

天然橡胶/聚乙烯共混体相容性的研究*

秦川 殷敬华 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本工作首先对橡胶/聚乙烯共混体系的相容性进行了计算, 推测聚乙烯的非晶部分和橡胶间有一定的互容性, 提出了橡胶和聚乙烯相互作用模型。然后用动态力学方法、有效网链密度测定、密度测定和广角 X-射线衍射方法对天然橡胶分别未交联和交联的天然橡胶 (NR)/低密度聚乙烯 (LDPE) 共混体系的相容性进行了验证。实验结果表明, LDPE 非晶部分和 NR 之间存在一定的相互渗透。

关键词 相容性、聚乙烯、天然橡胶、共混

以前曾对 EPDM/PP 共混热塑弹性体的界面相互渗透做过一些研究^[1]。本工作用动态力学和广角 X-射线衍射方法以及测定有效网链密度和密度。研究了橡胶部分分别未交联或交联的天然橡胶/低密度聚乙烯共混体系 (NR/LDPE) 的相容性, 并与计算预测进行了比较。

实 验 部 分

1. 原料

天然橡胶由沈阳电缆厂提供, 门尼粘度 $ML_{1+4}^{100^\circ\text{C}} = 83$, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ\text{C}} = 55.3 \text{ dl/g}$, 由文献 [2] 查得的 K 、 α 值求出 $\bar{M}_\eta = 2.58 \times 10^5$ 。

LDPE 为北京前进化工厂产, 牌号为 112A-1, $[\eta]_{\text{+氯苯}}^{135^\circ\text{C}} = 9.25 \text{ dl/g}$, 由高温 GPC (Waters 150°C) 测出: $\bar{M}_n = 1.25 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w = 1.27 \times 10^5$ 、 $\bar{M}_z = 9.35 \times 10^4$ 。

2. 试样制备

NR 不经交联的 NR/LDPE 共混试样的制备: 在开炼机上先将 PE 在 105—110°C 下预混至熔融, 然后加入 NR 和防老剂, 混合至均匀, 一般需要打三角包 15—17 次。

NR 静态交联或动态交联的 NR/LDPE 共混物的制备分两步进行。首先将 NR 与硫磺及硫化助剂 (包括 ZnO、硬脂酸、CZ、防老剂等) 在约 50°C 下混匀, 然后将其加入至 105—110°C 辊筒上已预熔融的 LDPE 中, 混合 15—17 次, 成片取出。第二步为交联: 静态交联在硫化机上进行 (约 140°C、15MPa、30min; 试样 $7 \times 5 \times 0.2 \text{ cm}$); 动态交联^[3]在自制挤出机上进行 (约 160°C, 挤出速度平均约为 18g/min)。

* 1988 年 4 月 18 日收到; 曾在 1985 年全国高分子学术论文报告会上宣读。

3. 动态力学测试

动态力学仪用自制扭摆仪^[4]进行。扭摆试样分两种: NR 未交联的 NR/LDPE 共混试样在 125℃ 下预先加热 10min, 再在 10MPa 下压约 30min, 取出后室温 (约 25℃) 下冷却; NR 经动态交联的 NR/LDPE 共混样品在 130—135℃ 下先预热 15 min, 再在 10 MPa 下压约 30min, 继续保持压力下冷却至室温。

4. 有效网链密度的测定

有效网链密度用平衡溶胀法^[5,6]测定。准确称取约 0.6g 静态交联或动态交联 NR/LDPE 样品, 置于 80ml 苯中, 溶胀 5 天以上。最后在 25℃ 下恒温数小时后取出, 用滤纸将样品表面的溶剂吸干后, 迅速放入密闭的称量瓶中称量。如此恒温、称量三次, 取其平均值。然后在真空下将样品干燥至恒重。干样的密度用比重天平测定, 参比溶液为乙醇。从干样中扣除 PE 和氧化锌的体积得到干胶体积。溶剂的体积由湿样重减干样重再除以溶剂的密度得到。

5. 广角 X-射线衍射及密度测定

广角 X-射线衍射所用仪器及试样与文献[7]相同。聚乙烯属正交晶系, 因此, 它的晶胞参数 a 和 b 可由下面的方程确定:

$$\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{K}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (1)$$

密度测定在乙醇-甘油密度梯度管中进行 (20℃)。加入试样后平衡 24h。每次实验均用标准玻璃小球标定梯度管的线性。

结 果 与 讨 论

1. 相容性的估算

计算共混体系各组分间相互作用参数和界面张力, 可以预测高聚物共混体系的相容性。

文献[2]载 NR、SBR、EPDM、PB 和 LDPE 的临界表面张力列于表 1。两组分间的界面张力可用吴守恒所给公式^[8]算出:

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - \frac{4\nu_1^d \nu_2^d}{\nu_1^d + \nu_2^d} - \frac{4\nu_1^p \nu_2^p}{\nu_1^p + \nu_2^p} \quad (2)$$

式中 ν_i 为 i 组分的表面张力, ν_i^d 为 i 组分表面张力的色散部分, ν_i^p 为 i 组分表面张力的极性部分, 且 $\nu_i = \nu_i^d + \nu_i^p$ 。

由于所有共混组分都是非极性物质, 所以 $\nu_i^p = 0 (i = 1, 2)$, $\nu_i = \nu_i^d$ 。于是有:

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - \frac{4\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (3)$$

表 1 共混组分的表面张力、密度和热膨胀系数

聚合物名称	NR	SBR	EPDM	PB	LDPE
表面张力(达因·厘米 ⁻¹)	31—32	33	28	32	31 ± 4
密度(25℃, 克·厘米 ⁻³)	0.913	0.933	0.910	0.890	0.917
体膨胀系数(K ⁻¹) × 10 ⁴	6.70	6.60	0.70	7.50	1.00

利用公式(3)对 LDPE 与不同橡胶的共混体系界面张力的计算结果列于表 2。从这些计算结果可以看出,不同橡胶与 LDPE 间的界面张力都很小,以 NR/LDPE 和 PB/LDPE 为最低。由此可以看出,它们之间的相容性应该较好。但由于 LDPE 是部分结晶物质,结晶性的 PE 与非晶态的橡胶相在聚集态结构上存在很大差异,橡胶分子很难进入 LDPE 晶格中,从而导致 LDPE 的结晶部分与非晶态橡胶之间产生相分离。

表 2 共混组分间的界面张力和相互作用参数

体 系		NR/LDPE	EPDM/LDPE	SBR/LDPE	PB/LDPE
ν_{12} (达因·厘米 ⁻¹)		0.0159	0.153	0.0625	0.0159
χ_{AB}	25(°C)	0.0173	0.134	0.1080	0.0123
	50(°C)	0.0316	0.126	0.0679	0.0262
	75(°C)	0.0438	0.112	0.0422	0.0407

用 Small^[9] 提出的公式

$$\delta = \rho \sum_i F_i/M \quad (4)$$

由构成聚合物链节(分子量为 M)的各种原子团相互作用能的值(摩尔引力常数 F_i)^[10]来计算聚合物的溶解度参数 δ 。从文献[2]查得各共混组分在 25°C 下的密度和体积膨胀系数列于表 1。由公式(4)算出在不同温度下各共混组分的 δ 列于表 3。

表 3 共混组分的溶解度参数

聚 合 物 名 称		NR	EPDM	SBR	PB	LDPE
δ (卡·厘米 ⁻³) ^{1/2}	25 °C	8.29	7.72	9.41	8.34	8.61
	50 °C	8.15	7.70	9.26	8.19	8.60
	75 °C	8.02	7.69	9.11	8.04	8.57

用 Hildebrand^[9] 提出的公式计算 LDPE 与各种橡胶之间的相互作用参数:

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (5)$$

V_r 是参考体积,取为 100ml/mol; T 是绝对温度; R 是气体常数,为 1.987cal/°·mol。

利用溶解度参数数据(表 3)和公式(5),可以得到 LDPE 和不同橡胶在不同温度下的相互作用参数(表 2)。在所有共混对中, χ_{AB} 值均较小。在 NR/LDPE 和 PB/LDPE 共混体系中, χ_{AB} 值尤其小,但它们随温度的升高而增大;而在另外两个共混体系中, χ_{AB} 相对较大,但它们随温度的升高而减小。

由于共混体系具有较小的 χ_{AB} 值,从理论上讲,组分间的相容性应是好的。但由于上述聚集态上的差异,LDPE 的结晶将使它们之间的相容性变劣。但是 LDPE 的结晶含量较低,相容性可存在于 LDPE 非晶部分与非晶橡胶之间。

从以上的计算结果出发,提出了如下的橡胶 LDPE 共混体系相互作用模型(图 1)。这个模型指出,LDPE 非晶部分与非晶橡胶之间存在一定的相互渗透,这种渗透必然会

反映到宏观性质上来。下面以 NR/LDPE 共混体系为例子, 从实验上验证这些预测。

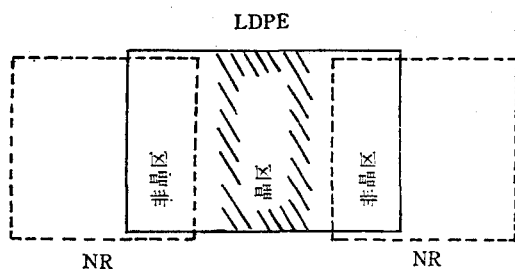


图1 橡胶和 LDPE 相互作用模型

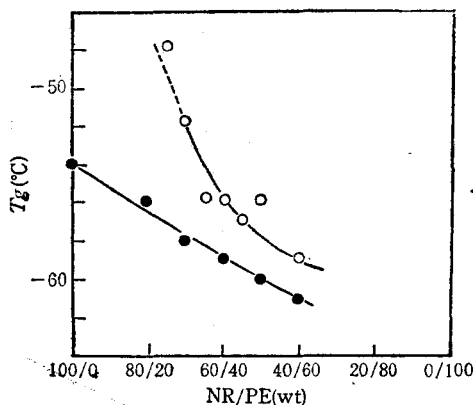


图2 NR 的 T_g 与组成的关系

○动态硫化 ●未硫化

2. 玻璃化转变温度 (T_g) 的迁移

判断共混体系中两组分相容性的经典方法之一是观察体系 T_g 的变化^[11]。如果两组分完全不互容, 将出现分别对应于纯组分的两个 T_g ; 如果两组分是相容的, 共混体系只出现一个 T_g , 介于两纯组分 T_g 之间; 如果两组分部分互容, 体系也将出现两个 T_g , 但比两纯组分 T_g 更靠近些(也存在相反移动现象^[12])。不同的观测手段, 对互容性的判断也可能产生不同的结论。

对于 NR/LDPE 共混体系, 由于 PE 的 T_g 长期以来一直是一个有争议的问题^[13-15], 争论的焦点是选择在约 -130°C 左右的 γ -转变, 还是选择在约 -70°C 和 -20°C 的转变^[14,15] 作为玻璃化转变, 虽然下面的 T_g 迁移数据支持取 -130°C 左右的 γ 转变作为玻璃化转变, 但鉴于上述争论有待澄清, 本工作数据有限, 而天然橡胶的 T_g 是非常确定的, 本文只从 NR 的 T_g 受外因影响是否发生变化来判断 NR/LDPE 共混体系的相容性。

用扭摆法研究 NR/LDPE 共混体系 (NR 分别为未交联或经动态交联) 的玻璃化转变温度表明, NR 的 T_g 随 LDPE 加入量的增加而向低温方向移动(图 2)。玻璃化温度反映体系中非晶部分链段运动, 因此这种向低温方向的移动可能是由于渗透到非晶 NR 中的 LDPE 非晶部分影响了 NR 的链段运动所致。说明非晶的 NR 与 LDPE 的非晶部分有一定的相容性, 与上述计算预测和提出的两相相互作用模型是一致的。

已知交联使高聚物的 T_g 上升^[16], 动态交联 NR/LDPE 体系中 NR 的 T_g 确实高于相应组成未交联体系的 T_g (如图 2 所示)。交联体系中 NR 的 T_g 随组成变化的趋势与未交联体系相同。

3. 有效网链密度 (ν_e) 的变化

从上面提出的 NR 和 LDPE 相互作用模型可以预期, LDPE 非晶部分与非晶 NR 间的相互渗透形成缠结, 而结晶的 LDPE 则成为 NR 的物理交联点, 从而应使 NR 的有效网链密度 (ν_e) 随 LDPE 加入量的增加而增大。

测定硫化橡胶 ν_e 的方法之一是平衡溶胀法^[5,6]。本工作用 Flory-Rehner 平衡溶胀

LDPE 的结晶过程中, NR 分子不能渗透到 LDPE 晶格中去, 而只能被排挤到 LDPE 的非晶区中, NR 和 LDPE 的相互渗透只发生在这个非晶区域中, 这与前面提出的模型相符合。

5. 共混体系中的密度变化

如两组分不同物质混合时互容, 即发生相变化, 则体系混合前后体积不等, 且差值随体系的组成而变化。因此, 可从密度的变化来了解体系的相变化。

图 4 是未交联 NR/LDPE 共混体系样品密度随组成的变化, 在任何组成下体系的密度均大于其母体均聚物的密度, 并在 NR/LDPE = 80/20 处出现最大值。体系密度的这一变化是由于 NR 与 LDPE 非晶部分的相互渗透导致的, 这一相互渗透使体系的体积发生收缩, 密度增大。共混体系的相容性与体系的组成有关, 在中间组成区内体系的相容性较差^[18]。这种相容性随组成的变化使体系密度在某一组成下出现最大值, 在本体系中为 NR/LDPE = 80/20 处。这与形态研究结果^[19]是一致的。

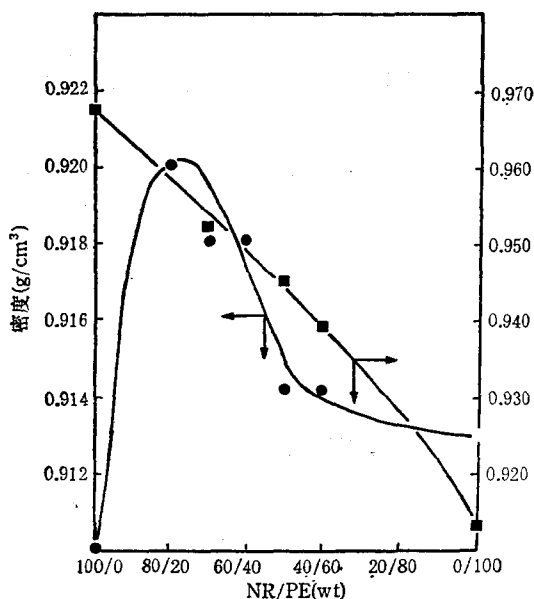


图 4 密度与组成的关系

●未硫化 ■静态硫化

NR 经静态交联的 NR/LDPE 共混体系中, 各组成下共混物的密度只比密度加和平均值稍高 (图 4)。

参 考 文 献

- [1] 殷敬华, 莫志深, 纪锋, 黄葆同, 刘晋强, 李茂欣, 高分子学报, 1987, 276.
- [2] Brandrup, J. and Immergut, E. H., Eds., "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [3] Coran, A. Y. and Patel, R., Rubber Chem. Technol., 1980, 53, 141, 及其后文章.
- [4] 范世林, 冯之榴, 田禾, 高分子通讯, 1965, 7, 336.
- [5] Flory, P. J., J. Chem. Phys., 1950, 18, 108.
- [6] 余世诚, 化学通报, 1961, 11, 25.
- [7] 秦川, 殷敬华, 黄葆同, 全国特种橡胶及热塑性弹性体应用技术讨论会文集, 安徽, 1986, 10.

- [8] Wu, S., in "Polymer Blends", Paul, D. R. and Newman, S., Eds., Academic Press, New York, 1978, pp. 244—293.
- [9] Krause, S., J. Macromol. Sci. -Rev. *Macromol. Chem.*, 1972, C7, 251.
- [10] 何曼君、陈维孝、董西侠,《高分子物理》,复旦大学出版社,上海, 1982, r. 90.
- [11] Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, p. 119.
- [12] Inoue, T., Ogata, S., Kakimoto, M. and Imai, Y., *Macromolecules*, 1984, 17, 1417, 及所引文献.
- [13] Stehling, F. C. and Mandelkern, L., *Macromolecules*, 1970, 3, 242.
- [14] Boyer, R. F. and Snyder, R. G., *J. Polym. Sci.*, 1977, B15, 315.
- [15] Florin, B., Spitz, R., Douillard, A., Guyot, A., Boyer, R. F., Richards, Denny, L. and Kumler, P. L., *Europ. Polym. J.*, 1980, 16, 1079.
- [16] Brydron, J. A. in "Polymer Science", Vol. 1, Jenkins, A. A., Ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, London, 1972, p. 215.
- [17] 高分子物理实验, 北京大学, 1983, p. 184—189.
- [18] 秦川, 中国科学院长春应用化学研究所博士论文, 1987.
- [19] Qin, C., Yin, J. H. and Huang, B. T., Conference Papers of International Conference on Rubber-like Materials, Jamshedpur, India, 1986, (6), p. 154.

STUDY OF COMPATIBILITY OF NATURAL RUBBER/LOW DENSITY POLYETHYLENE BLENDS

QIN Chuan, YIN Jinghua and HUANG Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia, Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Compatibility of natural rubber (NR)/low density polyethylene blends was calculated and it was predicted that compatibility existed between the amorphous part of polyethylene and NR. Based on above calculation and prediction, an interaction model of polyethylene and NR was suggested. Effective network chain density measurement, dynamic mechanical spectrum measurement, wide angle X-ray diffraction and density measurement have been used to verify the compatibility of natural rubber/low density polyethylene blends (NR either unvulcanized or vulcanized) as predicted by the calculation and proposed model. Experimental results show that there exist certain interaction between amorphous LDPE and NR.

Key words Compatibility, Blends of natural rubber/low density polyethylene