

天然橡胶/氯化聚氯乙烯热塑性弹性体的性能与结构

周宇¹,李志君^{1,2*},杨尚毅¹,赵艳芳¹,徐甬¹,杜杰¹

(1. 海南大学 高分子材料与工程系, 海南 海口 570228; 2. 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要:采用动态硫化法制备天然橡胶(NR)/氯化聚氯乙烯(CPVC)热塑性弹性体(TPV),并研究甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)/苯乙烯(St)双单体熔融接枝 NR[NR-*g*-(GMA-co-St)]与白炭黑复配增容补强 NR/CPVC TPV 的物理性能、耐溶剂性能和微观形态结构。结果表明:当 NR-*g*-(GMA-co-St)和白炭黑的用量分别为 7 和 3 份时,交联 NR 分散相在 CPVC 基体中的分散度和均一性得到明显改善,相界面的结合强度显著提高,达到良好的复配增容补强效果。与未改性 NR/CPVC TPV 相比,改性 NR/CPVC TPV 的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,耐溶剂性能明显改善。

关键词:天然橡胶;氯化聚氯乙烯;热塑性弹性体;性能;结构

中图分类号:TQ332.6;TQ325.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)04-0208-05

天然橡胶(NR)与塑料通过共混制备热塑性天然橡胶(TPNR)是一种简单、有效的 NR 改性方法。目前通过对 TPNR 改性以提高其性能、扩大其应用领域,是一个急需解决的问题。

氯化聚氯乙烯(CPVC)是聚氯乙烯(PVC)进一步氯化的改性品种。因氯含量高,CPVC 分子间作用力较强,综合性能十分优异,特别是化学稳定性、耐热变形性、耐非极性溶剂性及阻燃性等均比 PVC 有较大的提高^[1-2]。采用动态硫化法制备 NR/CPVC 热塑性弹性体(TPV),可综合 NR 与 CPVC 的优良性能,拓展 NR 的应用领域,同时也为 CPVC 软制品的开发提供研究思路。但 NR 与 CPVC 的相容性较差,即使动态硫化有利于改善 NR 与 CPVC 两相界面间的粘合,但两相间的粘合强度仍然不佳,制得 TPNR 的物理性能不理想,从而在很大程度上限制了其应用。目前 NR 与非极性塑料制备 TPNR 的研究较多,但与极性塑料制备 TPNR 的研究则少见报道^[3]。

此前对 TPNR 的研究^[4-5]发现,白炭黑对 NR/聚烯烃塑料 TPV 具有良好的补强作用。本工作在研究甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)/苯乙烯(St)双单体熔融接枝 NR[NR-*g*-(GMA-co-St)]增容改性 NR/CPVC TPV 的基础上,研究 NR-*g*-(GMA-co-St)与白炭黑复配增容补强 NR/CPVC TPV 的性能和结构,以期制备综合性能优良的 NR/CPVC TPV 提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SCR5,海南省儋州市八一农场橡胶厂产品;CPVC,牌号 J-700,氯质量分数为 0.67,潍坊高信化工科技有限公司产品;白炭黑,牌号 SP10220,经过质量分数为 0.02 的硅烷偶联剂 KH-570 改性,平均粒径为 20 nm,舟山明日纳米材料有限公司产品;St,化学纯,上海化学试剂厂产品;GMA,相对分子质量为 142.14,广州双键贸易有限公司提供;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,上海市凌峰化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR/CPVC 60/40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010 1,硫黄 2.5,促进剂 NOBS

基金项目:海南省高等学校科学研究重点项目(Hjkj2012-02)

作者简介:周宇(1986—),男,江西宜春人,硕士,主要从事高分子复合材料方面的研究工作,现在广东百顺纸品有限公司工作。

* 通信联系人

1.2,促进剂 DM 0.4,NR-g-(GMA-co-St) 变量,白炭黑 变量。

1.3 设备和仪器

SK-160B 型炼塑机,秦皇岛金佳机械有限公司产品;JTC-762 型开炼机,广东省湛江机械厂产品;TSSJ-25/33 型双螺杆挤出机,中国晨光塑料机械研究所产品;XLB-D350×350×2 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CPJ-25 型橡塑冲片机,承德试验机有限责任公司产品;XL-50A 型橡胶拉力试验机,广州试验仪器厂产品;WTD-0.5 型橡胶冲击弹性试验机,江苏江都试验机械厂产品;XHS 型邵尔硬度计,江都市明珠试验机械厂产品;CS101-1AB 型电热鼓风干燥箱,无锡市第一橡塑机械设备厂产品;S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立电子产品公司。

1.4 试样制备

1.4.1 相容剂 NR-g-(GMA-co-St)

NR 在开炼机上薄通,然后加入 GMA,St 和 DCP 预混合均匀、出片,最后在双螺杆挤出机上熔融接枝,制得接枝率为 25.1%的 NR-g-(GMA-co-St)^[6]。

1.4.2 NR/CPVC TPV

NR 母炼胶在开炼机上按照常规混炼工艺进行制备。

CPVC 在温度为 150℃炼塑机上塑化后加入 NR 母炼胶,混炼均匀后加入相容剂、改性剂,动态硫化 10 min 后下片,制得 NR/CPVC TPV,然后置于平板硫化机上,在一定的条件下模压成型,最后取出试片,经停放后在橡塑冲片机上裁制标准试样。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度采用邵尔橡塑硬度计按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能和撕裂强度采用拉力试验机分别按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样),拉伸速率均为 500 mm·min⁻¹;回弹值

采用橡胶冲击弹性试验机按照 GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试。

1.5.2 耐溶剂性能

试样在 50℃的混合溶剂中溶胀 72 h(每 24 h 更换 1 次溶剂),然后取出,用滤纸擦干试样表面溶剂,立即称质量(m_1),然后于 80℃的烘箱中干燥至恒质量(m_2),计算溶胀指数(Q)[$Q=(m_1-m_2)/m_2$]。

1.5.3 SEM 分析

试样的拉伸断面经真空喷金处理后,采用 SEM 观察其断面形貌,加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

2.1.1 NR-g-(GMA-co-St)

NR-g-(GMA-co-St)用量对 NR/CPVC TPV 物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 NR-g-(GMA-co-St)用量对 NR/CPVC TPV 物理性能的影响

项 目	A ¹⁾	NR-g-(GMA-co-St)用量/份					
		0	1	3	5	7	9
邵尔 A 型硬度/度	58	60	66	66	64	63	62
拉伸强度/MPa	1.35	3.98	4.81	5.67	6.61	8.85	8.04
拉伸伸长率/%	20	100	170	270	340	460	460
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	25	27	26	29	31	29
回弹值/%	23	42	42	47	47	44	45

注:1)为 NR/CPVC 共混物。

从表 1 可以看出,由于 NR 与 CPVC 极不相容,因此 NR/CPVC 共混物的综合物理性能极差,使用价值不大。动态硫化后的 NR/CPVC TPV(相容剂用量为 0 份)的物理性能明显优于 NR/CPVC 共混物。这是因为在炼塑机高温场中,一方面 NR 产生了分散相相内的分子链交联,且交联 NR 相受到强剪切力作用而被剪切成细小的粒子分散于 CPVC 基体中;另一方面,NR 和 CPVC 熔融共混时,交联 NR 相和 CPVC 相之间形成互穿网络结构^[7],这些都有利于两相界面间的结合强度增大,从而有效提高 TPV 的综合物理性能^[5,7]。

从表 1 还可以看出,加入 NR-g-(GMA-co-St)可有效提高 TPV 的综合物理性能,且 NR-g-(GMA-co-St)最佳用量为 7 份。分别与 NR/

CPVC 共混物和未增容 NR/CPVC TPV 相比,增容 NR/CPVC TPV 的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度均增大。在动态硫化基础上,体系中加入 NR-*g*-(GMA-co-St) 增容, GMA 上的羧基易与 CPVC 中的次甲基氢形成分子间氢键,使界面自由能减小,表面张力降低;同时 NR-*g*-(GMA-co-St) 中的非极性链段又能与非极性的 NR 链段互相渗透缠结,从而增大两相的界面粘合强度,有效提高了二者的相容性,使 NR/CPVC TPV 性能得到进一步提高^[8-9]。

2.1.2 白炭黑

白炭黑用量对 NR-*g*-(GMA-co-St) 增容 NR/CPVC TPV 物理性能的影响如表 2 所示, NR-*g*-(GMA-co-St) 用量为 7 份。

表 2 白炭黑用量对 NR-*g*-(GMA-co-St) 增容 NR/CPVC TPV 物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份					
	0	1	3	5	7	9
邵尔 A 型硬度/度	63	71	74	75	75	77
拉伸强度/MPa	8.85	10.30	13.12	9.33	7.41	6.21
拉断伸长率/%	460	330	400	250	210	190
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	34	36	35	33	24
回弹值/%	44	49	48	42	40	38

从表 2 可以看出:体系中加入 NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑后,随着白炭黑用量的增大, NR/CPVC TPV 的邵尔 A 型硬度略有增大,拉伸强度、撕裂强度、回弹值均呈现先增大后减小趋势,拉断伸长率逐渐减小;当白炭黑用量为 3 份, TPV 的综合物理性能最佳;与 NR-*g*-(GMA-co-St) 增容 NR/CPVC TPV 相比, NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑复配增容 NR/CPVC TPV 的拉伸强度和撕裂强度均增大,而拉断伸长率略有减小,这说明白炭黑与 NR-*g*-(GMA-co-St) 对 NR/CPVC TPV 具有良好的复配增容补强效果。

经硅烷偶联剂 KH-570 改性的白炭黑可以较好地分散于 NR/CPVC 共混物中,分散较好的白炭黑在聚合物中起到交联点作用,同时细化了交联 NR 分散相,增强了两相界面的结合强度,使制备的 TPV 能更好地承担、传递和均化应力;且适量白炭黑的加入对 CPVC 相结晶具有诱导作用,能够使其结晶度提高,结晶相粒径变小,因而在

NR-*g*-(GMA-co-St) 增容的基础上进一步地改善了 NR/CPVC TPV 物理性能^[10-13]。

2.2 耐溶剂性能

研究不同 NR/CPVC 共混体系分别在体积比均为 1:1 的汽油/机油和汽油/乙醇混合溶剂中的耐溶剂性能(采用 Q 值表征)。NR/CPVC 共混体系的 Q 值测定结果如图 1 所示。

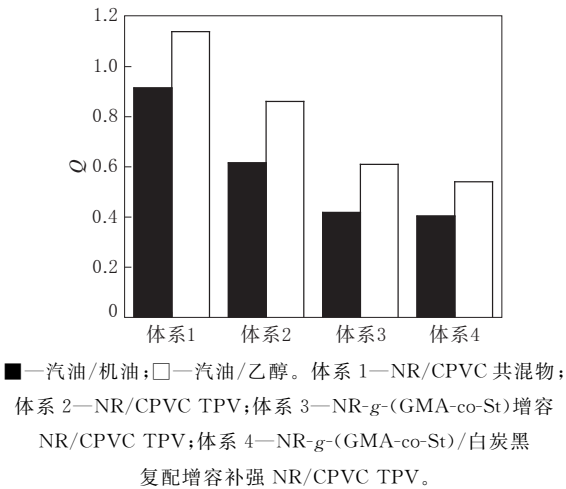


图 1 NR/CPVC 共混体系的 Q 值测定结果

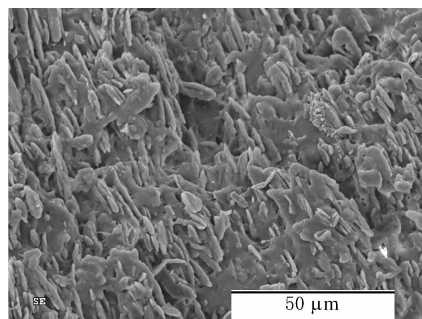
从图 1 可以看出, Q 值大小依次为体系 1、体系 2、体系 3、体系 4,即 NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑复配增容补强 NR/CPVC TPV 具有最好的耐溶剂性能;TPV 在汽油/机油混合溶剂中的 Q 值普遍小于在汽油/乙醇混合溶剂中的 Q 值。

NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑复配增容补强 NR/CPVC TPV 具有较优异的耐溶剂性能,这是由于在 NR-*g*-(GMA-co-St) 增容 TPV 的基础上,加入的白炭黑一方面通过与 NR 和 CPVC 相互作用,起到物理交联点的作用,且可进一步细化交联 NR 组分并提高其在 CPVC 中的分散均匀性,改善 NR/CPVC TPV 的整体网络结构,增大 NR 与 CPVC 两相界面的结合强度;另一方面白炭黑粒径极小,很容易填补相内及相间的空隙,减小材料整体孔隙率,从而使 NR/CPVC TPV 吸收的溶剂更少, Q 值更低^[5,14]。

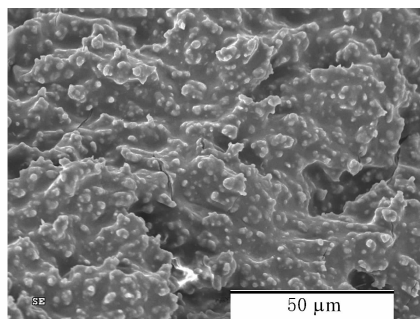
2.3 SEM 分析

NR/CPVC 共混体系拉伸断面的 SEM 照片如图 2 所示。

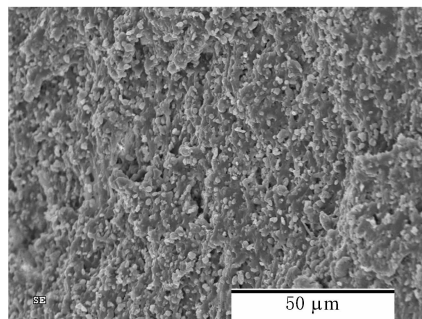
从图 2 可以看出,在 NR/CPVC 共混物中, CPVC 分散相以清晰可辨的片状形态分布于 NR



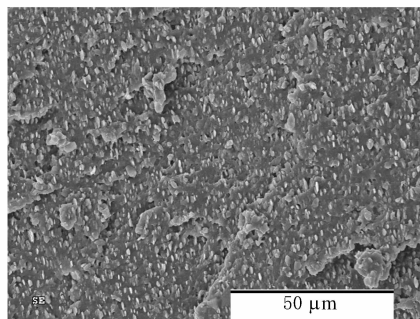
体系 1



体系 2



体系 3



体系 4

体系 1~4 注同图 1。

图 2 NR/CPVC 共混体系拉伸断面的 SEM 照片(放大 1 000 倍)

连续相中,有较多的 CPVC 片层叠在一起,且表面光滑、平均粒径较大,呈明显的相分离状态。NR/CPVC TPV 拉伸断面较平滑,交联 NR 分散相粒子呈不规则形状且平均粒径较小,其与 CPVC 连续相具有较好的相界面结合,但仍存在较多粒径较大的交联 NR 被从 CPVC 中拔出的孔洞,这表明动态硫化在一定程度上可以增大 NR/CPVC 体系的相容性。在 NR-*g*-(GMA-co-St)增容 NR/CPVC TPV 拉伸断面中,交联 NR 具有更小的平均粒径,且 CPVC 连续相出现一定的塑性形变褶皱,这表明 NR-*g*-(GMA-co-St)可通过有效降低相间的界面张力提高 NR 与 CPVC 的相容性,并使分散相粒子在熔融过程中的热-剪切应力作用下被细化和分散,最终得到分散相粒径分布较小的共混物^[15]。在 NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑复配增容补强 NR/CPVC TPV 拉伸断面中,交联 NR 分散相以更细小的形态分散于 CPVC 连续相中且分散均匀, NR 分散相粒子被拔出所形成的孔洞更少,这表明白炭黑粒子通过细化 NR 分散相粒径,达到了进一步增大 NR 与 CPVC 的接触面积、提高两相界面结合强度的目的^[16]。

3 结论

(1)NR 与 CPVC 极不相容,其共混物的综合性能非常差,无使用价值。

(2)动态硫化可以提高 NR 与 CPVC 的相容性,而 NR-*g*-(GMA-co-St)既可以改善 NR 与 CPVC 的相容性,又可以细化交联 NR 分散相,从而有效提高 NR/CPVC TPV 的综合性能。

(3)白炭黑的加入可进一步细化交联 NR 分散相粒径,增大 NR 与 CPVC 的接触面积,提高体系的界面结合强度;与未增容 NR/CPVC TPV 相比,NR-*g*-(GMA-co-St)/白炭黑复配增容 NR/CPVC TPV 的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,耐溶剂性能明显改善,当 NR-*g*-(GMA-co-St)和白炭黑用量分别为 7 和 3 份时,TPV 综合物理性能最佳。

参考文献:

- [1] Backman A L, Cinadr B F. Chlorinated Polyvinyl Chloride Compound Having Excellent Physical, Chemical Resistance and Processing Properties[P]. USA: USP 6 187 868, 2001-02-13.
- [2] 毛季红. CPVC 加工性能和冲击性能的改进[J]. 聚氯乙烯,

- 2009,37(11):16-18.
- [3] Yu H C, Li Z J. Study on Modified Natural Rubber/Polyvinyl Chloride Foam Materials [M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2006: 137-146.
- [4] 李志君, 赵红磊, 徐应广. 纳米 SiO₂ 增强 NR/LDPE 热塑性弹性体的技术[J]. 弹性体, 2007, 17(2): 14-18.
- [5] 李志君, 魏福庆. 接枝和交联对纳米 SiO₂ 改性 NR/PP 共混型热塑弹性体的影响[J]. 高分子学报, 2006(1): 43-47.
- [6] 余浩川, 李志君, 李红华, 等. 多单体熔融接枝天然橡胶及其性能研究[J]. 弹性体, 2006, 16(5): 13-18.
- [7] 江学良, 蒋涛, 肖汉文, 等. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体相态结构及其力学行为[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(2): 1-4.
- [8] 唐涛, 陈辉, 张学全, 等. 聚烯烃/极性聚合物界面的分子状态[J]. 高分子学报, 1996(3): 336-342.
- [9] 卞军, 李志君, 于浩川, 等. PP-g-(GMA-co-St) 增容 PVC/PP 共混物的研究[J]. 弹性体, 2006, 16(3): 10-16.
- [10] 吴唯. 动态硫化法 PP/EPDM/纳米 SiO₂ 双重粒子协同增韧改性研究[J]. 弹性体, 2001, 11(5): 6-11.
- [11] Li Z J, Wei F Q. Modification Research of NR/PP Blended Thermoplastic Elastomer [A]. Symposium of International Rubber Conference 2004 (Volume A). Beijing: Rubber Institute, Chemical Industry and Engineering Society of China, 2004: 546-551.
- [12] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料. II. 性能测试[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 45-51.
- [13] 徐翔民, 胡修池, 张予东. 不同表面修饰纳米 SiO₂/尼龙 66 复合材料的热性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 71-79.
- [14] 郑辉林, 李志君, 赵红磊, 等. 原位接枝 NR 与 nano-SiO₂ 协同增韧 PVC 的研究[J]. 塑料, 2009, 38(3): 18-20.
- [15] 李志君, 谢续明, 郭宝华. PA6/HIPS/PP-g-(GMA-co-St) 反应共混体系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10), 1941-1944.
- [16] 赵红磊, 李志君, 郑辉林, 等. CPE/纳米 SiO₂ 增容 SBR/PVC 热塑性弹性体的研究[J]. 弹性体, 2009, 19(4): 14-18.

收稿日期: 2013-10-09

Structure and Properties of NR/CPVC Thermoplastic Vulcanizate

ZHOU Yu¹, LI Zhi-jun^{1,2}, YANG Shang-yi¹, ZHAO Yan-fang¹, XU Nai¹, DU Jie¹

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, Haikou 570228, China)

Abstract: The NR/CPVC thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization method. The physical properties, solvent resistance and microstructure of NR/CPVC TPV filled with NR-g-(GMA-co-St)/silica were investigated. The results showed that, as the addition level of NR-g-(GMA-co-St) and silica were 7 and 3 phr respectively, the dispersion and uniformity of crosslinked NR as the dispersed phase in CPVC matrix were obviously improved, and the interfacial strength between NR and CPVC was significantly increased. Compared with the unmodified NR/CPVC TPV, the tensile strength, tear strength and elongation at break of NR/CPVC TPV modified by NR-g-(GMA-co-St)/silica were increased, and the solvent resistance was improved.

Key words: NR; CPVC; TPV; property; structure

单组分室温硫化氟硅橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4+2 文献标志码: D

由滁州斯迈特复合材料有限公司申请的专利(公开号 CN 102850807A, 公开日期 2013-01-02)“单组分室温硫化氟硅橡胶及其制备方法”, 涉及的单组分室温硫化氟硅橡胶配方为: 羟基封端含氟聚硅氧烷 100, 无机填料 1~30, 交联剂

3~15, 硅烷偶联剂 2~5, 钛酸酯偶联剂 0~3, 催化剂 0.1~0.5, 甲基含氟硅油 0~2。该单组分室温硫化氟硅橡胶具有优良的耐油性和密封粘结性能, 可用于耐燃油的密封(如飞机和汽车油箱密封、油库和油罐车管道的密封), 室温下能固化为弹性体, 加工应用方便, 性能良好。

(本刊编辑部 赵敏)