

补强剂和共混工艺对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响*

张军, 钟山, 丁家海

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:在选择三元共聚尼龙(PA)、聚氯乙烯(PVC)、丁腈橡胶(NBR)为主体材料,制备 PA/PVC/NBR(10/30/60)三元共混弹性体的工作基础上,进一步探讨了填料品种和用量、共混温度、加料顺序等因素对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体的影响。试验结果表明:在 PA/PVC/NBR(10/30/60)共混体系中,补强型填料的补强效果优于非补强型的填料,6种填料补强效果依次是:快压出炭黑 > 半补强炭黑 > 白炭黑 > 活性重质 CaCO_3 > 陶土 > 滑石粉。快压出炭黑的适宜用量是 20~50 份。在制备 PA/PVC/NBR 三元共混物时,适宜的共混温度是 122~140,并且采用二段法共混工艺制得的共混物性能优于采用一段法共混工艺。

关键词:三元共聚尼龙;聚氯乙烯;丁腈橡胶;填料;补强;共混温度;共混工艺

中图分类号: TQ 330.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2002)06-0005-05

选择 PA、PVC 和 NBR 为主体材料,采用高温机械共混、化学交联工艺制得了 PA/PVC/NBR(10/30/60)三元共混弹性体^[1],该三元共混弹性体具有较好的力学性能、耐油耐溶剂性能,同时扫描电镜的试验结果证实:PA/PVC/NBR 三元共混体系具有较好的相容性。笔者在前文^[1]的工作基础上,进一步探讨了补强剂品种和用量、共混温度、共混工艺等因素对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚酰胺(PA):三元共聚尼龙,采用 6、66、1010 共聚而成, $m(6) : m(66) : m(1010) = 70 : 20 : 10$,上海赛璐璐厂产品;聚氯乙烯树脂(PVC):SG-5

型,上海天源化工厂产品;NBR:型号 NBR3604, $w(\text{AN}) = 36\% \sim 40\%$,兰州石油化工公司橡胶厂产品;活性重质 CaCO_3 1000 目,南京新浦化工有限公司产品;陶土:325 目,苏州中国高岭土公司产品;滑石粉:400 目,安徽阜阳化工厂产品;白炭黑:沉淀法,安徽无为化工厂产品;半补强炭黑(SRF):四川卢州炭黑厂;快压出炭黑(FEF):南京江北炭黑厂产品;邻苯二甲酸二辛酯(DOP):南京秦淮化工厂产品;过氧化二异丙苯(DCP):上海高桥化工厂产品;复合稳定剂:江都化工总厂产品;复合润滑剂:自制。

1.2 仪器及设备

SK-160B 型双辊筒炼塑机:上海橡胶机械厂生产;XK-160 型炼胶机:广东湛江机械厂生产;25 t 平板硫化机:上海第一橡胶机械厂生产;LH-A 型硫化仪:北京化工机械实验厂生产;LX-A 硬度计:上海六菱仪器厂生产;XQ-250 型橡胶强力试验机:上海非金属试验机厂生产;

收稿日期:2002-04-01

作者简介:张军(1964-),男,江苏姜堰人,在职博士生,副教授,主要从事聚合物材料改性及功能高分子方面研究工作,已出版专著 1 部,参编 1 部,发表论文 60 余篇。

*江苏省科委资助项目(BJ99024)

DL - 401A 型老化箱:上海实验仪器厂生产;
TG3D8A 型电光分析天平:上海天平仪器厂生产;
SX - 40 型扫描电子显微镜:日本明石公司生产。

1.3 试样制备

1.3.1 基本配方(质量份)

PA 10, PVC 30, NBR 60, DOP 15, 复合润滑剂 1, 复合稳定剂 1.5, 防老剂 D 1, 补强剂的品种和用量均采用变量。

1.3.2 PVC 树脂的预塑化

将 PVC 树脂、增塑剂 DOP 及复合稳定剂准确称量后置于容器中,放入 120 °C 电热干燥箱中加热 30 min,期间每隔 5 min 左右搅拌一次,待增塑剂完全被 PVC 树脂吸收后即制得预塑化的 PVC 混合粉料,冷却后称重待用。

1.3.3 NBR 的塑炼及含防老剂 D 的 NBR 母炼胶的制备

控制二辊炼胶机的辊隙 0.5 mm 左右,辊温 40~45 °C,将 NBR 和 1 份防老剂 D 一同放入炼胶机中进行薄通 10 次,制得塑炼的含防老剂 D 的 NBR 母炼胶。

1.3.4 高温制备 PA/PVC/NBR 的三元共混物

(1) 将双辊炼塑机的温度控制在 120~130 °C,加入 PA 和复合润滑剂,待 PA 熔融包辊并与复合润滑剂混匀后,加入 NBR 母炼胶,共混均匀后薄通 3 次出料待用。

(2) 将双辊炼塑机的温度继续升至 150 °C 左右,控制辊距 0.5 mm,加入 PVC 预塑化的粉料,使之预化包辊后加入 PA/NBR 混合物进行共混,打 5 次薄通后出料待用。

1.3.5 低温混炼

控制二辊炼胶机的温度在 50 °C 左右,投入经高温共混制得的 PA/PVC/NBR 三元共混物,包辊后加入氧化锌、炭黑、硫化剂等助剂,混匀后打 5 次薄通出料。

1.3.6 硫化

采用硫化仪首先测出混炼胶于 160 °C 时正硫化时间,然后在 50 t 平板硫化机上硫化试片,停放 24 h 后测试性能。

1.3.7 不同共混工艺制备 PA/PVC/NBR 的三元共混弹性体

(1) 一段共混:首先控制双辊炼塑机辊筒的

辊温于 120 °C 左右加入 PA 和复合润滑剂,包辊后加入全部 NBR 母炼胶共混均匀,得 PA/NBR 合炼胶,然后控制辊温至 150 °C 加入 PVC 预塑化粉,塑化包辊后加入 PA/NBR 合炼胶,高温共混均匀。最后在低温炼胶机(50 °C 左右)加入补强剂、硫化剂等助剂混炼均匀。

(2) 二段共混:首先控制双辊炼塑机的辊温于 120 °C 左右加入 PA 和复合润滑剂,包辊后加入 1/2 NBR 母炼胶,得到含部分 NBR 的 NBR 合炼胶。然后控制辊温至 150 °C 加入 PVC 预塑化粉,塑化包辊后加入 PA/NBR 合炼胶,高温共混均匀。最后控制低温炼胶机辊温在 50 °C 左右,加入 PA/PVC/NBR 三元共混物,包辊后加入剩余的 1/2 NBR,共混均匀后再加入补强剂、硫化剂等助剂混炼均匀。

1.4 性能测试

1.4.1 力学性能测试

力学性能测试按国家标准进行。

1.4.2 耐介质性能试验

耐介质性能试验按国标 GB/T 1690 进行。

(1) 耐 32[#] 机油,在 23 °C 下,24 h 后,测定质量变化率 $w\%$ 。

(2) 耐溶剂[$v(\text{苯}) : v(120\text{# 汽油}) = 1 : 3$],在 23 °C 下,24 h 后,测定质量变化率 $w\%$ 。

1.4.3 扫描电镜分析

将试片先在液氮中脆断,表面喷金后,在电镜下观察共混高聚物的相结构。

2 结果与讨论

2.1 补强剂的影响

在文献中^[1],发现在 PA/PVC/NBR 三元共混体系中,尽管 NBR 是非自补强型的橡胶,硫化胶的自身强度差,但当共混比 $m(\text{PA}) : m(\text{PVC}) : m(\text{NBR}) = 10 : 30 : 60$ 时,即使不使用炭黑,PA/PVC/NBR 三元共混弹性体的拉伸强度仍然高达 21.3 MPa,这完全是 PA、PVC 强极性、高强度的高分子材料对 NBR 的补强所致。因此,在 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体中共选择 3 种补强型填料(半补强炭黑、快压出炭黑、白炭黑)和 3 种非补强型填料(陶土、滑石粉、重质 CaCO_3) 等 6 种补强(填充)剂进行了对比试验,考察其对三元共混

弹性体性能的影响,结果见表1所示。试验结果表明:在 PA/PVC/NBR(10/30/60)三元共混体系中,三种补强型填料在补强效果上仍然占有优势,但与非补强型填料的效果相差不大,采用补强型填料制得的 PA/PVC/NBR 共混物具有较高的拉

伸强度、撕裂强度和较高的硬度,但对耐油耐溶剂性能、伸长率等性能影响不大。从填料对拉伸强度的影响顺序来看,补强效果依次是:快压出炭黑 > 半补强炭黑 > 白炭黑 > 活性重质 CaCO_3 > 陶土 > 滑石粉。

表1 补强(填充)剂品种对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响¹⁾

性能	补强剂					
	快压出炭黑	半补强炭黑	补强剂白炭黑	活性重质 CaCO_3	滑石粉	陶土
硬度(邵氏 A)	78	75	75	68	65	67
拉伸强度/MPa	21.3	19.2	17.2	16.2	12.4	15.9
伸长率/%	350	330	410	410	360	490
拉伸永久变形/%	12	5	17	9	8	32
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	39.2	38.4	35.2	26.2	21.8	38.1
耐油质量变化率 w/%	-0.1	-0.1	-0.1	-0.02	-0.03	-0.03
耐溶剂质量变化率 w/%	13.9	13.9	14.7	15.9	15.6	15.0

1) 基本配方: PA/PVC/NBR(10/30/60) 100, DOP 15, 复合稳定剂 1.5, 复合润滑剂 1, DCP 1, 防老剂 D 1, 填料 30。

2.2 快压出炭黑用量的影响

从上面的讨论可知,在 PA/PVC/NBR(10/30/60)三元共混弹性体,补强型填料对共混物的补强效果仍然具有优势。试验中选择快压出炭黑 10~50 份变量,考察了快压出炭黑用量对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体力学性能的影响(见图1~图4)。分析图1~图4可以发现:

随着快压出炭黑用量的增加,PA/PVC/NBR 三元共混弹性体的拉伸强度、撕裂强度、硬度均呈上升趋势,耐油耐溶剂性能明显改善,尤其是炭黑的用量在 20 份以上时出现明显的补强效果。但当快压出炭黑用量超过 30 份时,伸长率下降幅度较大。综上所述,快压出炭黑的适宜用量为 20~50 份。

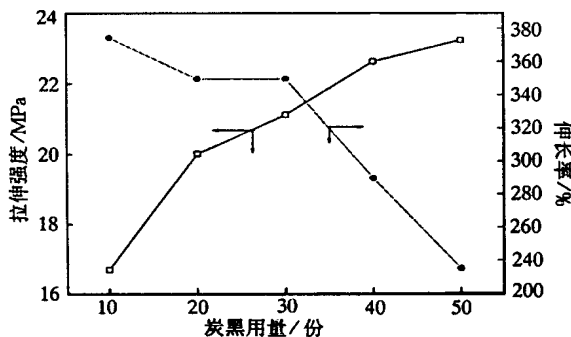


图1 炭黑用量对共混物拉伸强度和伸长率的影响

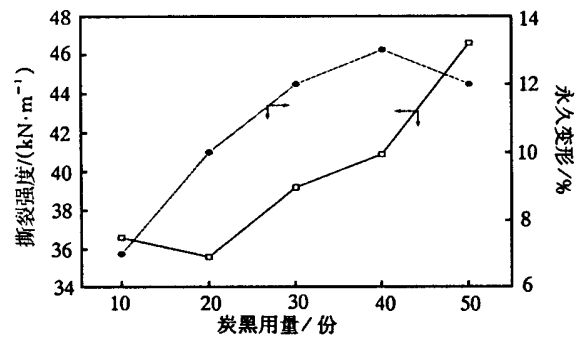


图2 炭黑用量对共混物撕裂强度和永久变形的影响

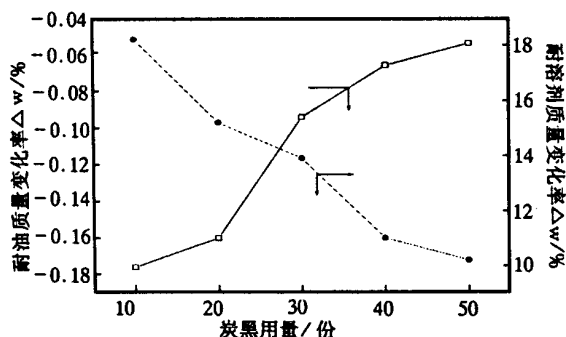


图3 炭黑用量对共混物耐油耐溶剂性能的影响

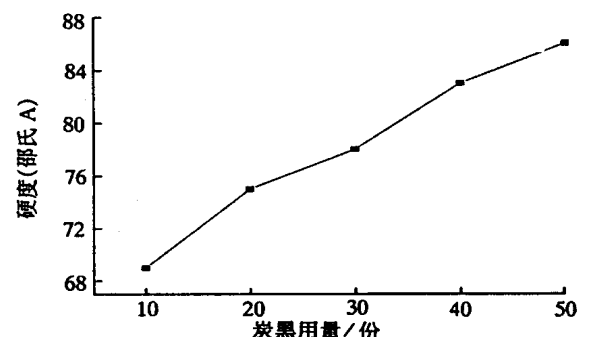


图4 炭黑用量对共混物硬度的影响

2.3 共混温度的影响

采用机械共混法制备橡/塑高分子共混物是一种简单、易行的方法,但为了使共混体系达到最佳的共混效果,使三元共混体系分散均匀,这里探讨了共混温度对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响。选择共混温度 122~170,有关共混温度对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响见表 2。

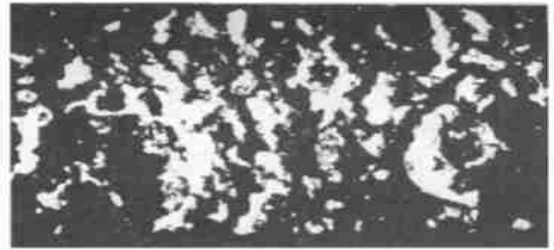
试验结果表明:随着共混温度的增加,PA/PVC/NBR 三元共混物的拉伸强度、撕裂强度和伸长率均呈下降趋势,尤其是共混温度超过 150,下降幅度较大,适宜的共混温度是 120~140,其中尤以选择 120~130 为佳。对于 PVC/NBR 二元共混体系一般选择 155~170 共混温度较为适宜^[2]。这里出现的适宜的共混温度 120~140,分析可能存在如下几方面的原因:三元共聚尼龙规整性的破坏,导致结晶能力下降,熔点下降,120 即可熔融,因此含有 PA/PVC/NBR 三元共混物在 120~140 共混时,PA 能熔融;在一般的 PVC/NBR 二元体系中,PVC 通常采用 SG-2 或 SG-3 型树脂,分子量(聚合度)较大,需要较高的共混温度,所得共混物力学性能较好,而使用 SG-5 型 PVC 树脂时,其分子量(聚合度)相对较低,同时制备 PVC 预塑化粉时,加入了 50 份增塑剂 DOP(相对于 100 份 PVC 计),因而塑化温度进一步降低,在 122~140 之间可塑化;在较高的温度下共混时,会引起 PVC 树脂降解,导致共混物力学性能恶化。

表 2 共混温度对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响

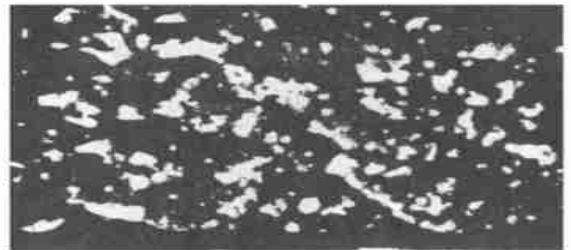
性能	共混温度/					
	122	130	138	150	160	170
硬度(邵氏 A)	75	78	78	78	76	77
拉伸强度/MPa	25.3	24.6	22.9	21.1	21.8	22.0
伸长率/%	340	350	355	350	300	290
拉伸永久变形/%	8	6	9	12	12	5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43.1	42.9	43.5	39.2	36.0	34.5

共混温度对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体微观结构的影响见图 5 所示。其中 a、b、c 分别是在 122、138 和 160 温度下共混并放大 1 000 倍的扫描电子显微镜照片。从图 5 的电镜照片可以看出:随着共混温度的升高,PA/PVC/NBR 三元共混体系的分散效果越来越好,粒子分散尺寸变小且均匀。这是因为在 100 以前 PVC 仍保持三级

粒子(粒子尺寸 100~200 μm),124 左右三级粒子大量破坏,至 150 以上时三级粒子(1~2 μm)才开始熔融,并有可能破碎成微区粒子^[3]。至于在 150 以上共混时,虽然微观结构上看到的是粒子分散得更均匀,但力学性能不但没有改善,反而下降,这主要是与高温共混时更多引起 PVC、PA、NBR 等高分子材料发生断链、降解并占主导地位有关。



(a) 共混温度 122



(b) 共混温度 138



(c) 共混温度 160

图 5 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体在不同温度下的 SEM 照片(×1 000)

2.4 加料方式的影响

橡/塑共混物,尤其是多元橡/塑共混物在共混时加料方式(加料顺序)对共混物性能有直接影响,共采用一段直接共混和二段共混(又称稀释法)两种共混法,对 PA/PVC/NBR 三元共混物进行探讨,其对 PA/PVC/NBR 共混物力学性能影响见表 3 所示。从表 3 的试验结果可以看出,采用二段共混物制得的 PA/PVC/NBR 三元共混弹

性体的力学性能稍优于一段共混法,这主要表现在拉伸强度和伸长率上。这是因为采用二段共混法可以调整和控制分散相粒径大小和分布,使粒径分布曲线变窄,大粒径的拖尾部分大大地减少^[4],同时一半 NBR 在低温下加入,又可以防止 NBR 在高温降解,对提高力学性能有帮助。

表3 加料方式对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体性能的影响

性能	加料方式	
	一段共混	二段共混
硬度(邵氏 A)	78	75
拉伸强度/MPa	21.1	23.6
伸长率/%	350	360
拉伸永久变形/%	12	7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39.2	39.1

3 结论

(1) 在 PA/PVC/NBR (10/30/60) 三元共混物中,补强型填料的补强效果优于非补强型填料,但两类填料补强效果的差异不大。6 种填料对 PA/PVC/NBR 三元共混弹性体的补强效果依次

是:快压出炭黑 > 半补强炭黑 > 白炭黑 > 活性重质 CaCO₃ > 陶土 > 滑石粉。

(2) 在 PA/PVC/NBR (10/30/60) 三元共混物中,快压出炭黑用量在 20 份以上即出现明显的补强效果,且用量在 10~50 份随着其用量增加,拉伸强度、撕裂强度、硬度均呈上升趋势,耐油耐溶剂性能明显改善,但体系的伸长率下降。

(3) PA/PVC/NBR 三元共混弹性体适宜的共混温度为 120~140,超过 150,共混性能下降。二段共混法制得共混物的性能优于一段共混法。

参 考 文 献:

- [1] 张军,丁家海,钟山.三元共聚尼龙/聚氯乙烯/丁腈橡胶三元共混弹性体的研究[J].弹性体,2002,12(4):1-6.
- [2] 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(2):115-118.
- [3] 邓本诚,李俊山.橡胶塑料共混改性[M].北京:中国石化出版社,1996.
- [4] 陈耀庭.橡塑并用讲座[J].橡胶工业,1983,30(1):36.

Influence of reinforcing agents and blending technology on properties of PA/PVC/NBR ternary blending elastomer

ZHANG Jun, ZHONG Shan, DING Jia-hai

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

Abstract: In this paper, ternary blending elastomer with copolyamide - nylon 6/66/1010 copolymer (PA), polyvinyl chloride resin (PVC) 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 fillers, blending temperature and blending technology on the properties of PA/PVC/NBR ternary blending elastomer were discussed. The experimental results showed that in ternary blending elastomers (PA/PVC/NBR = 10/30/60, mass ratio) the reinforcement order of the different fillers should be fast extruding furnace black > semi-reinforcing furnace black > silica > treated calcium carbonate > clay > talcum powder. The tensile strength of PA/PVC/NBR blends increased by adding fast extruding furnace black 20~50phr. And also the better blending technology was blending temperature 122~140 and two-step blending method.

Key words: copolyamide (nylon 6/66/1010 copolymer); polyvinyl chloride resin; acrylonitrile-butadiene rubber; filler; reinforcement; blending temperature; blending technology