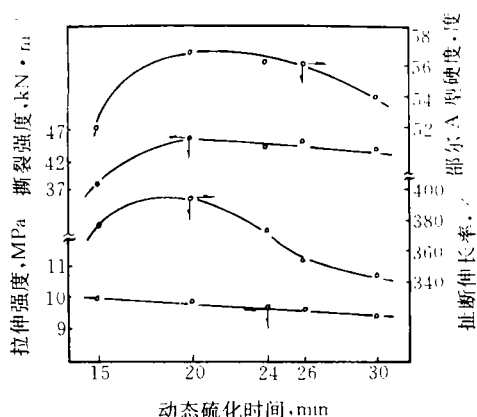


图4 动态硫化时间对 PVC/ENR-50 共混物性能的影响

右出现峰值,拉伸强度呈略微下降的趋势,这说明 20min 的动态硫化时间是适宜的。15min 时性能较差,可能是由于时间短,交联程度低,剪切程度不够,分散相粒径大,分散不均匀所致。当动态硫化时间超过 20min,达到 20—30min 时,各组分热机械降解和氧化裂解增多,从而导致性能下降。因此,在保证动态硫化完全的前提下,应尽量减少动态硫化时间,这样不仅可减少降解,而且还可以节省能源、提高效率。

2.5 共混方式对共混物性能的影响

试验采用了 3 种共混方式,即一阶一段共混方式、两阶一段共混方式和一阶二段共混方式。一阶一段共混方式是指加母炼胶、加硫化剂和动态硫化均一次完成;两阶一段共混方式是指加部分 ENR-50 母炼胶与 PVC 混合,加部分硫化剂,动态硫化一定时间后,加剩余母炼胶和硫化剂,硫化完全后下片;一阶二段共混方式是指全部 ENR-50 母炼胶与 PVC 混合,动态硫化至一定时间后下片,冷却一定时间后再上辊动态硫化完全后下片。试验结果见附表。由附表可以看出,一阶二段、两阶一段与一阶一段法相比对共混物性能无大的改善,表现出与聚丙烯/EPDM 类热塑性弹性体不同的特点,这可能是由于

PVC 类非结晶性树脂制造的弹性体与结晶性树脂有不同的机理所致。二阶二段法工艺繁琐,对性能又无大的改进,故不宜采用。

附表 共混方式对共混物性能的影响

性能	一阶一段法	一阶二段法	两阶一段法
邵尔 A 型硬度,度	57	58	56
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	38.0	40.0	35.6
扯断伸长率, %	400	450	380
拉伸强度, MPa	10.0	10.1	9.6
扯断永久变形, %	20	20	20

2.6 Brabender 密炼室中进行动态硫化的过程分析

加工设备是影响热塑性弹性体性能的重要因素之一。为了与开炼机对比,本试验采用密炼设备,探讨了 PVC/ENR-50 共混物动态硫化全过程的流变性。在 Brabender 密炼室中进行共混,动态硫化全过程的转矩和温度与时间的关系曲线如图 5 所示。

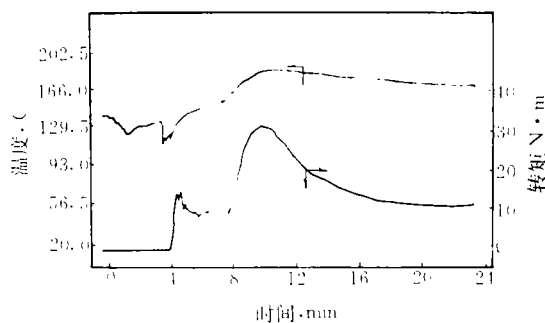


图5 Brabender 混炼全过程的转矩和温度与时间的关系曲线

由图 5 可见,随着塑化、混合、动态硫化的进行,温度、转矩曲线呈现不同的变化。在塑化阶段,转矩不变,温度稍降后又上升。转矩不变,说明在 150℃ 油浴温度下,转子转速为 $80 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, PVC 充分塑化,流动性好。ENR 母炼胶温度低,初始粘度大,使转矩上升,随着混合过程的进行,共混体进一步均一化,粘度随之降低,温度回升,转矩变小。加入交联剂及助交联剂后,共混体粘度迅速增大,橡胶相开始交联,至交联完全时,粘度达到最

大值, 转矩也达到最大, 温度升高到近 180℃。由温度曲线可以明显看出, 动态硫化过程是一个放热过程。由于动态硫化是在剪切场中进行的, 橡胶相在交联过程中粒子存在破坏又重新聚集的反复过程, 动态硫化完全后, 重新聚集过程减弱, 橡胶相粒径在剪切作用下进一步变小, 共混体的流动性变好, 粘度降低, 因此转矩慢慢下降, 到一定时间后, 橡胶相粒径稳定, 共混体的相形态也趋于稳定, 转矩不再下降。由图 5 曲线可以看出, 温度和转矩的稳定期基本上始于同一时间。

3 结论

制备 PVC/ENR-50 共混型热塑性弹性体适宜的工艺条件是辊温 160—170℃, 塑化

3—5min, 混合 3—5min, 动态硫化时间 18—20min, 共混方式采用一阶一段法。

参考文献

- 1 Baker C S *et al.* Epoxidized natural rubber, Rubber Chem. Technol., 1985; 58(1): 67
- 2 Margaritis A G. Miscibility of chlorinated polymers with epoxidized poly (hydrocarbons). Polymer, 1987; 28(3): 497
- 3 Varughese K T *et al.* Miscible blends from rigid poly (vinyl chloride) and epoxidized natural rubber. J. Mater. Sci., 1988; 23(11): 3894

收稿日期 1995-07-21

废轮胎超声波脱硫新工艺

美国《橡胶和塑料新闻》1995 年 7 月 31 日 6 页报道:

阿克隆大学和 National Feedscrew & Machining 公司开发出一种用超声波使废轮胎脱硫的新工艺。

位于俄亥俄州麦西伦的挤出设备和轮胎机械生产者 National Feedscrew 公司产品开发副总裁 Paul Roberson 说: “这是一种令人激动的技术, 它确实奏效。”

该技术是用超声波冲击 10—16 目废轮胎胶粉, 以打开硫化期间形成的化学键。

阿克隆大学模压硫化中心主任 Avraam I. Isayev 称, 这种技术“给人印象深刻”。

主持该项研究的 Isayev 说: “我们 3 年前开始时每小时仅生产 0.91kg (2 磅), 现在每小时可生产 45.4kg (100 磅)”。

据 Isayev 称, National Feedscrew 公司正在制造每小时可生产 136.1kg (300 磅) 的设备。

该项已获专利的工艺是对废轮胎胶粉升温 and 加压, 并用超声波冲击, 而不使用化学药品。

据 Isayev 说, 超声波可在 10^{-6} s 打破碳-硫键和硫-硫键。

据 Isayev 说, 尽管该研究主要是针对废轮胎的, 但该工艺可用于许多种胶料, 包括硅橡胶的再生。

他说, 根据胶料结构, 用于再生的热、压力和超声波的差别很大。

Roberson 说, 该工艺可在一年内实现规模化生产。Isayev 说: “我认为我们现在已准备好进行商业开发, 人们可以边做研究边进行商业化开发。它将提高效益, 因为随着生产规模扩大, 成本将下降。开始时成本或许为 0.45kg (1 磅) 6 美元, 但我们可能将其降至 0.45kg (1 磅) 20 美分。”

然而, 废轮胎管理委员会执行主席 Michael Blumenthal 认为, 这种再生胶可能有应用的局限性, 不能用于轮胎和输送带。Blumenthal 说: “我非常怀疑这种产品会有有价值的用途。”

但是, Roberson 争辩说, 阿克隆大学的科学家们已证实该工艺具有商业化价值。

Isayev 说: “你可以将这种材料再用于使用条件苛刻的产品。我们已经看到这种前景。”

他说: “这种再生胶必须与 NR 并用才能制造新轮胎。”

(吴秀兰译 涂学忠校)