

粉末改性 NR 对 PVC 的增韧作用^{*}

王炼石 高智梅^{**} 周奕雨 蔡彤^{***}

(华南理工大学材料学院高分子系, 广州 510641)

摘要 用粒径小于 0.9 mm 的粉末改性 NR(PMNR)与 PVC 共混, 研究共混体的力学性能及 PMNR 的性质对共混体冲击强度的影响。试验结果表明, PMNR 对 PVC 有显著的增韧效果, PMNR 用量由 2.5 份增大到 5 份, 共混体的 Charpy 式缺口冲击强度由 $5.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $64.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。用扫描电镜进行的冲击断面形貌分析表明, 共混体的增韧机理为剪切屈服机理。

关键词 粉末改性 NR, PVC, 共混体, 增韧作用, 冲击强度

用作塑料增韧剂的聚合物必须满足以下条件: 玻璃化温度低、与塑料部分相容和能在塑料基体中形成尺寸适宜的相结构^[1]。PVC 材料冲击强度低, 需用增韧剂提高其冲击强度。常用增韧剂有氯化聚乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯和 NBR 等极性聚合物。PVC 产量大, 用途广, 对增韧剂的需求量大。因此, 应研制廉价、高效的增韧剂以适应 PVC 材料工业发展的需要。NR 弹性优异、玻璃化温度低, 但由于与 PVC 相容性差而不起增韧作用, 若用极性适宜的乙烯基单体对 NR 胶乳进行接枝改性并粉末化, 所得粉末改性 NR(PMNR)与 PVC 相容性有所改善, 从而使其具有良好增韧效果。PMNR 粒径小, 易与 PVC 配料混合, 故能适应现代加工设备的工艺要求。

^{*}国家自然科学基金资助项目和广东省自然科学基金资助项目。

^{**} 93 级本科生。

^{***} 95 级研究生。

作者简介 王炼石 男, 1949 年 11 月出生。教授。1975 年毕业于广州华南工学院(现华南理工大学)橡塑工程专业。曾在法国巴黎第六大学高分子化学实验室学习并获博士学位。主要从事高分子合成与改性、聚合物共混物和复合物的结构与性能方面的研究工作。主持国家自然科学基金资助项目 2 项, 省部级自然科学基金资助项目 4 项。在国内外刊物发表论文 20 余篇。

本课题通过用 PMNR 与 PVC 树脂共混, 研究 PMNR 的性质、用量等因素对共混体的力学性能尤其是冲击强度的影响, 为开发 PMNR 提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳(固形物质量分数约 0.60), 广州市第十一橡胶厂提供; PVC, 牌号为 PVC-NS-1000, 山东齐鲁石化公司树脂厂产品。

1.2 溶胀指数测算

将预交联天然胶乳浇注成约 0.5 mm 厚的薄膜, 常温干燥至透明, 真空干燥至质量恒定。取 $(50 \pm 5) \text{ mg}$ 试样浸入甲苯中溶胀 24 h, 按下式计算溶胀指数:

$$\text{溶胀指数} = \frac{\text{平衡溶胀试样的质量} - \text{原试样的质量}}{\text{原试样的质量}}$$

1.3 试样制备与测试

PMNR 的制备, PVC/PMNR 共混体配方及试样制备, 力学性能测试及扫描电子显微镜分析等方法与参考文献[2]相同。冲击强度采用缺口小试样以简支梁冲击试验法测定。

2 结果与讨论

2.1 PMNR 的性质对 PVC 增韧效果的影响

PMNR 由预交联天然胶乳与极性适宜

的乙烯基单体进行自由基接枝共聚合, 然后以凝聚包覆法制备而成, 粒径小于 0.9 mm。其性质主要包括 NR 的交联程度、乙烯基链的极性和质量分数, 这些性质对 PVC/PM-NR 共混体的冲击强度都有较大的影响。

2.1.1 NR 的交联程度

NR 的交联程度在胶乳预交联时可通过交联剂的用量加以控制, 并以交联剂用量及交联 NR 的溶胀指数表示, 溶胀指数越低交联程度越高。乙烯基链的极性用溶解度参数 δ 表征。NR 的交联程度对 PVC/PMNR 共混体的冲击强度、弯曲强度及拉伸强度的影响如图 1 所示, 其中 PMNR 乙烯基链的质量分数及溶解度参数 δ 分别为 0.35 和 9.49。

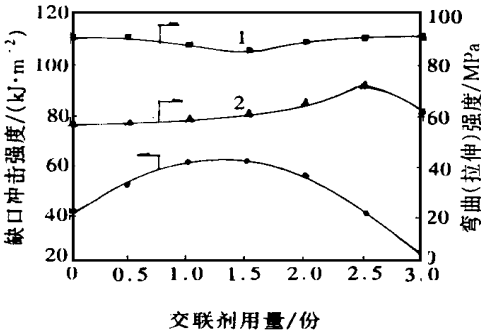


图 1 NR 的交联程度对 PVC/PMNR(共混比 100/10) 共混体力学性能的影响

交联剂用量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 份时, 溶胀指数分别为 23.2、14.5、10.9、9.3、8.9 和 8.0。

1—弯曲强度; 2—拉伸强度

由图 1 可以看出, 随着交联剂用量的增大, 共混体的冲击强度上升, 当交联剂用量为 1.0~1.5 份, 冲击强度值最大, 进一步增大交联剂用量, 冲击强度下降; 弯曲强度在交联剂用量为 1.0~1.5 份时出现最小值, 但降低的幅度不大; 拉伸强度随交联剂用量的增大而上升, 当交联剂用量为 2.5 份时达最大值, 继续增大其用量, 拉伸强度下降。

提高 NR 的交联程度是为了提高橡胶相粒子的强度, 避免在冲击形变时橡胶相粒子发生破裂, 降低共混体的冲击强度。但交联

程度过高会造成分散困难, 橡胶相粒子变得大而僵硬, 降低增韧效果。

2.1.2 乙烯基链的极性

在 PVC/PMNR 共混体中, 连接在 NR 大分子上的乙烯基支链主要起“相容剂”的作用。NR 为非极性橡胶, PVC 为极性塑料, 故必须对乙烯基链的极性加以调整, 才能使二者相容。PMNR 所含乙烯基链的极性对 PVC/PMNR 共混体的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度的影响如图 2 所示, 其中乙烯基链的极性用 Small 公式计算, 预交联 NR 溶胀指数为 10.9, 乙烯基链质量分数为 0.35。

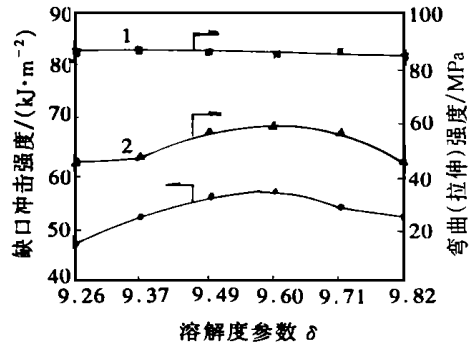


图 2 乙烯基链的极性对 PVC/PMNR(共混比 100/10) 共混体力学性能的影响

注同图 1

由图 2 可见, 冲击强度在溶解度参数 δ 为 9.60 左右时出现最大值, 而 PVC 的溶解度参数 δ 为 9.55, 二者几乎相等。由此可见, 当乙烯基链的极性与 PVC 相同时, PM-NR 的增韧效果最好。这是由于乙烯基链可与 PVC 完全相容而融合为一体, 另一端则以共价键与 NR 相连, 故 PVC 与 NR 构成的相界面粘合牢固, 在冲击形变时橡胶相粒子不但不会剥离基体, 而且还能与基体共同承受应力, 故共混体的冲击强度高。随着乙烯基链极性的提高, 共混体的弯曲强度略有下降, 而拉伸强度则出现峰值, 但上升幅度不大。

2.1.3 乙烯基链的质量分数

在预交联天然胶乳与乙烯基单体进行接枝共聚合反应时, 改变乙烯基单体的用量, 可

获得一系列乙烯基链质量分数不同的改性 NR。其中乙烯基链包括已接枝链和均聚物。在一定条件下, 改性 NR 的接枝率随乙烯基单体用量的增大而提高。因此, 调整 PMNR 中乙烯基链的质量分数, 实际上就是调整改性 NR 的接枝率亦即“相容剂”的质量分数, 以改善 PMNR 与 PVC 的相容性, 从而提高其分散性。PMNR 的乙烯基链质量分数的变化对共混体的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度的影响如图 3 所示, 其中预交联 NR 溶胀指数为 10.9; 乙烯基链溶解度参数 δ 为 9.49。

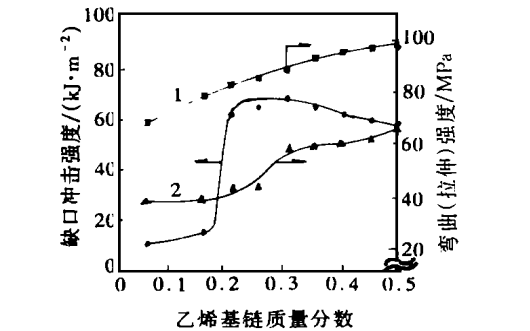


图3 乙烯基链的质量分数对 PVC/PMNR(共混比 100/10) 共混体力学性能的影响
注同图 1

由图 3 可以看出, PMNR 的乙烯基链质量分数在 0.05~0.15 范围内对 PVC 的增韧效果很差。这是由于改性 NR 的接枝率低, 与 PVC 的相容性差, 分散性不好, 所形成的橡胶相粒径大于临界粒径, 粒面距离大于临界距离^[3], 此时不能引发基体剪切屈服, 共混体的冲击断裂属于脆性断裂, 冲击强度极低。当乙烯基链质量分数增大至 0.20 时, 冲击强度突然上升, 这是由于随着接枝率的提高, PMNR 与 PVC 的相容性有所改善, 分散性较好, 所形成的橡胶相粒径达到临界粒径, 粒面距离小于临界距离, 且相界面粘牢固, 此时可引发基体剪切屈服, 使共混体发生脆韧转变, 导致冲击强度突然提高。乙烯基链质量分数大于 0.20, 冲击强度随乙烯基链质量分数增大而缓慢上升, 质量分数为 0.30 时

冲击强度达最高值(64.9 kJ·m⁻²)。随着乙烯基链质量分数的进一步增大, 起增韧作用的有效成分 NR 在共混体中所占比例越来越小, 导致冲击强度缓慢下降。由此可见, 乙烯基链质量分数为 0.30 左右的 PMNR 对 PVC 的增韧效果最显著。共混体的弯曲强度和拉伸强度则随改性 NR 中乙烯基链质量分数的增大而上升。

2.2 PVC/PMNR 共混比的影响

PMNR₁ 和 PMNR₂ 的用量对共混体的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度的影响如图 4 和 5 所示, 其中 PMNR₁ 和 PMNR₂ 乙烯基

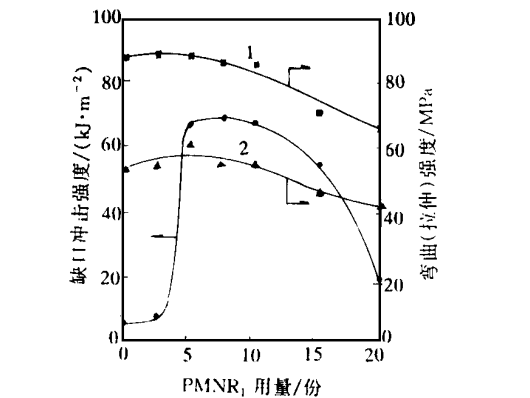


图4 PMNR₁ 的用量对 PVC/PMNR₁ 共混体力学性能的影响
注同图 1

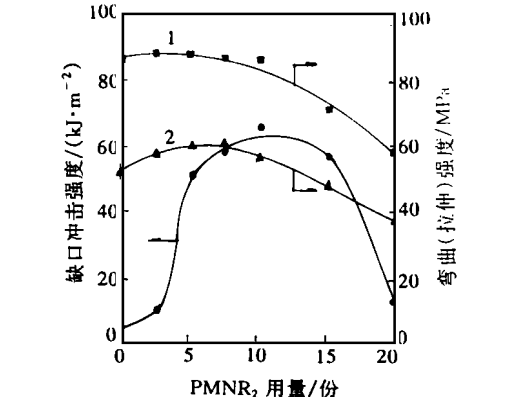


图5 PMNR₂ 的用量对 PVC/PMNR₂ 共混体力学性能的影响
注同图 1

链的质量分数分别为 0.35 和 0.30; 乙烯基链的溶解度参数 δ 分别为 9.6 和 9.49; 预交联 NR 的溶胀指数均为 10.9。

由图 4 可见, 当 PMNR₁ 用量为 2.5 份, 共混体的冲击强度接近纯 PVC。当 PMNR₁ 用量为 5 份时, 冲击强度突然提高到 $64.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 共混体出现脆韧转变。用量在 5~10 份范围内, 冲击强度几乎没有变化, 用量在 10~15 份范围内缓慢下降, 大于 15 份后急剧下降。

由图 5 可见, PMNR₂ 的用量与其共混体冲击强度的变化趋势与图 4 基本相同, 只是在 PMNR₂ 用量为 10 份时, 冲击强度才达最大值。

PMNR₁ 与 PMNR₂ 相比, 用量小于 10

份时, PMNR₁ 的增韧效果比 PMNR₂ 略高, 且随着 PMNR 用量的增大, 共混体的弯曲强度逐渐下降, 而拉伸强度则先有所上升, 至用量为 5 份时达最大值, 然后缓慢下降。

2.3 冲击断面的扫描电镜分析

PVC/PMNR₂ 共混体冲击断面形貌的扫描电镜照片如图 6 所示。照片(a)~(d)PMNR₂ 用量分别为 2.5、5、10 和 20 份。

由图 6 可以看出, 照片(a)共混体冲击断面光滑, 这是由于 PMNR₂ 用量过小, 不足以引发基体剪切屈服, 也无引发银纹和终止裂纹作用, 使裂纹得以高速扩展成为裂缝形成的, 因此共混体的冲击断裂属脆性断裂, 冲击强度很低。照片(b)共混体的冲击断面呈“须根”结构, 这是基体在冲击断裂时发生了表现

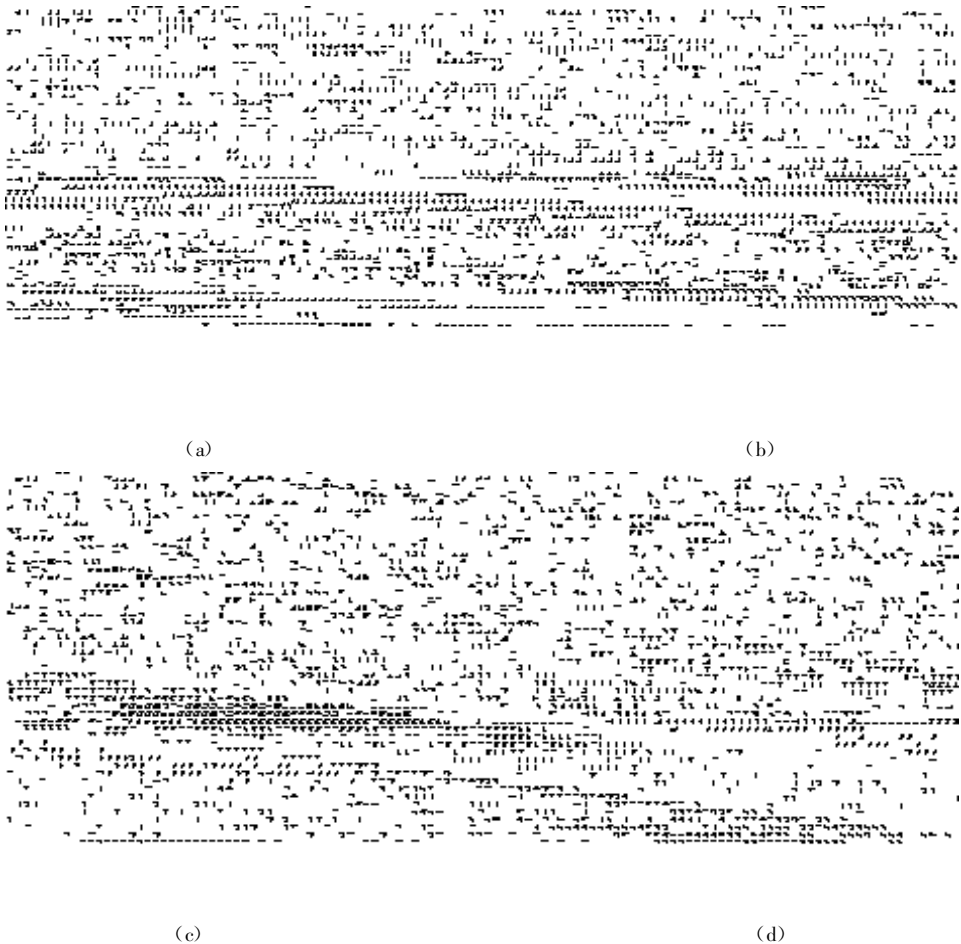


图 6 PVC/PMNR₂ 共混体冲击断面的扫描电镜照片

为冷拉伸的剪切屈服形成的,属典型的韧性断裂,从而导致共混体发生脆韧转变,冲击强度突然跃升。照片(c)共混体冲击断裂时形成的“须根”相互粘结成“须根”簇,这说明基体的塑性形变(即剪切屈服的程度)增大,导致冲击强度进一步提高。照片(d)冲击断面呈密集空穴化,这是由于 PMNR₂ 用量过大,配料在混炼过程中橡胶粒子相互粘结的趋向大,故形成的橡胶相粒径太大,非但不能引发剪切屈服,反而成为共混体的缺陷,在冲击断裂时被剥离形成空穴,故共混体的冲击断裂仍属脆性断裂,冲击强度很低。

扫描电镜分析证实,PVC/PMNR 共混体的增韧机理为典型的剪切屈服机理。

3 结论

(1)当预交联 NR 的溶胀指数为 14.5~10.9,乙烯基链的溶解度参数 δ 为 9.6 左右,乙烯基链质量分数为 0.25~0.35 时,

PMNR 对 PVC 的增韧效果显著。

(2)PMNR 对 PVC 有很高的增韧效果,PMNR 用量由 2.5 份增大到 5 份,共混体即发生脆韧转变,其冲击强度由 $5.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $64.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(3)扫描电镜分析表明,PMNR₂ 用量为 5~15 份时,共混体的冲击断面形貌为“须根”结构,其增韧机理属典型的剪切屈服机理。

参考文献

- 1 纳斯 L I. 聚氯乙烯大全(第二卷). 黄 锐,曾邦禄译. 北京:化学工业出版社,1985. 602~627
- 2 王炼石,蔡彤,吴向东,等. 粉末改性 SBR 对 PVC 的增韧作用. 塑料工业,1997,25(3):102~105
- 3 Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blend; a criterion for rubber toughening. Polymer, 1985, 26(12):1 855~1 863

收稿日期 1998-03-19

Toughening Effect of Modified NR Powder on PVC

Wang Lianshi, Gao Zhimei, Zhou Yiyu and Cai Tongmin

(South China University of Technology 510641)

Abstract The modified NR powder(PMNR) with the particle diameter less than 0.9 mm was blended with PVC to study the toughening effect of PMNR on PVC. The mechanical properties of the blends were investigated. It was found that the PMNR had notable toughening effect on PVC. The notched Charpy impact strength of the blend increased from $5.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ to $64.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ as the content of PMNR increased from 2.5 parts to 5 parts. The impact fractured surface morphology on SEM showed that the toughening mechanism of the blend was in accordance with that of the shear yielding.

Keywords PVC, modified NR powder, blend, toughening effect, impact strength

硅橡胶自粘带研制成功

一种可在工业领域广泛使用的产品——硅橡胶自粘带,最近由江苏省江阴市桐岐华鑫硅橡胶塑料厂研制成功。该自粘带是一种多用途的 H 级绝缘胶带,采用优质材料和先

进的工艺制成,具有耐腐蚀性强、自粘性好等特点,特别适用于高污染、高盐害及高热地区,广泛用于电力、钢铁、机械、化工等领域。目前,该产品已批量生产。

(摘自《中国化工报》,1998-03-25)