

·研究简报·

聚合物共混物脆韧转变性能研究 V. 橡胶粒子的分布对聚氯乙烯/丁腈橡胶 共混物韧性刚性关系的影响*

刘浙辉 朱晓光 张学东** 漆宗能***

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

蔡忠龙

(香港理工大学应用物理系 香港 九龙)

王佛松

(中国科学院 北京 100864)

关键词 橡胶增韧聚氯乙烯, 橡胶粒子的分布, 韧性刚性关系

为了解决传统的橡胶增韧塑料带来的超韧共混物的刚度和热变形温度大幅度降低的弊端, 以及近年开展的刚性有机粒子和无机粒子增韧塑料所遇到的困难, 我们进一步提出: 通过准网络形态获得高韧性、高刚性共混物, 将高刚性和高韧性统一于一体。

作者从理论^[1]和实验^[2]上阐述了分散相粒子准网络形态比无规形态明显有利于增韧, 并指明了如何控制形态参数以有利于获得准网络形态, 为通过准网络形态获得高韧性、高刚性聚合物共混物奠定了形态方面的理论基础。但是, 分散相粒子的分布是否会对共混物的刚性性能(如模量、热变形温度等)产生不利影响也是一个关键的问题, 因为避免刚性降低一直是橡胶增韧需解决的一个重要问题。

在另文^[1,2]已报道的分散相橡胶粒子分布对聚氯乙烯(PVC)/丁腈橡胶(NBR)共混物脆韧转变影响研究的基础上, 本文进一步研究分散相橡胶粒子分布对该共混物刚性(拉伸模量)以及韧性刚性关系的影响, 从而为作者提出的获得高韧性、高刚性聚合物共混物新途径提供一个例证。

1 原材料

PVC为齐鲁石化公司S-1000型树脂, NBR为兰州化学工业公司产品, 其丙烯腈(AN)含量为18wt%。

2 样品制备

2.1 无规形态PVC/NBR共混物 详见本系列论文之I^[3]

* 1996-12-12 收稿, 1997-11-27 修稿; 得到国家自然科学基金委和 Hong Kong Polytechnic University Research Committee 基金资助; ** 太原市 13 号信箱, 邮编 030051; *** 通讯联系人

2.2 准网络形态 PVC/NBR 共混物 详见本系列论文之 IV^[2].

3 冲击强度的测定

详见本系列论文^[2,3].

4 形态观察

详见本系列论文^[2,3].

5 拉伸模量的测定

按 ASTM D638 标准在室温和拉伸速率 5mm/min 下测定共混物的拉伸模量(应力应变曲线的初始切线值),所用仪器为美国 Instron 8500 型全自动液压伺服万能材料试验机,计算机采集数据,用应变规测量试样应变,以保证测定模量的准确性.

作者建立的准网络形态模型如图 1(a)所示,大空心圆表示网络核,网络核之间为网

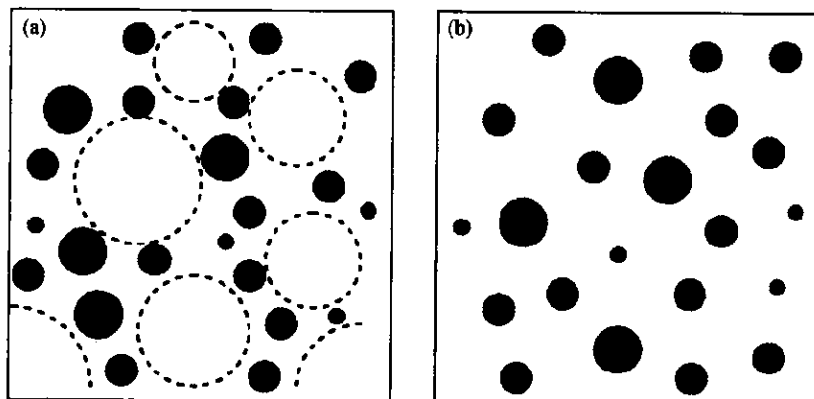


Fig. 1 Schematic illustrations of (a) the pseudonetwork morphology and (b) the morphology of well-dispersed particles

络带,它由橡胶粒子(黑点)与基体构成.我们将另文给出,网络带比网络核更易于屈服.由于在冲击速率下网络核与网络带的力学响应不同,因此具有准网络形态的共混物为三相体系:网络核相、网络带基体相和网络带橡胶相.无规形态模型如图 1(b)所示,橡胶粒子均匀分散在基体中.

当分散相粒径服从对数正态分布时,作者已给出计算基体层厚度(T_r)的通式^[1~4]:

$$T_r = d_r \left[\xi \left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) \right] \quad (1)$$

(1)式中 d_r 为分散相粒径, σ_r 为粒径分布, ϕ_r 为分散相体积分数, ξ 为分散相粒子的分布系数. ξ 的物理意义为:当 d_r 、 σ_r 和 ϕ_r 均相等时, ξ 为任意分布和简立方分布算术平均近邻球心距之比.

对于无规形态, $\xi \approx 1$ ^[4]. 对于文中 PVC/NBR 共混物, ξ 可由下式求出^[1,2]:

$$\xi = \left\{ \frac{\left[\frac{d_r}{d_p} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma_p) \right]^3 - \frac{\pi}{6} [\exp(1.5 \ln^2 \sigma_p)]^3}{\left[\frac{d_r}{d_p} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma_p) \right]^3} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

(2)式中 d_p 为网络核粒径, σ_p 为网络核粒径分布。

实验结果表明, 准网络形态 PVC/NBR 共混物分散相橡胶粒径和网络核直径以及无规形态 PVC/NBR 共混物分散相橡胶粒径均符合对数正态分布^[2,3]。

由于没有韧性和刚性之间的定量关系, 因此要分别比较分散相分布对韧性和刚性的影响。通常共混物冲击强度比刚性(如模量和热变形温度)对形态参数变化的敏感性要强得多, 所以在相同韧性条件下分析比较共混物刚性高低的方法最简单。

通过塑炼 NBR 获得了分子量依次降低、分子量分布依次变窄的 NBRa、NBRb 和 NBRc。其目的是控制 NBR 粒径^[3]。将冲击强度对 ϕ_r 作图, 获得了三条脆韧转变曲线^[3], 证明这一样品制备工艺对于无规形态共混物是非常有效的。但是理论^[1]和实验^[2]都证明该工艺对准网络形态共混物不适用。因此改用控制准网络核(PVC 初级粒子)含量(即控制 ξ)的样品制备工艺。将冲击强度

对 T_r 作图(图2), 获得了两条脆韧转变主曲线^[2,3]。准网络形态共混物(实验值为圆圈)的临界基体层厚度 $T_{rc,1} = 0.11 \mu\text{m}$ 。无规形态共混物(实验值为黑点)的 $T_{rc,2} = 0.049 \mu\text{m}$, 比 $T_{rc,1}$ 小得多。(1)式表明: 当 T_{rc} 越大及 ξ 越小时, 超韧共混物所需要的 ϕ_r 越小, 并且对 d_r 和 σ_r 的要求也明显放宽, 即 d_r 和 σ_r 可以越大。因此准网络形态比无规形态明显有利于增韧。

近来研究表明对于同一共混物体系及在相同的测试条件下, 共混物的韧性是 d_r 、 σ_r 和 ϕ_r 的复合函数, 是 T_r 的直接函数^[3,5,6]。作者进一步证明共混物的韧性也是 ξ 的直接函数^[2]。图2表明: 对于无规形态共混物($\xi \approx 1$), 冲击强度仅是 T_r 的直接函数; 对于准网络形态共混物, 冲击强度是 T_r 和 ξ 的直接函数。由于本文准网络形态共混物的 ξ 在 0.69~0.85 之间变化, 所以图2PVC/NBR 共混物的主曲线是近似的。尽管 ξ 变化不很大, 但是也不能给出准网络形态共混物的冲击强度与 T_r 和 ξ 的定量关系。对于无规形态共混物及在 $T_r \leq T_{rc,1}$ 的条件下用最小二乘法拟合图2中实验值, 可得

$$IS = 5120 - 88604 T_r + 81575 T_r^2 (\text{J/m}) \quad (3)$$

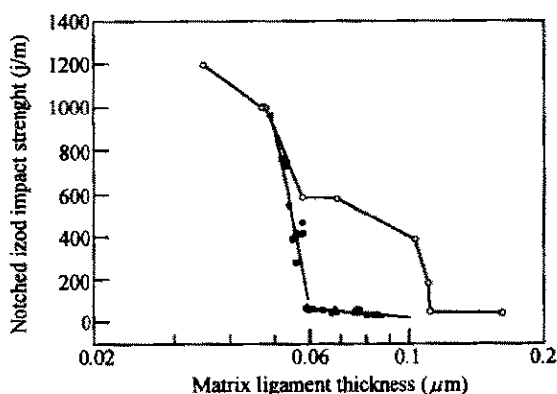


Fig. 2 Notched Izod impact strength versus matrix ligament thickness for PVC/NBR blends. Open symbols and solid ones represent data for the blends with the pseudonetwork morphology and for the blends with the morphology of well-dispersed particles, respectively
 ■ PVC/NBRa; ● PVC/NBRb; ▲ PVC/NBRc; —○— PVC/NBRa

(3)式中 IS 为无规形态共混物的冲击强度。

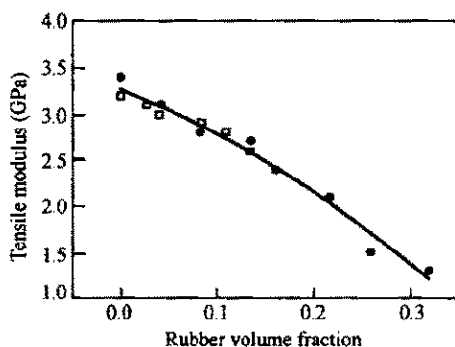


Fig. 3 Tensile modulus versus rubber volume fraction for PVC/NBR blends. Open circles and solid ones represent data for the blends with the pseudonetwork morphology and for the blends with the morphology of well-dispersed particles, respectively

以 $IS = 1000 \text{ J/m}$ 的超韧共混物为例, 我们分析在相同橡胶粒径和粒径分布条件下准网络形态和无规形态共混物的橡胶体积分数. 对于准网络形态共混物本文实验获得的最小橡胶体积分数为 $\phi_{r,1} = 0.069$, 相应的 $d_{r,1} = 0.084 \mu\text{m}$, $\sigma_{r,1} = 1.41$, $d_{p,1} = 0.4 \mu\text{m}$, $\sigma_{p,1} = 1.65$, $\xi_1 = 0.693$, $T_{r,1} = 0.047 \mu\text{m}$. 对于无规形态共混物在相同橡胶粒径 ($d_{r,2} = 0.084 \mu\text{m}$) 和粒径分布 ($\sigma_{r,2} = 1.41$) 条件下, 由 (1) 式和 (3) 式求得: $T_{r,2} = 0.049 \mu\text{m}$, $\phi_{r,2} = 0.32$. 可见 $\phi_{r,2}$ 比 $\phi_{r,1}$ 大得多.

本文测定了两种形态 PVC/NBR18 共混物的拉伸模量. 图 3 给出了模量 (E)— ϕ_r 的关系. E 随 ϕ_r 增大而降低, 这是橡胶增韧的普遍特点. 并且形态类型不同的共混物的模量

显然落在同一条 E — ϕ_r 关系曲线上, 表明在标准测试条件下橡胶粒子的分布对共混物的模量没有影响. 用最小二乘法拟合图中实验值, 可得:

$$E = 3.27 - 4.068\phi_r - 7.338\phi_r^2 \text{ (GPa)} \quad (4)$$

仍然以 $IS = 1000 \text{ J/m}$ 的超韧共混物为例, 我们分析在相同橡胶粒径和粒径分布条件下准网络形态和无规形态共混物的模量. 由 (4) 式得基体 PVC 的模量为 3.27 GPa . 对于准网络形态共混物, 将 $\phi_{r,1} = 0.069$ 代入 (4) 式得: $E_1 = 2.95 \text{ GPa}$. 与基体 PVC 的模量相比, 该准网络形态共混物的模量降低仅 10%. 对于无规形态共混物, 将 $\phi_{r,2} = 0.32$ 代入 (4) 式得: $E_2 = 1.22 \text{ GPa}$, 其模量降低达 63%. 可见在相同的高韧性、橡胶粒径和粒径分布条件下, 准网络形态共混物的刚性比无规形态共混物的刚性高出一倍多. 因此通过准网络形态可获得高韧性、高刚性 PVC/NBR 共混物.

上述算例表明: 当基体层厚度相等时 ($T_{r,1} = 0.047 \mu\text{m} \approx T_{r,2} = 0.049 \mu\text{m}$), 显著减小 ξ (从 1 减至 0.693) 可获得高韧性、高刚性 PVC/NBR 共混物. 但是韧性和刚性对 T_r 和 ξ 两者中谁的依赖性更强? 这个问题可从下一个算例获得解答.

选定参数: $IS = 580 \text{ J/m}$. 对于准网络形态共混物, 本文实验获得: $\phi_{r,3} = 0.162$, $d_{r,3} = 0.112 \mu\text{m}$, $\sigma_{r,3} = 1.61$, $d_{p,3} = 0.33 \mu\text{m}$, $\sigma_{p,3} = 1.55$; 计算结果为: $\xi_3 = 0.836$, $T_{r,3} = 0.069 \mu\text{m}$, $E_3 = 2.42 \text{ GPa}$. 对于无规形态共混物, 在相同 d_r 和 σ_r 条件下计算结果为: $T_{r,4} = 0.054 \mu\text{m}$, $\phi_{r,4} = 0.352$, $E_4 = 0.92 \text{ GPa}$. 易见: $E_3 > E_4$, $T_{r,3} > T_{r,4}$, $\xi_3 < 1$. 该算例表明: 要获得高韧性、高刚性 PVC/NBR 共混物, 减小 ξ 更有效.

准网络形态比无规形态更有利于增韧的实验现象在 PVC/ABS^[7]、PVC/MBS^[8]、SAN/橡胶^[9] 和 尼龙/ABS^[10] 等共混物中也观察到. 这些结果表明, 通过准网络形态获得高韧性、高刚性共混物的途径具有一定的普适性.

REFERENCES

- 1 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), accepted 1998, (1):32~38
- 2 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (5):565~572
- 3 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (4):426~473
- 4 Liu Z H(刘浙辉), Zhang X D(张学东), Zhu X G(朱晓光), et al. *Polymer*, 1997, 38:5267~5273
- 5 Wu Souheng. *Polymer*, 1985, 26:1855~1863
- 6 Liu Z H(刘浙辉), Zhu X G(朱晓光), Li Q(李 强), et al. *Polymer*, 1998, 39:1863~1868
- 7 Breuer H, Haaf F, Stabenow J. *J Macromol Sci Phys*, 1977, B14:387~417
- 8 Nass L I. *Encyclopedia of PVC*, Dekker, New York:1976, 2
- 9 Keskkula H, Kim H, Paul D R. *Polym Eng Sci*, 1990, 30:1373~1381
- 10 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35:5453~5467

STUDY OF THE BRITTLE DUCTILE TRANSITION OF POLYMER BLENDS
V. THE EFFECT OF RUBBER PARTICLE DISPERSION ON THE
TOUGHNESS-STIFFNESS RELATIONSHIP OF PVC/NBR BLENDS

LIU Zhehui, ZHU Xiaoguang, ZHANG Xuedong, QI Zongneng
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

CHOY C. L.

(*Department of Applied Physics, Polytechnic University of Hong Kong, Hong Kong*)

WANG Fosong

(*Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The effect of rubber particle dispersion on the toughness-modulus relationship of polyvinyl chloride (PVC)/nitrile rubber (NBR) blends is studied. It is demonstrated that the pseudonetwork morphology is much more effective in the rubber toughening of PVC than that of well-dispersed rubber particles. However, the rubber particle dispersion does not affect the tensile modulus-rubber volume fraction relationship of the blends. The effect of rubber particle dispersion on the toughness-modulus relationship of PVC/NBR blends are compared. It is concluded that the pseudonetwork morphology is very efficient in generating PVC/rubber blends simultaneously with high toughness and high stiffness.

Key words Rubber toughened polyvinyl chloride, Rubber particle dispersion, Toughness-stiffness relationship