

# 动态硫化 PVC/NBR 共混型热塑性弹性体的制备与研究

丁雪佳 申长雨  
( 郑州工业大学塑料模具研究所)

朱玉俊 吴社毛  
( 北京化工大学高分子系, 100029)

**摘要** 本文选用硫磺硫化体系, 用动态硫化法制备 PVC/NBR 共混型热塑性弹性体 (TPE), 该材料具有强度高、永久变形小和可重复加工等特点。考查了共混时间、交联剂含量等因素对材料力学性能及共混比对流变性能的影响。

通过透射电子显微镜观察, PVC/NBR 共混物呈现出明显的两相结构。交联的 NBR 为分散相, 分散于 PVC 连续相中。

动态硫化 PVC/NBR 共混型热塑性弹性体在压缩永久变形、扯断永久变形、耐油及耐老化等主要性能上均优于简单机械共混物。

**关键词** 动态硫化 热塑性弹性体 聚氯乙烯 丁腈胶  
**中国分类号** TQ334.9

## 1 引言

Coran<sup>[1]</sup>对用动态硫化法制备的橡塑共混物的研究表明: 该材料适用高结晶性能树脂作为硬相材料。但是, 以聚烯烃为树脂相制得的 TPE 存在硬度高、永久变形大等突出问题<sup>[2]</sup>。用聚氯乙烯 (PVC) 这样无定形聚合物与通用橡胶进行硫化共混的研究报道不是很多<sup>[3]</sup>, 并且多是对 PVC/橡胶共混型热塑性弹性体结构与性能关系的研究, 而且回避挤出流动性这一热塑性体的主要性质。本文从制备 TPE 考虑, 研究了动态硫化和非硫化型 PVC/NBR 共混物的性能, 并对动态硫化共混物的流动性进行了考察。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

丁腈橡胶 (NBR): NBR-26, 兰州化学工业公司生产; PVC: SG-4 型, 北京化工二厂生产; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 太原化工农药厂生产, 化学纯。

### 2.2 基本配方

除考察硫化剂变化的影响以外, 文中所用基本配方: 共混物 (PVC + NBR) 100 重量份, DBP 70, 硬脂酸钙 2.0, 硬脂酸锌 1.5, 硬脂酸 2.0, 氧化锌 5.0。

收稿日期: 1996-06-12

2.3 共混物的制备

将 PVC、增塑剂和助剂在高速混合器中预混，然后在 150℃ 在热辊开炼机上塑化，加入混炼的 NBR 母料胶，一定时间后出片。所得共混物在平板硫化机中 160℃ 模压 5min，冷却 5min 制得试片。

2.4 力学性能测试

按 GB528－82 标准，测强伸性能；按 GB2411－80 测硬度；按 GB530－81 测撕裂强度；按 GB7759－77 测压缩永久变形。

2.5 流变性能测试

Instron 3211 毛细管流变仪测共混物交联前后的流变性能。

2.6 形态分析

试片在液氮深度冷却下进行超薄切片，用 OsO<sub>4</sub> 染色后，用透射电子显微镜，观察试样的形态结构。

2.7 溶胀及耐溶剂抽出实验

按 GB16980－82 方法进行，溶剂为 120# 汽油/甲苯 ( 75/25 ) 。

2.8 热空气老化实验

在 401 老化箱中进行，温度 70℃，时间 7 天。

3 结果与讨论

3.1 反应条件对 TPE 性能的影响

3.1.1 加料顺序对性能的影响。

考察以下加料顺序对动态硫化 PVC/NBR 共混物性能影响 ( 见表 1)

- ( 1) a 法 在冷辊开炼机上将 ZnO、S、HSA、促 M 和促 DM 加入 NBR 胶中制得母胶料，在热辊上将母胶料加入已塑化的 PVC 中。
- ( 2) b 法 冷辊上将 ZnO、HSA、促 M、促 DM 加入 NBR 中，待母胶与 PVC 在热辊上混匀后，加入 S。
- ( 3) c 法 全部加料过程在热辊开炼机上进行。

表 1 加料顺序对性能的影响

性 能	a 法	b 法	c 法
硬度，邵氏 A	73	73	73
100% 定伸应力，Mpa	5. 3	4. 5	4. 7
拉伸强度，Mpa	14. 4	17. 1	16. 1
扯断伸长率，%	448	436	440
扯断永久变形，%	20	24	24
撕裂强度，KN/m	48. 0	47. 5	43. 7

注：PVC/NBR 100/40，S 1. 3，M/D ( 相对) 5/1

结果表明：三种加料方式所得 TPE 硬度相同，100% 定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率及永久变形相差不大。由于动态硫化温度较高，在辊上停留时间较长可导致 PVC 或 NBR 分解，以

a 法为宜。

3.1.2 促进剂相对用量对性能的影响见表 2

表 2 促进剂 ( M/D) 相对用量对性能的影响

性 能	6/1	7/1	8/1	9/1
硬度, 邵 A	70	68	68	69
100%定伸应力, Mpa	4. 0	4. 1	4. 3	4. 3
拉伸强度, Mpa	12. 8	13. 5	12. 9	13. 1
扯断伸长率, %	444	484	440	480
扯断永久变形, %	43. 7	40. 9	41. 6	43. 3
撕裂强度, KN/m	32	44	36	40

注: PVC/NBR 100/40, S 1. 0

促进剂 M/D 相对用量从 6/1—9/1 变化, 共混物各种性能变化不大。总的看来, 促进剂 M/D 相对量 7/1 时, 力学性能较好, 但从出片情形看, M/D 相对量为 8/1 时外观较平滑。

3.1.3 硫磺用量对性能的影响见表 3

表 3 硫磺用量对性能的影响

性 能	0. 5	0. 75	1. 0	1. 25	1. 5
硬度, 邵 A	68	68	68	68	68
100%定伸应力, Mpa	3. 7	4. 0	4. 3	3. 6	3. 3
拉伸强度, Mpa	11. 7	10. 7	12. 9	11. 6	12. 2
扯断伸长率, %	508	444	440	552	564
扯断永久变形, %	52	48	36	52	52
撕裂强度, KN/m	39. 4	38. 1	41. 6	38. 7	36. 0

注 : PVC/NBR 100/40, M/D ( 相对) 8/1

由表 3 可见: 硫磺量从 0. 5 份增加到 1. 5 份时, 共混物硬度没变化。S=1. 0 份, 共混物的定伸、拉伸及撕裂强度最大, 永久变形最小。

3.1.4 共混时间对 TPE 性能的影响见表 4

表 4 不同时间制得的共混物的性能

性 能	7	10	12	15	18
硬度, 邵 A	66	67	67	68	67
100%定伸应力, Mpa	2. 8	3. 2	3. 4	4. 3	3. 2
拉伸强度, Mpa	10. 5	10. 7	12. 3	12. 9	11. 9
扯断伸长率, %	428	412	460	440	440
扯断永久变形, %	46	40	42	36	42
撕裂强度, KN/m	35. 4	37. 1	38. 5	41. 6	39. 6

注 : PVC/NBR 100/40, S1. 0, M/D ( 相对) 8/1

硫化时间对性能影响很大。从表 4 知, 在 15min 综合性能较好。

3.2 动态硫化共混物与简单共混物性能比较见表 5

表 5 动态硫化共混物与简单共混物性能对比

类 性	型 能	动态硫化			简单共混	
		100/40	100/100	100/0	100/40	100/100
硬度，邵 A		68	59	72	64	58
100%定伸应力，Mpa		4. 3	1. 4	3. 3	2. 6	1. 5
拉伸强度，Mpa		12. 9	7. 8	11. 3	9. 1	7. 0
扯断伸长率，%		440	688	428	576	880
扯断永久变形，%		36	32	68	76	74
撕裂强度，KN/m		41. 6	29. 4	33. 7	30. 1	26. 9
压缩永久变形，% ( 23℃ × 70h)		8. 8	4. 2	/	10. 9	9. 3
压缩永久变形，% ( 70℃ × 70h)		10. 4	5. 4	/	11. 7	10. 4
耐油性，△G % ( 70℃ × 72h)		－13. 5	－12. 04	－19. 30	－18. 78	－13. 4
冲击弹性		16. 0	22. 0	/	16. 2	21. 5

注：共混物为 PVC/NBR

从表 5 看出，动态硫化共混物在定伸、拉伸、撕裂强度，压缩永久形变、扯断永久形变、耐油等主要性能上均优于简单机械共混物。

3.3 热空气老化实验见表 6

表 6 动态硫化共混物的耐老化性

PVC/NBR	70℃ × 7 天老化性能保持率 ( % )					
	硬度	100%定伸应力	拉伸强度	撕裂强度	扯断伸长率	扯断永久变形
100/40	100. 0	116. 3	108. 5	114. 0	90. 9	100. 0
100/100	98. 1	150. 0	115. 0	128. 2	87. 2	75. 0

老化后除伸长率降低外，其它性能均增加。这可能是继续交联的缘故。

3.4 动态硫化共混物的热塑性

TPE 的重要性能之一是具有热塑性。实验发现，用本法制得的 PVC/NBR TPE，可多次进行返炼。返炼后共混物的物机性能与返炼前基本一样，见表 7

表 7 返炼再生对性能的影响

PVC/NBR	100/20			100/25			100/40		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
硬度，邵 A	70	72	73	70	72	73	68	70	72
100%定伸应力，Mpa	3. 7	4. 1	5. 13	3. 8	3. 4	4. 34	3. 3	4. 2	4. 2
扯断伸长率，%	460	476	448	472	480	480	440	524	520
拉伸强度，Mpa	14. 6	13. 6	14. 61	12. 5	12. 4	13. 81	12. 9	11. 9	13. 8
扯断永久变形，%	48	44	40	44	40	44	36	36	40

3.5 动态硫化共混物的流变性能

PVC/NBR 共混物的流变曲线见图 1

注：2-n=0.398, PVC/NBR 100/20 TPE  
1-n=0.441, PVC/NBR 100/40 TPE  
3-n=0.477, PVC/NBR 100/40 简单机械共混物

三者均为 n 小于 1 的切力变稀的假塑性流体，动态硫化 PVC/NBR TPE 流动性好于简单机械共混物。

3.6 动态硫化热塑性弹性体的形态结构

聚合物的共混物是一种多相结构的材料，其性能取决于形态结构，取决于相界面间相互作用的强弱及分散相颗粒的尺寸。由于 PVC、NBR-26 溶解度参数相近，根据热力学相容原理，这种体系是相容的。从图 2-1、2-2 可以看到：采用动态硫化法制备的 PVC/NBR TPE，在配比为 100/40、100/80 时，NBR 均为分散相，PVC 为连续相，同时可以看到，在 NBR 分散相内，包藏一些 PVC 的结构，证明 PVC、NBR-26 有好的相容性。

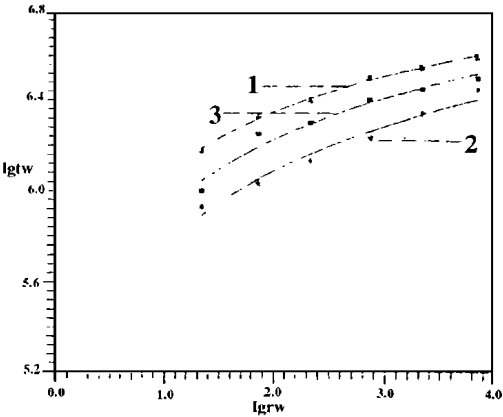


图 1 PNC/NBR TPE 的流变曲线

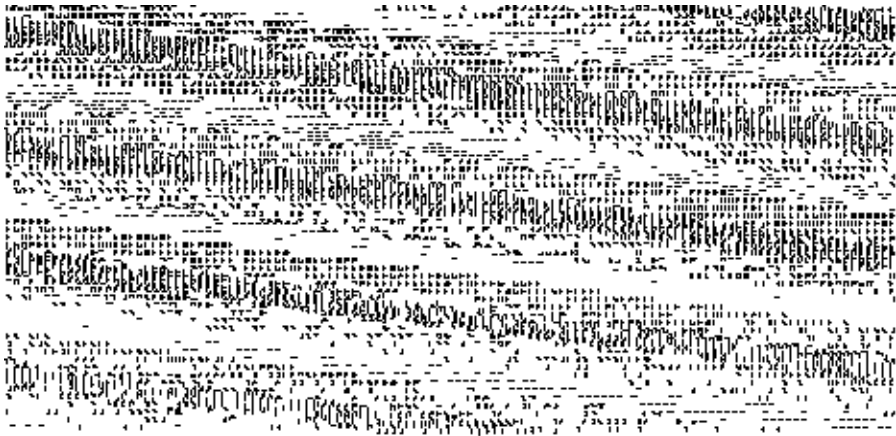


图 2-1 为 PVC/NBR 100/40 TEM (放大倍数 7000)      图 2-2 为 PVC/NBR 100/80 TEM (放大倍数 7000)

4 结 论

- 4.1 采用不同加料方式所得 TPE 的物机性能相差不大；
- 4.2 随 NBR 含量增加，TPE 的 100% 定伸、拉伸及撕裂强度略有下降，伸长率、冲击弹性明显提高，永久变形大幅度下降；
- 4.3 通过透射电镜观察，发现动态硫化法制得的 TPE 呈明显的“海—岛”结构，其中 NBR 为分散相，PVC 为连续相；

4.4 动态硫化型 TPE 在压缩永久变形、扯断永久变形、强度、耐油及耐老化等主要性能上均优于简单共混物；

4.5 本法制得的 PVC/NBR 动态硫化共混物具有优良的热塑性。

参 考 文 献

[1] Coran· A· Y·, et al, usp, 480 535, 1978.  
[2] Coran· A· Y·, et al, Rubb· chem Technol, 53 ( 141) , 1980.  
[3] Joseph, R· et al, J· polymeric Mater·, 11, 1986.

Studies on Properties and Prepares of The Dynamically  
Vulcanizid Blends of Polyvinyl Chloride and Nitrile Rubber

Ding Xuejia      Shen Changyu  
( *Research Institute of mold Zhengzhou University of Technology* )  
Zhu Yujun Wu Shemao  
( *Polymer Department, BeiJing University of Chimical Technology* )

**Abstract** Use sulphur ( s ) as curing agent of the poly ( vinyl chloride ) ( PVC ) /nitrile rubber ( NBR ) blends, thermoplastic elastomer ( TPE ) is prepared from PVC and NBR by dynamic vulcanization· The materials have excellent mechanical properties such as high strength, low tension set, better dimensional stability at high temperature fabricability as thermoplastics· The effects of the blend ratio amount of curing agents to the mechanical properties, to behavior were studied· Under observation of transmisson electron microcopy ( TEM ) , PVC/NBR blends present of distinct two phase structure, the crosslinked NBR particles are dispersed in the marix of PVC· Dynamivulcanization PVC/NBR blends ther-moplastic elastomer is superior to unvulcanization blends in compression permanent set , resistance to oil and to heat·

**Key words** Dynamic vulcanization    TPE    PVC    NBR