

# 高聚合度聚氯乙烯/SBR 动态硫化 共混物力学性能的研究

廖明义 舒文森 李建丰

(大连理工大学化工学院 116012)

梁爱民

(北京燕山石化公司研究院 102500)

**摘要** 采用动态硫化法制备了高聚合度聚氯乙烯(HPVC)/SBR 共混型热塑性弹性体。考察了硫化体系、硫化条件、相容剂种类和用量以及返炼次数对共混物力学性能的影响。结果表明,加入 1~3 份不同种类的相容剂均可明显改善共混物的力学性能,其中嵌段共聚物 SEBS 的作用效果最佳。

**关键词** HPVC, SBR, 共混, 动态硫化, 相容剂, 力学性能

采用 PVC 与极性橡胶共混是制备共混型热塑性弹性体的主要方法之一,其中对 PVC/NBR 共混物的研究最多。近年来, PVC 与 SBR, BR 等非极性橡胶共混制备热塑性弹性体的研究也引起人们的重视<sup>[1~3]</sup>,主要是由于 PVC 与 SBR 均为价廉易得的聚合物,并且 SBR 等非极性橡胶具有突出的耐寒性,因此,对它们的共混改性研究同时具有理论意义和实用价值。

由于 PVC 和 SBR 的极性不同,溶解度参数相差也很大,直接共混必然效果不佳,因此通常采用加入第三组分并进行动态硫化的方法来提高体系的相容性。在这方面已取得了一些有益的结果,但国内目前对这一体系的研究还不充分,采用的 PVC 也均为低聚合度的,采用高聚合度聚氯乙烯(HPVC)与 SBR 共混制备热塑性弹性体还未见有报道。另外,由于 HPVC 具有一系列优良特性,国内 90 年代已开始生产,因此对其进行改性研究以扩大应用范围更显得十分重要。

本研究采用动态硫化法制备了 HPVC/SBR 共混物,并考察了第三组分对共混物力学性能的影响,旨在得到性能良好的热塑性弹性体。

**作者简介** 廖明义,男,1962 年 12 月出生,副教授。1984 年毕业于大连工学院(现大连理工大学)化工系,后曾在俄罗斯精细化工学院就读并获博士学位。主要从事聚合物共混方面的研究。已发表论文 20 余篇。

## 1 实验

### 1.1 原材料

PVC, 牌号 HP2500, 北京化工二厂产品; SBR, 牌号 1502 和 240S, 均为吉化公司有机合成厂产品; NBR, 牌号 270, 兰州石化公司合成橡胶厂产品; 粉末 NBR, 牌号 P65, 河北红星化工厂产品; 氯化聚乙烯(CPE), 牌号 140B, 山东潍坊化工厂产品; 饱和型苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS), 牌号 Ktron G, Shell 公司产品。

### 1.2 共混物的制备

(1)在双辊开炼机上将 SBR 与各种配合剂混合制成母炼胶。

(2)将 HPVC 与稳定剂、增塑剂等的高速搅拌机中混合均匀。

(3)在双辊开炼机上将混合后的 HPVC 塑化,然后加入 SBR 母炼胶,进行动态硫化,下片。

(4)在 45 t 平板硫化机上压片,制备试样。

### 1.3 力学性能测试

力学性能在岛津 2000A 型电子拉力机上进行测试,拉伸速度为  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化体系的选择

参考文献[3]中的方法,考察了不同硫化体系对共混比为 70/30/10 的 HPVC/SBR/NBR 共混物力学性能的影响。硫化体系组分及共混物力学性能分别如表 1 和 2 所示。

表1 不同硫化体系共混物的配方

组 分	硫化体系			
	1	2	3	4
SBR	100	100	100	100
硫黄	0.2	0.2	0.5	0.5
促进剂 TMTD	0.2	0.2	0.5	0.5
促进剂 CZ	0.4	1.0	1.0	2.0
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0

表2 不同硫化体系对共混物力学性能的影响

项 目	硫化体系			
	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	74	81	82	85
拉伸强度/MPa	5.2	6.0	8.2	10.3
扯断伸长率/%	36	44	106	68
扯断永久变形/%	1.2	1.1	22	8.1

注:各配方胶料的硫化条件均为  $170^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ min}$ 。

由表2可见,增加硫黄或促进剂用量可使拉伸强度、扯断伸长率和硬度增大,但当促进剂用量较大时(4号),虽然拉伸强度较高,但扯断伸长率较低、硬度较高、材料变脆。综合考虑,决定采用3号硫化体系。

## 2.2 硫化条件的选择

对PVC/SBR共混物来说,提高混炼温度有利于力学性能的提高<sup>[4]</sup>。本研究考察了温度对共混物力学性能的影响,结果如表3所示。

表3 温度及NBR用量对共混物力学性能的影响

项 目	混炼温度/ $^{\circ}\text{C}$					
	160 $\pm$ 5			170 $\pm$ 5		
NBR用量/份	0	1	3	0	1	3
拉伸强度/MPa	12.1	11.8	8.5	13.8	15.4	13.8
扯断伸长率/%	17	32	32	16	34.4	64
扯断永久变形/%	2.7	7.0	9.7	0.9	6.5	3.7

注:共混物中HPVC与SBR用量比为80/20。

由表3可见,提高混炼温度对共混物力学性能的改善有利。但当温度超过 $180^{\circ}\text{C}$ 时,硫化速度过快,HPVC也氧化严重,不易加工成型,因此,试验中选择硫化温度为 $(170\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。

动态硫化时间对共混物力学性能也有影响,时间过短,不易成型;时间过长,力学性能较差。动态硫化时间以8 min为宜。

## 2.3 不同相容剂对共混物力学性能的影响

HPVC/SBR为典型的热力学不相容体系。为了得到性能优良的共混物,必须加入相容剂。目前相容剂的选择还缺乏完整的理论,根据笔者以前的研究结果<sup>[4]</sup>,选择了几个不同种类的

共聚物,考察了它们对共混物力学性能的影响,结果如表4所示。

表4 相容剂对共混物力学性能的影响

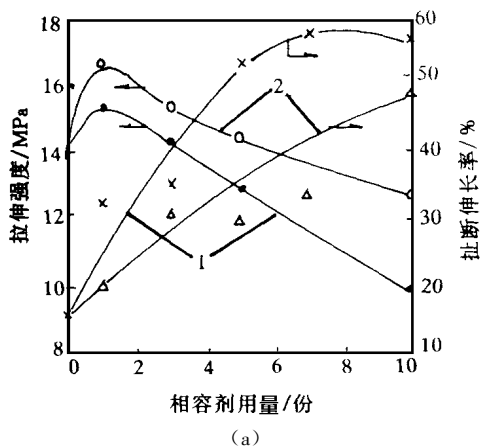
性 能	相容剂种类					
	无	240S	270	P65	CPE	SEBS
邵尔 A 型硬度/度	93	—	92	92	90	94
拉伸强度/MPa	13.8	11.2	15.2	15.1	16.4	15.6
扯断伸长率/%	16	32	32	24	16	40
扯断永久变形/%	0.85	—	6.5	0.8	1.0	8.6

注:表中240S、270和P65为NBR的3种不同牌号;共混物中HPVC/SBR/相容剂的用量比都为80/20/1。

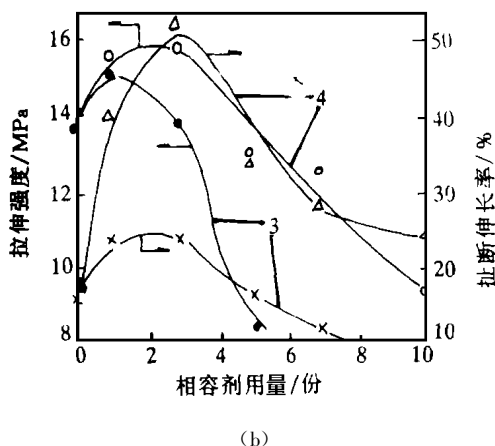
由表4可见,除NBR 240S外,其它共聚物均有较好的相容作用。NBR 240S和NBR270中丙烯腈质量分数分别为0.245~0.275和0.27~0.30,两者十分相近,但作用效果相差甚大,原因不明。

## 2.4 相容剂用量对共混物力学性能的影响

图1所示为各种相容剂的用量对共混物力学性能的影响。



1—NBR 270; 2—CPE



3—NBR P65; 4—SEBS

图1 相容剂用量对HPVC/SBR力学性能的影响

由图 1 可见, 在 HPVC/SBR 共混物中加入 1~3 份相容剂, 共混物的拉伸强度和扯断伸长率均明显增大; 继续增大相容剂的用量, 拉伸强度全都下降, 而扯断伸长率变化不同, CPE 和 NBR 270 胶料增大, 而 NBR P65 和 SEBS 胶料则下降。产生两种变化趋势差别的原因显然与相容剂的结构不同有关。NBR 270 和 CPE 均为无规共聚物, 而 NBR P65 为核-壳结构, SEBS 为嵌段共聚物, 两者均为两相结构, 也许由于结构上的差别导致它们与 HPVC 和 SBR 相互作用, 以及在相界面上的形态的不同<sup>[3]</sup>。详细原因还需进一步研究。

经与文献[2, 6]比较发现, 相容剂的用量对 HPVC/SBR 和 PVC/SBR 两个体系力学性能的影响是不同的, 前者加 1~3 份即有明显的相容效果, 而后者文献报道一般为 5~8 份, 另外, 文献报道多认为<sup>[1~3]</sup>, 无规共聚物 NBR 相容效果最好(未见使用嵌段共聚物), 而本工作中发现, 在改善共混物拉伸强度方面, CPE 和 SEBS 好于 NBR, 在改善扯断伸长率方面, NBR 好于其它聚合物, 但综合考察, SEBS 的作用效果最好, 这一结果与文献[7]中的理论观点相一致, 即嵌段共聚物中不同的嵌段与共混物组分相互作用存在空间上的优势。

### 2.5 返炼对共混物力学性能的影响

热塑性弹性体的突出优点是可塑化成型, 重复使用, 因此, 本工作对 HPVC/SBR 共混物多次返炼来考察其热塑性, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 随着返炼次数的增加, 共混物的力学性能没有明显的变化, 表明共混物具有良好的热塑性, 可反复使用。

## 3 结论

(1) 在热力学不相容的 HPVC/SBR 共混物

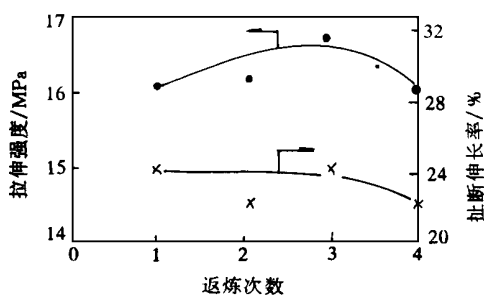


图 2 返炼次数对共混物力学性能的影响

中加入少量的共聚物作为相容剂, 采用动态硫化法, 可以制得工艺相容且性能良好的热塑性弹性体。

(2) 加入 1~3 份相容剂可明显提高共混物的拉伸强度和扯断伸长率, 但无规共聚物和嵌段共聚物作用效果存在一定的差别, 嵌段共聚物 SBES 的作用效果较好。

(3) 返炼对共混物力学性能无影响, 表明共混物具有良好的热塑性。

## 参考文献

- 张隐西, 张 勇. PVC/BR 或 SBR 共混体系的研究. 高分子材料科学与工程, 1989, 5(1): 66~73
- 沙世清, 张 涛, 谢忠麟. 动态硫化 PVC/SBR 共混型热塑性弹性体的研究. 橡胶工业, 1993, 40(5): 297~300
- 郭红革, 赵树高, 傅 政. 动态硫化 PVC/SBR 共混体系的研究. 橡胶工业, 1997, 44(8): 451~454
- 廖明义. 共聚物相容作用的预测和初步验证. 橡胶工业, 1997, 44(9): 515~520
- Asaketha R, Thomas S, Kumaran M G. The technological compatibilization of NR/PS blends by addition of natural rubber-g-polystyrene. Rubber Chem. and Technol., 1995, 68(2): 671~687
- 赵金义, 杨文君, 周田新. PVC/SBR 共混改性的研究. 橡胶工业, 1995, 42(7): 409~413
- Paul D R, Newman S. Polymer blends. Vol 2. New York: Academic Press 1978. 203

收稿日期 1998-11-24

## Study on Mechanical Properties of Dynamically Cured HPVC/SBR Blend

Liao Mingyi, Shu Wenmiao and Li Jianfeng

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Liang Aimin

(Beijing Yanshan Petrochemical Co. 102500)

**Abstract** A HPVC/SBR blended TPE was prepared by dynamic vulcanization. The effect of the

curing system and condition, the compatibilizer kind and level and the remilling number on the mechanical properties of the blend was investigated. The results showed that the mechanical properties of blend were significantly improved by adding 1 ~ 3 phr of different compatibilizers, in which a block copolymer, SEBS was the most effective.

**Keywords** HPVC, SBR, blend, dynamic vulcanization, compatibilizer, mechanical properties

## 关于表彰对我国橡胶工业发展和科技进步 做出重要贡献人员的联合通知

1989 年在中华人民共和国成立 40 周年之际,原化工部橡胶司、中国橡胶工业协会、中国化工学会橡胶专业委员会曾联合举办报告会并表彰对我国橡胶工业发展和科技进步做出贡献的人员。此项工作对于增强行业凝聚力、激励科技人员及企业家为橡胶工业发展和科技进步的献身精神起到了很好的作用。中国化工学会橡胶专业委员会 1997 年承德召开的五届一次委员会会议,提议在建国 50 周年、橡胶专业委员会成立 20 周年之际,再次举办全国橡胶技术研讨会并表彰为行业发展和科技进步做出重要贡献的人员。经研究,此项工作由中国橡胶工业协会、中联橡胶(集团)总公司和中国化工学会橡胶专业委员会共同筹办,现决定联合发出通知如下:

### 一、表彰人员的范围及条件

1. 在 1999 年 9 月 30 日前从事橡胶工业服务达 30 年以上、对我国橡胶工业发展和科技进步有重要贡献、在行业中有较高声望的司局级管理人员。在职司局级管理人员原则上各单位只限一人。
2. 荣获国家科技进步一、二等奖并在生产中推广应用的项目主要负责人,以及被公认对橡胶行业有重要贡献的正高级技术职称的技术或经济类人员。
3. 对橡胶工业科技进步做出重要贡献的(全国劳动模范或全国五一奖章获得者)知名企业家。
4. 以上三条均包括在本行业办理了退休手续符合上述条件的人员。1989 年受到表彰的人员,此次不再表彰。

### 二、推选和确认办法

1. 中国橡胶工业协会各会员单位、中联橡胶(集团)总公司各成员单位、橡胶专业委员会各团体会员单位、各省市化工厅局及大专院校、科研院所,按照上述条件及范围,认真推选,并按要求填好表格(表格不够可以复印),签署意见并加盖公章,于 1999 年 5 月 30 日前寄橡胶专业委员会秘书处。各单位申报名单在一人以上者,请注明排列顺序,以备讨论时参考。
2. 由中国橡胶工业协会、中联橡胶(集团)总公司和橡胶专业委员会组成工作班子,严格按照表彰条件及范围,将提交的名单进行汇总整理,提出初步意见。
3. 由三个单位组成评审委员会,按条件确认最终表彰名单。

### 三、表彰办法

1. 在 '99 全国橡胶技术研讨会暨行业表彰大会上宣读表彰名单。
2. 授予荣誉证书及纪念品。
3. 在《中国橡胶》、《橡胶工业》及《合成橡胶工业》等刊物上发表表彰名单。

中国橡胶工业协会  
中联橡胶(集团)总公司  
中国化工学会橡胶专业委员会