

粉末改性 NR 对 SAN 的增韧作用^{*}

王炼石 胡孝昌^{**} 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)与苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)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。结果表明, PMNR 对 SAN 有显著的增韧效果。以交联 NR 的溶胀指数为 10.9、乙烯基链质量分数和溶解度参数 δ 分别为 0.20 和 9.49 的 30 份 PMNR 增韧 SAN, 其共混体的 Charpy 式无缺口冲击强度可达 $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右。用扫描电镜进行的冲击断面形貌分析表明, 共混体的增韧机理以剪切屈服为主兼有多重银纹化。

关键词 粉末改性 NR, SAN, 共混体, 增韧作用, 冲击强度

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是一种光洁美观、性能优良、用途广泛的工程塑料。目前工业上一般用乳液法、悬浮法或本体法制备。最初, ABS 是用苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)与 SBR 进行机械共混制备的。由于 SAN 为极性塑料, SBR 为非极性橡胶, 二者不相容, 因此所得 ABS 的冲击韧性提高很小。若用粉末改性 NR(PMNR)与 SAN 共混改善二者之间的相容性, 则可望以机械共混法制得高抗冲击韧性的 ABS。此法的优点是可任意调节 SAN 与 PMNR 的配比, 以螺杆挤出机进行共混, 获得冲击强度符合要求的 ABS 成品或配合粒料。PMNR 对 PVC 的增韧作用已有报道^[1]。本课题用 PMNR 与 SAN 进行机械共混, 研究 PMNR 的性质、用量等因素对共混体力学性能尤其是冲击强

度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SAN, 金兰牌, 兰州化学工业公司产品; PMNR, 实验室制备。

1.2 试样制备

SAN/PMNR 共混体配方: SAN 100; PMNR 0~40; 硬脂酸 2.5。配料在 152 mm 开炼机上以 160 °C 混炼塑化, 然后薄通 11 次, 以 0.5 mm 辊距出片, 用 150 t 电热平板硫化机压制成厚度为 4 mm 的板材。压制条件为: 模压温度 170~175 °C, 5 MPa 下预热 4 min, 15 MPa 下热压 4 min, 再以 15 MPa 压力冷压至常温, 出模。

1.3 性能测试

力学性能测试及扫描电子显微镜分析方法与参考文献[2]相同。冲击强度采用无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 SAN 增韧效果的影响

2.1.1 NR 的交联程度

NR 的交联程度对 SAN/PMNR 共混体的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度的影响如图 1 所示。其中乙烯基链的质量分数和溶解

^{*}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。

度参数 δ 分别为 0.35 和 9.49。

由图 1 可以看出, 随着交联剂用量的增大, 冲击强度快速上升, 至交联剂用量为 2.0 份时(所得交联 NR 的溶胀指数为 9.3)达最大值, 交联剂用量大于 2.5 份, 冲击强度急剧下降。弯曲强度随交联剂用量的增大而缓慢下降, 而拉伸强度则在交联剂用量为 2.0 份时出现最大值。

2.1.2 乙烯基链的极性

PMNR 所含乙烯基链的溶解度参数 δ 对 SAN/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, 交联 NR 溶胀

指数为 10.9, 乙烯基链的质量分数为 0.35。

由图 2 可见, 共混体的冲击强度随着乙烯基链溶解度参数 δ 的增大而上升, 在溶解度参数 δ 为 9.50~9.60 范围内达到最大值, 随 δ 值进一步增大, 冲击强度急剧下降。而 SAN 的溶解度参数 δ 值为 9.60, 可见二者极性相等(即完全相容)时 PMNR 的增韧效果最好。弯曲强度随着溶解度参数 δ 的增大而出现最低值, 但降低的幅度不大; 拉伸强度则在溶解度参数 δ 在 9.26~9.49 范围内略有上升, 随 δ 值的进一步增大, 拉伸强度缓慢下降。

2.1.3 乙烯基链的质量分数

PMNR 的乙烯基链质量分数对 SAN/PMNR 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。其中交联 NR 溶胀指数为 10.9, 乙烯基链溶解度参数 δ 为 9.49。

由图 3 可见, 纯 NR 对 SAN 的增韧效果很差。当乙烯基链质量分数大于 0.05 时, 冲击强度跃升, 在质量分数为 0.15~0.20 范围内达最大值(约 $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$), 随乙烯基链质量分数进一步提高, 冲击强下降。随着乙烯基链质量分数的增大, 共混体的弯曲强度在乙烯基链质量分数为 0.20 左右出现最低值, 且下降的幅度较大; 拉伸强度在乙烯基链质量分数为 0.30 左右出现最大值。

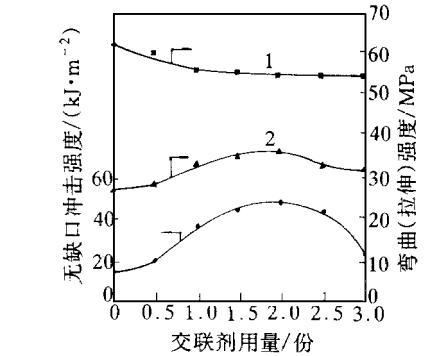


图 1 NR 的交联程度对 SAN/PMNR(共混比为 100/30)共混体力学性能的影响
1—弯曲强度; 2—拉伸强度

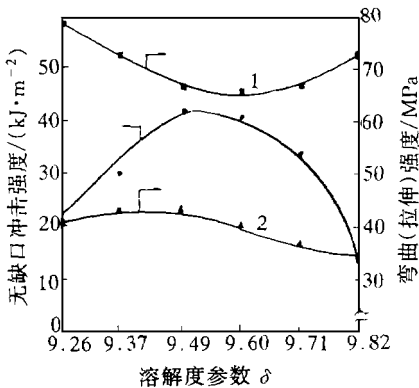


图 2 乙烯基链的极性对 SAN/PMNR(共混比为 100/30)共混体力学性能的影响
注同图 1

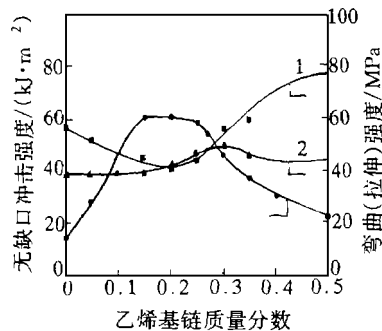


图 3 乙烯基链的质量分数对 SAN/PMNR(共混比为 100/30)共混体力学性能的影响
注同图 1

综上所述, 交联 NR 的溶胀指数为 9.3, 乙烯基链的溶解度参数 δ 为 9.50~9.60, 乙烯基链质量分数为 0.15~0.25 的 PMNR 对 SAN 的增韧效果最好。

塑料与橡胶共混体的相结构与冲击韧性密切相关。研究表明^[3], 橡胶相存在一个能使共混体的冲击强度达到最高水平的最佳粒径, 橡胶相粒径太大或太小都不利于引发基体剪切屈服、银纹化和终止裂纹, 导致共混体的冲击强度下降。PMNR 的性质对 SAN/PMNR 共混体冲击强度的影响, 实际上是对 NR 在共混体中形成分散相粒径大小的影响。NR 的交联程度低, 容易分散, 形成的橡胶相粒径小于最佳粒径, 故冲击强度低。交联程度高则较难分散, 所形成的橡胶相粒径大于最佳粒径, 冲击强度也较低。适宜的交联程度能使橡胶相粒径处于最佳粒径范围, 故具有适宜交联程度的 PMNR 的增韧效果较好。而乙烯基链的极性和质量分数都直接影响 PMNR 与 SAN 的相容性。相容性差则分散不好, 相容性好则分散过度, 都不利于提高共混体的冲击强度, 而在乙烯基链极性及其质量分数适宜的条件下, PMNR 及 SAN 处于部分相容状态, 橡胶相粒径处于最佳粒径范围, 故冲击强度高。由图 1~3 可见, 共混体的冲击强度对 NR 交联程度、乙烯基链极性和质量分数都非常敏感, 说明橡胶相粒径分布对共混体的冲击强度具有决定性的作用。

2.2 SAN/PMNR 共混比的影响

图 4 和 5 分别是 PMNR₁ 和 PMNR₂ 的用量对 SAN/PMNR 共混体的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度的影响。其中 PMNR₁ 的交联 NR 溶胀指数为 10.9, 乙烯基链的溶解度参数 δ 与质量分数分别为 9.49 和 0.20; PMNR₂ 的交联 NR 溶胀指数为 14.5, 乙烯基链的溶解度参数 δ 和质量分数分别为 9.60 和 0.20。

由图 4 和 5 可见, PMNR 用量在 0~20

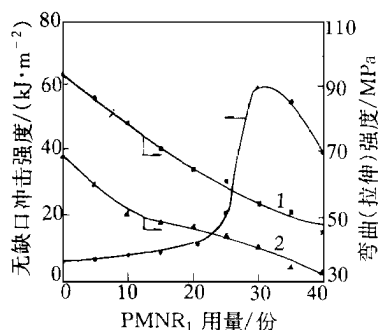


图 4 PMNR₁ 的用量对 SAN/PMNR₁ 共混体力学性能的影响
注同图 1

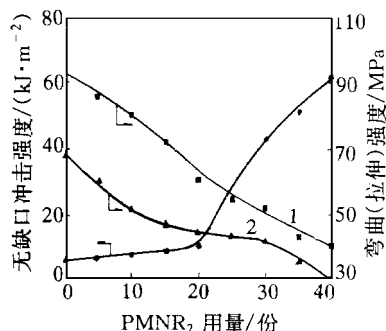


图 5 PMNR₂ 的用量对 SAN/PMNR₂ 共混体力学性能的影响
注同图 1

份范围内时, 冲击强度随 PMNR 用量的增大而缓慢上升, 大于 20 份, 冲击强度跃升, 共混体发生脆韧转变。PMNR₁ 用量为 30 份时, 冲击强度达最大值 ($60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$); PMNR₂ 则在用量为 40 份时达最大值 ($62.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)。二者相比, NR 交联程度较高的 PMNR₁ 对 SAN 的增韧效果较好。两种共混体的弯曲强度、拉伸强度均随 PMNR 用量的增大而下降。

2.3 共混体的冲击断面分析

图 6 是 SAN/PMNR₁ 共混体冲击断面的扫描电镜照片。照片(a)~(c)PMNR₁ 用量分别为 5、20 和 30 份。

由照片(a)可见, 冲击断面呈“鳞片”状和空穴化结构。“鳞片”是裂纹在扩展过程中被

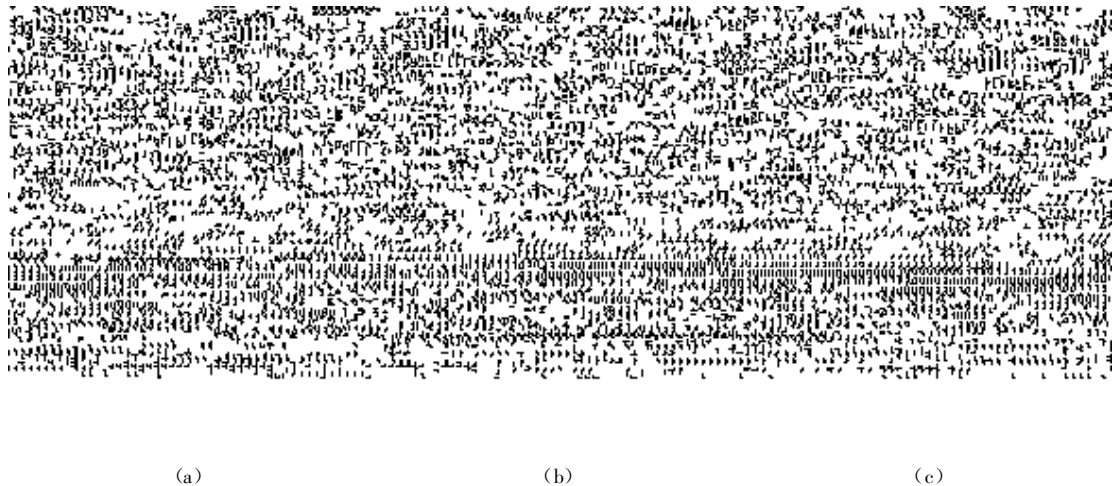


图6 SAN/PMNR₁共混体冲击断面的扫描电镜照片

橡胶相粒子终止所致,空穴则是在冲击形变时基体发生轻微的剪切屈服而形成。由照片(b)可见,冲击断面以空穴化为主,且空穴密集。共混体通过橡胶相粒子终止裂纹和空穴化的方式耗散的冲击能都很低。因此,PM-NR₁用量由0份增大到20份,共混体均表现为脆性断裂,冲击强度提高的幅度不大。由照片(c)可见,冲击断面呈“须根”和“旋涡”结构,是典型的剪切屈服形貌,证实共混体为韧性断裂。

SAN的增韧机理,有人认为以银纹化为主^[4],有人则认为银纹化与剪切屈服兼而有之^[5]。经扫描电镜分析证实,SAN/PMNR共混体的增韧机理以剪切屈服为主。因为剪切屈服比银纹化耗散的冲击能高得多,故共混体在发生脆韧转变时冲击强度跃升。由此可见,PMNR引发SAN基体发生剪切屈服的能力较强,故具有显著的增韧作用。

3 结论

(1)交联NR溶胀指数为9.3,乙烯基链的溶解度参数 δ 和质量分数分别为9.49和0.15~0.25的PMNR对SAN有显著的增韧效果。

(2)PMNR用量为30份时,共混体的冲击强度达 $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,为纯SAN冲击强度(约 $8 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)的7.5倍。但弯曲强度和拉伸强度的损失较大。

(3)冲击强度曲线和冲击断面形貌的扫描电镜分析表明,共混体在PMNR用量小于20份为脆性断裂,大于20份后逐步过渡到韧性断裂,其增韧机理以剪切屈服为主兼有多重银纹化。

参考文献

- 1 王炼石,高智梅,周奕雨,等.粉末改性NR对PVC的增韧作用.橡胶工业,1998,45(6):343~347
- 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 Cigna G, Lomellini P, Merlotti M. Impact thermoplastics: combined role of rubbery phase volume and particle size on toughening efficiency. J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37(6): 1 527~1 540
- 4 Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blend: a criterion for rubber toughening. Polymer, 1985, 26(12): 1 855~1 863
- 5 潘道成,鲍其鼎,于同隐.高聚物及其共混物的力学性能.上海:上海科学技术出版社,1988.287

收稿日期 1998-03-09

Toughening Effect of Modified NR Powder on SAN

Wang Lianshi, Hu Xiaochang, Zhou Yiyu and Cai Tongmin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The modified NR powder(PMNR) with the particle size less than 0.9 mm was blended with styrene-acrylonitrile copolymer(SAN). The mechanical properties of the blends and the influence of PMNR on the impact strength of blends were investigated. The results showed that PMNR had an excellent toughening effect on SAN. When 30 phr (by mass) of PMNR with the solubility parameter δ of 9.49, in which the swelling index of crosslinked NR and the mass proportion of vinyl chain were 10.9 and 0.20 respectively, was used, the blend having an unnotched Charpy impact strength of $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ or so was obtained. It was found from the analysis of the impact cross-section on SEM that the toughening mechanism was mainly the shear yielding with some degree of multiple crazings.

Keywords PMNR, SAN, blend, toughening effect, impact strength

钕系 BR 应用技术座谈会在锦州召开

为交流钕系 BR 的加工应用技术和听取有关单位及专家对钕系 BR 工业生产、加工应用、质量控制及市场营销等方面的意见,中国石化锦州石油化工公司于 1998 年 6 月 10~12 日在锦州主持召开了钕系 BR 应用技术座谈会。来自 29 个单位的 42 位代表参加了会议。

钕系 BR 顺式质量分数可高达 0.98 以上,由于立构规整程度高,加工性和硫化胶诸如抗疲劳性、耐切割性、抗花纹沟裂口、耐磨、弹性、生热及低滚动阻力与高抗湿滑性之间的平衡性等综合物理性能均比传统的钛、钴和镍系 BR 更佳。西欧在过去的数十年间已发展有 10 万 t 的钕系 BR 生产能力,并用于轮胎胎面和胎侧,取得了令人满意的使用效果,被认为是 BR 使用性能所达到的一个新高度而成为新近工业化的新兴 BR 产品,据说有可能成为替代目前普遍使用的镍系 BR 的新一代 BR。我国早在 70 年代初就由锦州石化公司与中国科学院长春应用化学所合作进行这种橡胶的工业化开发。从 1971 年到 1984 年在千吨级工业装置上所生产的产品,曾在青岛第二橡胶厂、上海正泰橡胶厂、桦林

橡胶厂、辽宁轮胎厂和贵州轮胎厂等轮胎制造厂进行过大规模的轮胎试制,在近 2 000 条试验轮胎的实际里程试验中,获得了明显优于镍系 BR 的试验结果,行驶里程和耐磨指数比镍系 BR 最高可分别高出 9 和 22 个百分点。此后,由于种种原因,这种橡胶没有在我国形成商品化生产。

会议共有 7 篇技术报告参加交流,除介绍了以往钕系 BR 在我国的发展、特性、使用技术与实际使用结果外,还对 1997 年所试产品的基本特性进行了详尽的评价,并讨论了该胶新订的质量标准。与会代表对这种综合性能优于镍系 BR、品质完全可与国外同类产品媲美的新型 BR,表现出极大的热情与关注,认为这种性能更为优良的新型 BR,对于我国汽车轮胎综合使用性能的改善与提高可以做出重要贡献,并对锦州石化公司能在目前市场情况下克服困难、锐意进取,将其提供给使用者深表崇敬和谢意。

锦州石化公司决定钕系 BR 近期即于万吨级工业装置上投入生产,年内即可有国产多牌号的钕系 BR 面市。同时该公司对该胶的使用者作出了许多重要的优惠承诺。

(北京橡胶工业研究设计院 傅彦杰供稿)