

相容剂对 CR/PVC 热塑性弹性体的相容作用

杜爱华, 张国年, 孟宪德, 纪奎江

(青岛化工学院 橡胶工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究了相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对 CR/PVC 共混物(共混比 70/30)性能的影响, 并通过透射电镜和红外光谱表征了相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对 CR/PVC 共混物的相容效果。结果表明 相容剂 Elvaloy 741 与 CR 和 PVC 之间有较强的相互作用, 相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 加入 CR/PVC 共混物中, 使分散相尺寸变小; 当相容剂用量为 CR/PVC 共混物中 PVC 用量的 10% 时, 共混物具有较好的综合性能。

关键词: 相容剂; CR; PVC; 热塑性弹性体; 相容作用

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)02-0075-05

虽然 CR 和 PVC 均属于极性高聚物, 且极性相近, 其溶解度参数和内聚能密度也相近, 但 CR/PVC 共混体系属于热力学不相容体系^[1,2], 二者之间有明显的界面现象。中村仪郎等^[3]认为 CR 与 PVC 并用关键在于选择适当的交联剂。他们选用 6-二丁氨基-1, 3, 5-三嗪-2, 4-二硫醇作为共交联剂来提高 CR/PVC 共混物的性能。本试验采用 NBR 和 Elvaloy 741 作为相容剂来改善 CR 与 PVC 的相容性。

1 实验

1.1 原材料

CR, 门尼粘度[ML(1+4)100 °C]为 80~120, 青岛化工厂产品; PVC, 聚合度为 1 000~1 200, 青岛化工厂产品; Elvaloy 741, 美国杜邦公司产品; NBR, 牌号 NBR-40, 兰州化学工业公司产品; 硫化剂、促进剂和稳定剂均为工业品。

1.2 热塑性弹性体的制备

在常温下, 向 CR/PVC 弹性体中加入相容剂 NBR 或 Elvaloy 741, 然后加入稳定剂, 在 (165±5) °C 的辊温下加入硫化剂和促进剂, 动态硫化 15 min。

1.3 电镜观察

(1) 溶液成膜法

将 CR, PVC, NBR 和 Elvaloy 741 分别配制成质量分数为 0.005 的四氢呋喃溶液, 按 CR 和 PVC 质量比为 70/30 在室温下混合, 将 NBR 和 Elvaloy 741 分别按一定比例加入 CR/PVC 中, 将共混物溶液通过超声波振荡混匀后, 在甘油表面上成膜, 然后转移到铜网上, 在室温下用四氧化锇溶液染色 1 天。

(2) 超薄切片法

将动态硫化后制得的热塑性弹性体用环氧树脂包埋, 用美国产 Sorvall MT-6000 型超薄切片机切片, 切片用四氧化锇染色 1 天左右, 然后在日本产 JEM-2000EX 型电子显微镜下观察相界面。

1.4 红外分析

将 CR, PVC, NBR 和 Elvaloy 741 分别配制成四氢呋喃溶液, 混匀后采用溴化钾涂膜法, 在美国产 Nicolet 510P FT-IR 仪器上测定试样的红外吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对 CR/PVC 共混物性能的影响

2.1.1 对乳液共沉 CR/PVC 共混物性能的影响

相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对乳液共沉 CR/PVC 共混物各项性能的影响分别见图 1 和 2。从图中可以看出, 相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对 CR/PVC 共混物都有相容作用, 且对

CR/PVC 共混物各项性能的影响规律相同。随着相容剂用量的增大, 共混物的扯断伸长率逐渐增大; 拉伸强度和撕裂强度在相容剂用量为 3 份时出现最大值。

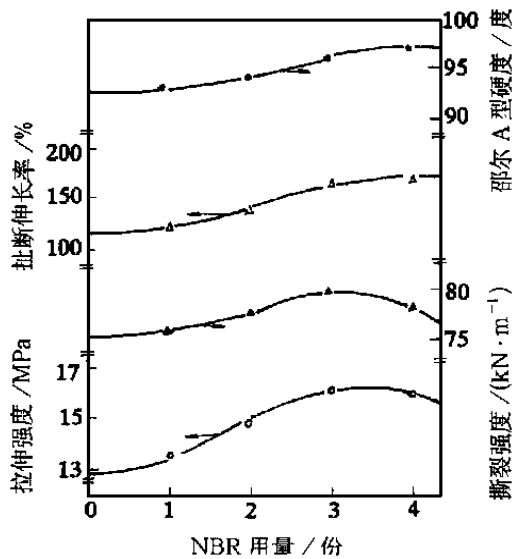


图 1 相容剂 NBR 对乳液共沉 CR/PVC 共混物性能的影响

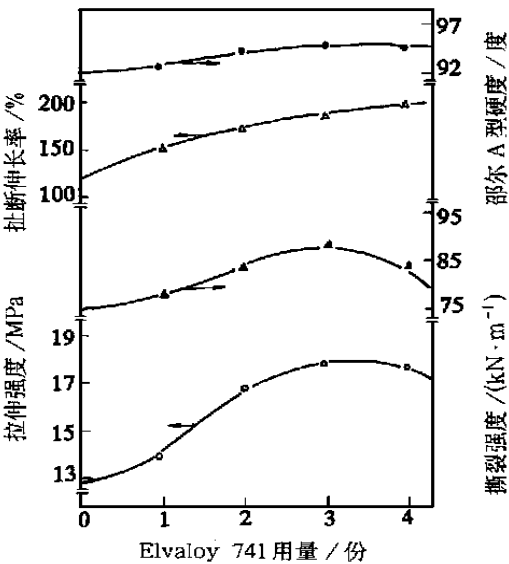


图 2 相容剂 Elvaloy 741 对乳液共沉 CR/PVC 共混物性能的影响

2.1.2 对熔体机械共混 CR/PVC 共混物性能的影响

相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对熔体机械共

混 CR/PVC 共混物性能的影响分别见图 3 和 4。从图中可以看出, 相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对熔体机械共混 CR/PVC 共混物性能的影响与其对乳液共沉 CR/PVC 共混物的影响规律一致, 共混物的拉伸强度和撕裂强度在相容剂用量为 3 份时出现最大值。

比较图 1~4 可以看出, 相容剂对 CR/PVC 乳液共沉物的相容作用比对熔体机械共混物显

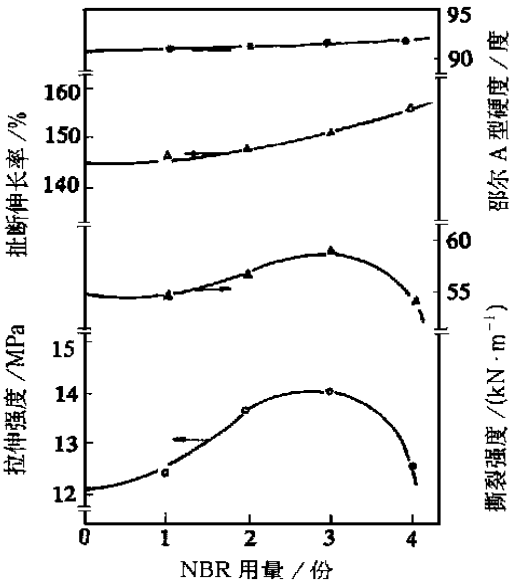


图 3 相容剂 NBR 对熔体机械共混 CR/PVC 共混物性能的影响

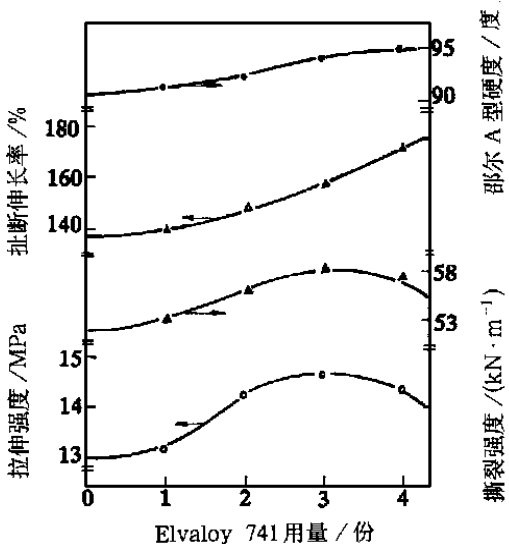


图 4 相容剂 Elvaloy 741 对熔体机械共混 CR/PVC 共混物性能的影响

著。这是因为乳液共沉 CR/PVC 的质地均匀, 相容剂与 CR 和 PVC 的作用面积大, 更易降低二者之间的界面张力。

2.2 相容剂对 CR/PVC 共混物形态结构的影响

CR/PVC 溶液共混物的形态结构见图 5, 相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对 CR/PVC 溶液共混物形态结构的影响分别见图 6 和 7。

图 5~7 表明了 CR/PVC 溶液共混物中, CR 为连续相, PVC 为分散相, 当相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 加入溶液共混物中, 相容剂在 CR/PVC 共混体系中的作用类似乳液中乳化剂的作用, 使分散相粒径变小。

熔体机械共混 CR/PVC 共混物的形态结构见图 8, 相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 对 CR/PVC 熔体机械共混物的相容效果见图 9 和 10。加入相容剂后分散相粒径明显减小。由于 CR 在动态硫化过程中发生交联, 因此 CR 为分散相, 而 PVC 为连续相。

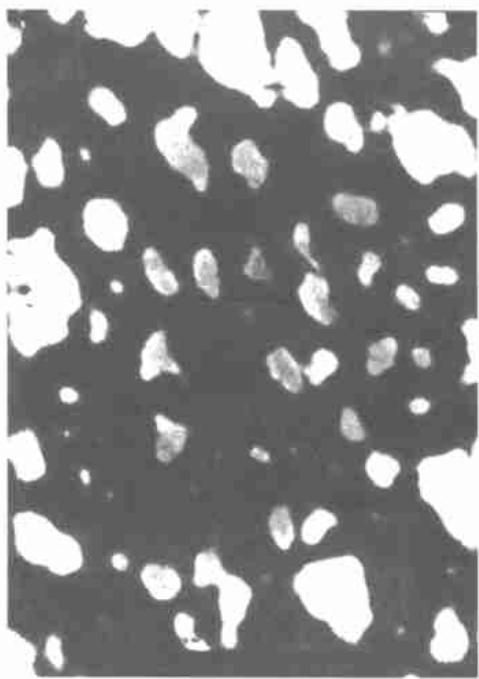


图5 CR/PVC溶液共混物(共混比 70/30)的形态结构(放大 1 万倍)

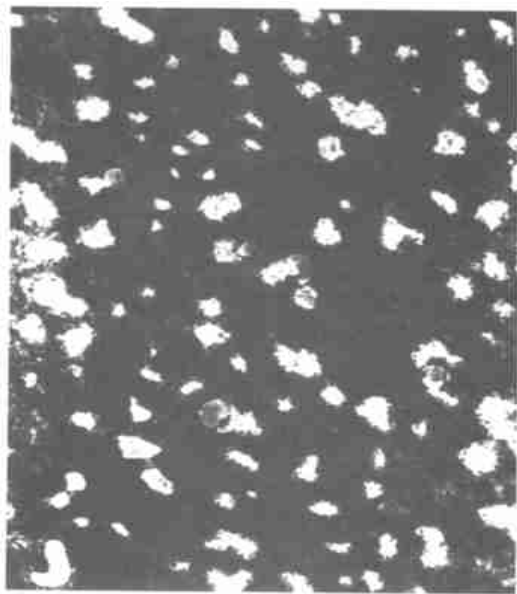


图6 加入 3 份 NBR 的 CR/PVC 溶液共混物(共混比 70/30)形态结构(放大 1 万倍)

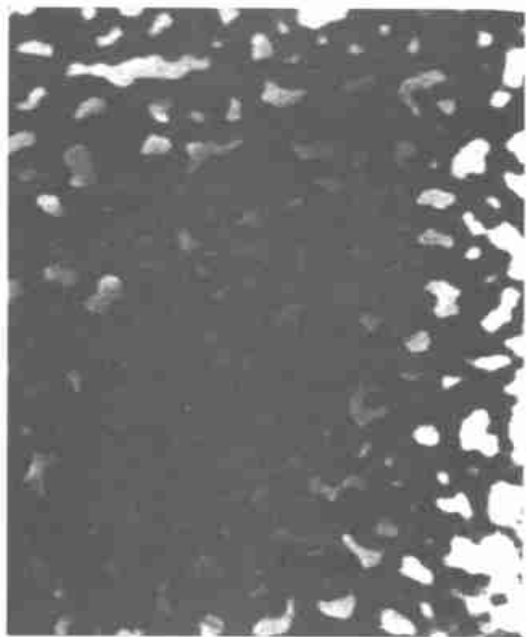


图7 加入 3 份 Elvaloy 741 的 CR/PVC 溶液共混物(共混比 70/30)形态结构(放大 1 万倍)

2.3 相容剂 Elvaloy 741 对 CR/PVC 共混物相容作用的红外分析

Elvaloy 741, CR/Elvaloy 741, PVC/Elvaloy 741 和 CR/PVC/Elvaloy 741 的红外光谱图分别见图 11~14。



图 8 熔体机械共混 CR/PVC(共混比 70/30)的形态结构(放大 2 万倍)



图 10 加入 3 份 Elvaloy 741 的 CR/PVC 熔体机械共混物(共混比 70/30)形态结构(放大 5 万倍)



图 9 加入 3 份 NBR 的 CR/PVC 熔体机械共混物(共混比 70/30)形态结构(放大 5 万倍)

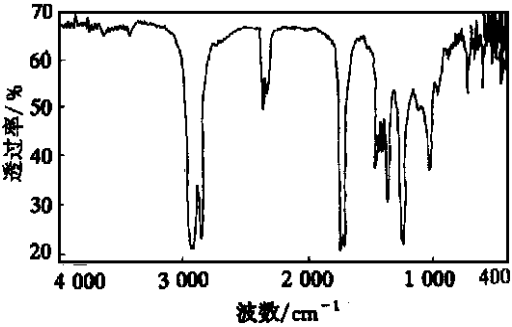


图 11 Elvaloy 741 的红外光谱图

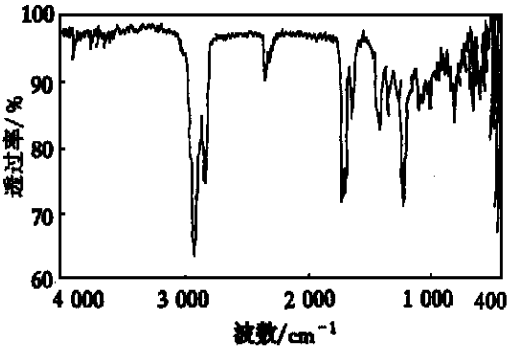


图 12 CR/Elvaloy 741 的红外光谱图

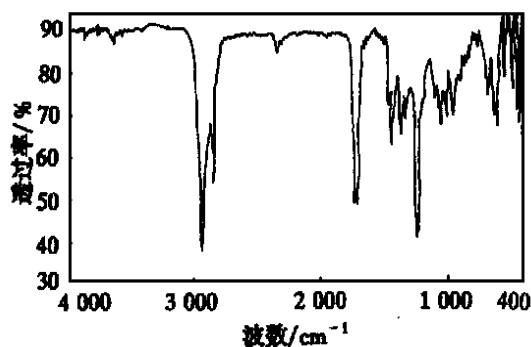


图13 PVC/Elvaloy 741 的红外光谱图

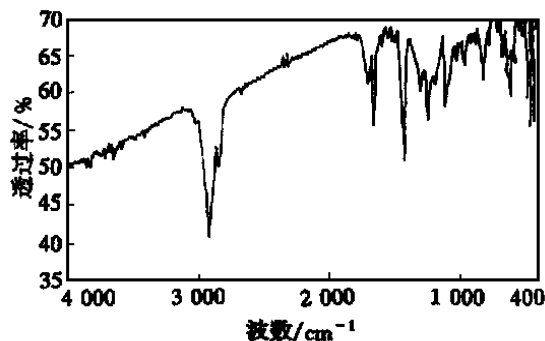


图14 CR/PVC/Elvaloy 741 的红外光谱图

从红外光谱分析可以看出, 相容剂 Elvaloy 741 的 $\text{C}=\text{O}$ 谱带出现在 1738.08 cm^{-1} 处, 当相容剂 Elvaloy 741 分别与 CR 和 PVC 共混时, 发现 CR/Elvaloy 741 和 PVC/Elvaloy 741 共混物中的 $\text{C}=\text{O}$ 谱带分别出现在 1734.23

和 1732.30 cm^{-1} 处。在 CR/PVC/Elvaloy 741 中 $\text{C}=\text{O}$ 谱带明显地移向低频, 出现在 1716.80 cm^{-1} 处。这表明相容剂 Elvaloy 741 的 $\text{C}=\text{O}$ 与 CR 或 PVC 能产生强烈的质子给予体-接受体相互作用而具有较好的相容性, 从而对 CR/PVC 共混物具有相容效果。

3 结论

(1) 当相容剂 NBR 和 Elvaloy 741 的用量为 CR/PVC 共混物中 PVC 用量的 10% 时, CR/PVC 共混物具有较好的综合性能。

(2) 通过红外光谱分析表明, 相容剂 Elvaloy 741 与 CR 和 PVC 均能产生强烈的质子给予体-接受体相互作用。

(3) 透射电镜分析表明, 相容剂 Elvaloy 741 和 NBR 加入 CR/PVC 中, 能使分散相尺寸变小, 表现出相容效果。

参考文献:

- [1] 孟宪德, 侯耀永, 纪奎江, 等. CR/PVC 共混物的相容性与形态结构的研究[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(5): 322
- [2] 周星雷. CR-PVC 共混物的制备及其结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1986, 9(3): 217.
- [3] 中村仪郎, 森邦夫, 竹沢力也. PVC と CR の共架橋[J]. 日本ゴム協会誌, 1979, 52(4): 240.

收稿日期: 2000-09-16

Effect of compatibilizers on CR/PVC TPE

DU Ai-hua, ZHANG Guo-nian, MENG Xian-de, JI Kui-jiang

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The influences of the compatibilizers NBR and Elvaloy 741 on the properties of CR/PVC (70/30) blend were studied, and their compatibilizing effects were characterized by TEM and IR spectrum. The results showed that the compatibilizer Elvaloy 741 interacted strongly both with CR and PVC, and the size of discontinuous phase was decreased by adding the compatibilizers NBR and Elvaloy 741 to CR/PVC blend; the better comprehensive properties of CR/PVC blend were obtained when the compatibilizers NBR and Elvaloy 741 accounted for 10% of PVC by weight.

Keywords: compatibilizer; PVC; CR; TPE; compatibilizing effect