

超细全硫化粉末丁腈橡胶对聚氯乙烯性能的影响*

王庆国^{1,2} 张晓红² 桂 华^{1,2} 东为富^{1,2} 赖金梅² 高建明² 宋志海² 乔金樑^{2**}

(¹北京化工大学材料学院 北京 100029) (²中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 制备了 PVC/超细全硫化粉末丁腈橡胶(NBR-UFPR)二元、PVC/NBR-UFPR/纳米 CaCO_3 三元复合材料,研究了 3 种 NBR-UFPR(平均粒径分别为 150 nm、90 nm 和 70 nm)对硬质 PVC 性能的影响.测试结果表明,3 种 NBR-UFPR 均可同时提高硬质 PVC 的热稳定性、耐热性和韧性.透射电镜(TEM)照片显示,3 种 NBR-UFPR 均能以单个粒子均匀分散在 PVC 基体中,NBR-UFPR 与 PVC 相间的界面积大于传统的 PVC/弹性体共混物. PVC/NBR-UFPR/纳米 CaCO_3 三元复合材料具有更高的热稳定性、耐热性和韧性,TEM 照片显示,在三元复合材料中,分散相粒子间的平均距离进一步减小.

关键词 硬质 PVC, 超细全硫化粉末橡胶, 热稳定性, 玻璃化转变温度, 增韧

聚氯乙烯(PVC)是产量位居世界第二的塑料,具有耐油、耐酸碱、加工成型容易等优点^[1].但是,PVC 的热稳定性差、韧性和热变形温度均较低等缺陷限制了它在建筑、运输等领域的应用^[2].通常,人们采用在硬质 PVC 中填加丁腈橡胶(NBR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)等弹性体来达到增韧硬质 PVC 的目的^[3~5],但增韧的同时,PVC 的耐热性、刚性和拉伸强度等也相应降低^[6~9],如 Zakrzewski^[9]的研究表明,在 NBR 的用量为 10 phr 和 30 phr 时,对应的 PVC/NBR 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)分别由纯 PVC 的 74℃降低到 62℃和 42℃.橡胶增韧硬质 PVC 的主要增韧机理是银纹-剪切带理论^[4].在 PVC/NBR 复合材料中,NBR 颗粒和 PVC 连续相形成‘海-岛’结构,在冲击断裂过程中,NBR 颗粒成为材料的应力集中点,诱发产生银纹和剪切带,吸收能量.银纹的发展与分散颗粒间的 PVC 基体层厚度有关,PVC 基体层厚度越小,越有利于银纹的传递和终止,并防止银纹发展成破坏性的裂纹,提高了冲击能量的消耗.

超细全硫化粉末橡胶(UFPR)是橡胶乳液经辐射硫化和喷雾干燥后形成的一种粉末橡胶,UFPR 颗粒的粒径为 50~200 nm,并具有颗粒表面交联度大、内部交联度小的特点^[10].研究表明,UFPR 可同时提高结晶型塑料和热固性塑料的韧性和耐热性^[11~16].本文采用超细硫化粉末丁腈橡胶(NBR-UFPR)改性无定形结构的 PVC.研究发

现,NBR-UFPR 不仅能同时提高硬质 PVC 的热稳定性、耐热性和韧性,还能帮助未经表面处理的纳米 CaCO_3 均匀地分散在 PVC 基体中,并进一步提高硬质 PVC 的性能.

1 实验部分

1.1 原料

PVC,ws-1000s,上海氯碱化工集团公司提供;丁腈橡胶乳液 DJ-248、DJ-6387(丙烯腈含量,33%),法国 Eliokem Inc.生产;丁腈橡胶乳液 DJ-26(丙烯腈含量,26%),兰州化学工业公司生产;辐射交联助剂,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),北京东方化工厂生产;纳米碳酸钙浆液(固含量 41.3 wt%),北京化工大学生产;加工助剂 ACR-401(核壳丙烯酸酯类共聚物),苏州安立化工厂生产;热稳定剂,Thermolite[®] 890(有机锡),阿托菲那北京化工有限公司生产;外润滑剂(PE 蜡),北京化工大学生产;内润滑剂(G60),山东淄博助剂厂生产.

1.2 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的制备

图 1 为 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的制备过程示意图.在 3 种丁腈橡胶乳液(DJ-248、DJ-6387 和 DJ-26)中,分别按干胶重量的 5% 加入辐射交联助剂 TMPTA,然后进行辐照交联,辐照剂量为 10~15 kGy.对辐照后的 DJ-248、DJ-6387 和 DJ-26 喷雾干燥,得到 NBR-UFPR,即 P-248、P-

* 2006-03-13 收稿,2006-04-21 修稿.国家重大基础研究专项经费(项目号 2005CB623800)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: jqiao@brici.ac.cn

6387 和 P-26,其平均粒径分别为 150 nm、90 nm 和 70 nm 左右. 将 PVC (100 phr), NBR-UFPR (8 phr), thermolite[®] 890 (5 phr), ACR-401 (1 phr), G60 (0.8 phr)和 PE 腊 (0.3 phr)等混合物放入高速搅拌器中,搅拌温度设置为 70℃ ~ 110℃,得到预混物,冷却静置 24 h 后,将预混物加入密炼机 (Brabender PLE 651)中熔融混合,设置温度 175℃,

时间 8 min,转速 45 r/min. 得到的 PVC 复合材料 PVC-1(对应 P-248)、PVC-2 (对应 P-6387)和 PVC-3 (对应 P-26)经过平板硫化机模压成型,分别制成 2 mm 和 4 mm 厚的片材,再加工成缺口冲击试样 (GB/T 1843-1996, 80 mm × 10 mm × 4 mm)、拉伸试样 (GB/T 16421-1996, 75 mm × 10 mm × 2 mm) 和 动态热力学测试试样 (45 mm × 6 mm × 2 mm) 等.

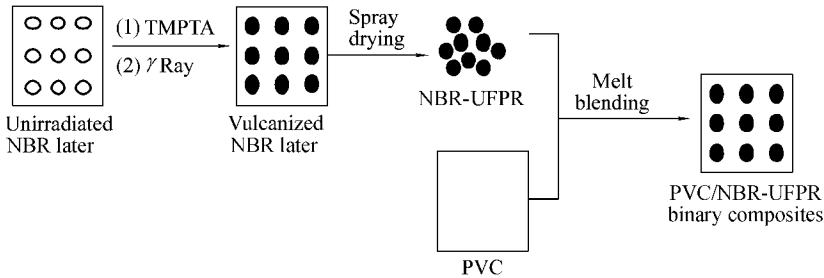


Fig. 1 Schematic diagram of fabrication procedure of the PVC/NBR-UFPR binary composites

1.3 PVC/NBR-UFPR/纳米 CaCO₃ 三元复合材料的制备

图 2 为 PVC/NBR-UFPR/纳米 CaCO₃ 三元复合材料的制备过程示意图. 将辐射交联后的丁腈橡胶乳液 DJ-248 和 DJ-26 分别与纳米 CaCO₃ (简称为 NCC)浆液混合 (8/5, W/W),搅拌均匀,喷雾干

燥得到 NBR-UFPR/纳米 CaCO₃ 复合物,即 P-248/NCC 和 P-26/NCC. 按照 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的制备方法,将 P-248/NCC、P-26/NCC 分别与 PVC 熔融共混得到 PVC/NBR-UFPR/NCC 三元复合材料.

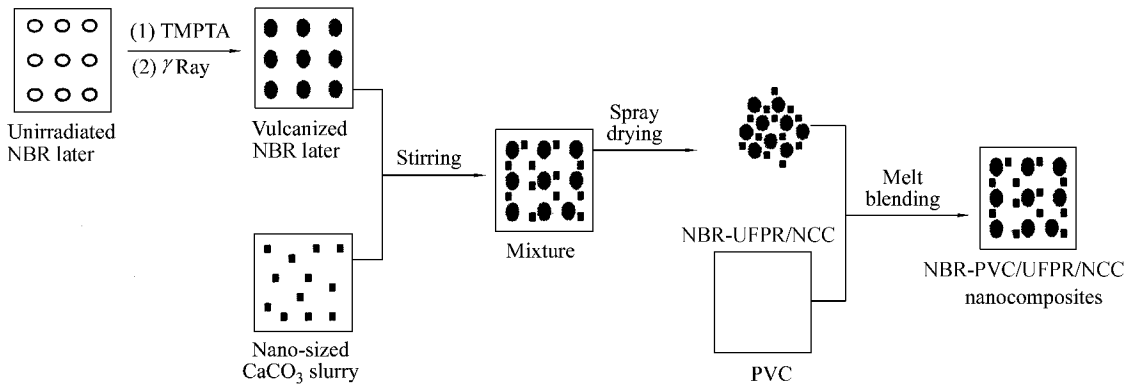


Fig. 2 Schematic diagram of fabrication procedure of the PVC/NBR-UFPR/nano-sized CaCO₃ ternary nanocomposites

1.4 测试及表征

缺口冲击强度的测试按照 GB/T 1843-1996 进行,拉伸测试按照 GB/T 16421-1996 进行. 微观形态用 Philips Tecnai 20 透射电镜观察,样品在 -80℃ 下冷冻切片,厚度为 100 nm 以下,采用 OsO₄ 染色. 玻璃化转变温度 (T_g)应用美国流变科学公司 (Rheometric Scientific Inc.) 生产的 V 型动态热机械分析仪测定,测试温度为 -100 至 150℃,测试频率 1 Hz,升温速度 5 K/min. 热失重分析应用 TGA/DSC 分析仪 (NETZSCH STA 449C)

测试,在 50 mL/min 的空气气氛下,30℃ 恒温 30 min,然后以 10 K/min 的升温速率升温至 700℃.

凝胶含量的测定,将 0.1 g 左右 NBR-UFPR 样品 (干燥后)用 120 目的铜网包裹,浸入二甲苯中沸腾 8 h. 凝胶含量 = W_2/W_1 , W_1 是样品原始质量, W_2 是二甲苯萃取后样品的凝胶质量.

2 结果与讨论

2.1 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的热稳定性
图 3 为 PVC 和 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料

在空气气氛下的部分热失重曲线. 纯 PVC 的起始分解温度(开始脱 HCl 温度)为 150℃, PVC-1、PVC-2 和 PVC-3 的起始分解温度分别为 158℃, 176℃和 160℃. 可见,PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的热稳定性好于纯 PVC,且热稳定性随 NBR-UFPR 的丙烯腈含量增大、颗粒减小而变得更好.

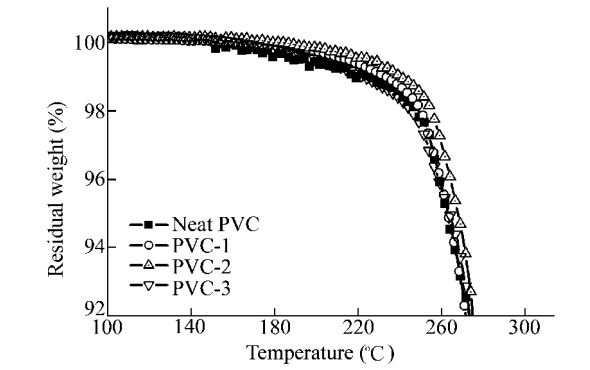


Fig. 3 TGA curves of PVC and PVC/NBR-UFPR composites

2.2 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的性能

表 1 为 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的性能,PVC-1、PVC-2 和 PVC-3 的冲击强度分别比纯 PVC 提高了 32%、48% 和 103%,与此同时,其 T_g 也分别比纯 PVC 提高了 4.9℃、8.2℃和 3.7℃. 并

Table 1 Properties of PVC and PVC/NBR-UFPR binary composites					
	Particle size of NBR-UFPR (nm) (acrylonitrile content)	Notched impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Glass transition temperature (°C)
Neat PVC	—	3.1	41.7	144	77.5
PVC-1	150 (33%)	4.1	43.1	208	82.4
PVC-2	90 (33%)	4.6	44.2	216	85.7
PVC-3	70 (26%)	6.3	39.8	136	81.2

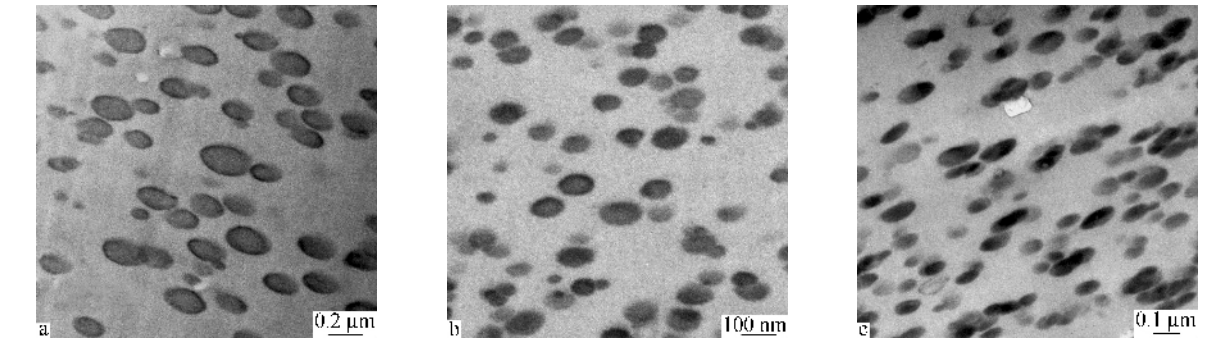


Fig. 4 TEM images of (a) PVC-1, (b) PVC-2 and (c) PVC-3

NBR-UFPR 的颗粒尺寸和丙烯腈含量也对 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的韧性有很大影响. 含有相同丙烯腈含量、较小 NBR-UFPR 橡胶粒

且,NBR-UFPR 中的丙烯腈含量越高(即两相界面强度越高)、橡胶粒径越小, T_g 的提高幅度越大. 同时,PVC-1、PVC-2 的拉伸强度也有所提高,PVC-3 的拉伸强度降低很小.

2.3 形态分析

在加有辐射交联助剂 TMPTA 的橡胶乳液中, TMPTA 主要集中在橡胶颗粒表面,辐射交联后(橡胶的凝胶含量为 91%),橡胶颗粒的表面交联度高于粒子内部,这种特殊的交联结构既保持了橡胶粒子的弹性,又避免了橡胶粒子间的凝聚. 在剪切力作用下,NBR-UFPR 能够以单个粒子均匀分散在 PVC 基体中. 图 4 为 PVC/NBR-UFPR 二元复合材料的透射电镜照片,球形的 NBR-UFPR 橡胶粒子能够均匀地分散在 PVC 基体中,橡胶粒子的尺寸保持在 150 nm、90 nm 和 70 nm 左右,PVC 与 NBR-UFPR 两相间的相界面明显大于传统 NBR 增韧的 PVC/NBR 体系. 增大的相界面和界面相互作用力可限制 PVC 分子链段的运动,提高 PVC 的 T_g . 从表 1 可以看出,PVC-2(橡胶粒径为 90nm)的 T_g 比 PVC-1(橡胶粒径为 150 nm)高 3.3℃,即,丙烯腈含量相同的 NBR-UFPR,粒径越小,两相界面越大,对 PVC 分子的链段运动限制越大, T_g 提高的幅度越大. 此外,PVC-2(NBR 的丙烯腈含量为 33%)的 T_g 比 PVC-3(NBR 的丙烯腈含量为 26%)高 4.5℃,即,NBR 的丙烯腈含量越高,NBR-UFPR 与 PVC 相间的相互作用力越大,PVC 复合材料的 T_g 越高. PVC-2 的起始分解温度高于 PVC-1 和 PVC-3,表明 NBR 和 PVC 两相间的相界面和界面相互作用力对 PVC 复合材料的热稳定性也有一定影响.

径的 PVC-2 比相应的 PVC-1 具有更高的冲击强度,因为,NBR-UFPR 的粒径越小,橡胶粒子间的 PVC 基体层厚度就越小,越有利于 PVC 基体银纹

的传递和终止,PVC 的韧性得到进一步提高.PVC-3 的冲击强度大于 PVC-1 和 PVC-2 是因为 PVC-3 中的 NBR-UFPR 丙烯腈含量低,具有更好的橡胶性能.也正是因为丙烯腈含量低,UFPR-NBR 与 PVC 的相容性变差,界面相互作用力减少,PVC-3 的断裂伸长率低于 PVC-1 和 PVC-2.

2.4 PVC/NBR-UFPR/NCC 三元复合材料的性能

为了进一步证明上述分析讨论结果的正确性,我们对 PVC/NBR-UFPR/NCC 三元复合材料进行了研究.图 5 为 PVC/P-248/NCC 三元复合材料的透射电镜照片,可以看出,在NBR-UFPR的帮助下,未经表面处理的、粒径为40 nm 左右的纳米 CaCO_3 粒子已均匀地分散在 PVC 基体中.表 2 为两种 PVC/

NBR-UFPR/NCC 三元复合材料的性能.

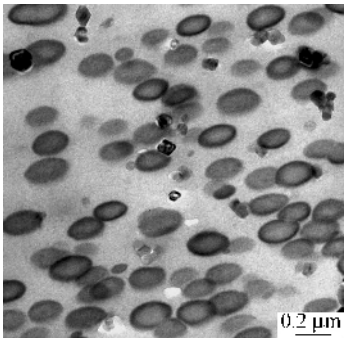


Fig. 5 TEM micrograph of rigid PVC/P-248/NCC ternary nanocomposites (100/8/5, W/W/W),stained with OsO_4 . Black spheres were the NBR-UFPRs (P-248); The smaller cube particles were the nano- CaCO_3 particles.

Table 2 Properties of PVC/NBR-UFPR/NCC ternary composites

	Onset decomposition temperature in air (°C)	Glass transition temperature (°C)	Notched impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Neat PVC	150	77.5	3.1	41.7	144
PVC/P-248/NCC (100/8/5)	165	88.5	5.2	41.0	212
PVC/P-26/NCC (100/8/5)	168	86.2	7.8	40.4	155

从表 1 和表 2 可以看出,与 PVC 二元复合材料相比,PVC 三元复合材料的热稳定性、耐热性和韧性都有了进一步提高.在 PVC 三元复合材料中,NCC 粒子在 PVC 基体中的良好分散起到了屏蔽外部热量和 PVC 分解产物传递的作用,表现为 PVC 三元复合材料的热稳定性高于二元复合材料,PVC/P-248/NCC 和 PVC/P-26/NCC 三元复合材料的起始分解温度(开始脱 HCl 时的温度)分别比相应的 PVC-1 和 PVC-3 高 7℃和 8℃.同时,良好分散的纳

米 CaCO_3 粒子进一步限制了 PVC 分子链段的运动,导致了 PVC/P-248/NCC 和 PVC/P-26/NCC 三元复合材料的 T_g 都比相应的 PVC-1 和 PVC-3 高 6℃.在 PVC 三元纳米复合材料中,良好分散的纳米 CaCO_3 粒子也进一步减小了分散相粒子间的距离,使 PVC 基体层厚度进一步减小,进一步减少了银纹发展成裂纹的概率,因而,PVC 三元复合材料的冲击强度进一步得到提高.

REFERENCES

1 Titow W V.PVC Technology .London :Elsevier Applied Science Publisher Ltd,1984. Chapter 1

2 Vincent P I.Polymer,1960,1 :425 ~ 444

3 Charles B A. Polymer Toughening .New York :Marcel Dekker Inc,1996. Chapter 1,Chapter 3

4 Bucknall C B.Toughened Plastics.London :Applied Science Publishers Ltd,1977. Chapter 7,Chapter 10

5 Gabriel O S,George P S.Polymer Blends and Alloys. New York :Marcel Dekker Inc,1999. Chapter 1

6 Senake Perera M C,Ishiaku U S,Mohd Ishak Z A.European Polymer Journal,2001,37(1) :167 ~ 178

7 Migahed M D,Ishra M,El-Khodary A,Fahmy T. Polymer Testing,1993,12(4) :335 ~ 349

8 Sen A K,Mukherjee G S. Polymer,1993,34 (11) :2386 ~ 2391

9 Zakrzewski G A. Polymer,1973,14 :347 ~ 351

10 Qiao J L,Wei G S,Zhang X H,Zhang S J,Gao J M,Zhang W,Liu Y Q,Li J Q,Zhang F R,Zhai R L,Shao J B,Yan K K,Yin H. USA patent,6423760. 2002-07-23

11 Zhang M L,Liu Y Q,Zhang X H,Gao J M,Huang F,Song Z H,Wei G S,Qiao J L. Polymer,2002,43(19) :5133 ~ 5138

12 Liu Y Q,Zhang M L,Zhang X H,Gao J M,Wei G S,Huang F,Song Z H,Qiao J L. Macromol Symp,2003,193 :81 ~ 84

13 Liu Y Q,Zhang X H,Gao J M,Wei G S,Huang F,Qiao J L. Polymer,2004,45 :275 ~ 286

14 Zhang X H,Liu Y Q,Gao J M,Huang F,Wei G S,Qiao J L. Polymer,2004,45 :6959 ~ 6965

- 15 Huang Fan(黄帆), Liu Yiqun(刘逸群), Zhang Xiaohong(张晓红), Gao Jianming(高建明), Song Zhihai(宋志海), Tan Banghui(谭帮会), Wei Genshuan(魏根栓), Qiao Jinliang(乔金樑). Science in China Ser. B Chemistry(中国科学 B 辑化学), 2004, 34(5): 432 ~ 440
- 16 Huang F, Liu Y Q, Zhang X H, Wei G S, Gao J M, Song Z H, Zhang M L, Qiao J L. Macromol Rapid Commun, 2002, 23: 786 ~ 790

EFFECT OF ULTRAFINE VULCANIZED POWDERED NITRILE RUBBER ON THE PROPERTIES OF PVC

WANG Qingguo^{1,2}, ZHANG Xiaohong², GUI Hua^{1,2}, DONG Weifu^{1,2}, LAI Jinmei²
GAO Jianming², SONG Zhihai², QIAO Jinliang²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Several PVC/ultrafine vulcanized powdered nitrile rubber (NBR-UFPR) binary composites and PVC/NBR-UFPR/nano-CaCO₃ ternary composites were prepared. TEM images showed that three kinds of NBR-UFPRs, P-248 (about 150 nm, 33% AN), P-6387 (about 90 nm, 33% AN) and P-26 (about 70 nm, 26% AN), were dispersed well in PVC matrix. Those NBR-UFPRs can increase the toughness, heat resistance and thermal stability of PVC/NBR-UFPR binary composites simultaneously. At the same time, it was found that the addition of CaCO₃ nanoparticles (40 nm) can further increase the toughness, heat resistance and thermal stability of PVC/NBR-UFPR/nano-CaCO₃ ternary composites, and TEM images showed that the distance between two particles (PVC ligament thickness) become shorter. It was discussed why the toughness, heat resistance and thermal stability of PVC composites can be improved simultaneously.

Key words PVC, UFPR, Thermal stability, Glass transition temperature, Toughness