

# 聚合物共混物脆韧转变性能研究

## ——形态参数对聚氯乙烯 / 丁腈橡胶 共混物脆韧转变性能的影响\*

刘浙辉 朱晓光 张学东\*\* 漆宗能 王佛松

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

蔡忠龙

(香港理工大学应用物理系 香港 九龙)

**摘 要** 研究了非晶的聚氯乙烯(PVC) / 丁腈橡胶(NBR)共混物脆韧转变特性, 主要包括形态参数——分散相粒径( $d$ )、体积分数( $\phi$ )、特别是分散相粒径分布( $\sigma$ )对其脆韧转变性能的影响。结果表明, 当 $d <$  临界值( $d_c$ )或 $\phi >$  临界值( $\phi_c$ )时, PVC / NBR 产生脆韧转变。而且 $d_c$ 随 $\sigma$ 的增大而减小;  $\phi_c$ 随 $\sigma$ 的增大而增大。 $\sigma$ 增大不利于增韧和脆韧转变的发生。 $\sigma$ 也是影响聚合物共混物脆韧转变的重要形态参数, 理论预示与实验结果很好相符。结果并给出 PVC / NBR 共混物的冲击韧性也是分散相粒间基体层厚度( $T$ )的单参数函数。当 $T > T_c$ 时, 共混物为脆性; 当 $T \leq T_c$ 时, 共混物韧性剧增成为超韧合金。虽然, 以分子链结构参数分类, PVC 介于准韧性和脆性聚合物之间。结果证实, 准韧性聚合物共混物脆韧转变的 $T_c$ 判据仍然适用于PVC / NBR 共混物。

**关键词** 聚合物共混物, 橡胶增韧聚氯乙烯, 脆韧转变, 粒径分布

Wu 在研究半晶的 Nylon66 / 橡胶共混物的脆韧转变时提出了橡胶增韧聚合物(准韧性)的临界基体层厚度  $T_c$  判据: 当  $T > T_c$  时共混物呈脆性; 当  $T = T_c$  时发生脆韧转变, 当  $T < T_c$  时共混物呈韧性<sup>[1,2]</sup>。橡胶增韧的半晶聚合物 PP<sup>[3,4]</sup>、PET<sup>[5]</sup>、POM<sup>[5]</sup> 以及填料增韧结晶聚合物 HDPE / CaCO<sub>3</sub><sup>[6]</sup> 等体系的研究表明结晶的准韧性聚合物基体共混体系脆韧转变都符合  $T_c$  判据。所谓准韧性聚合物是指缺口(冲击)脆性而非缺口试验为韧性的聚合物。聚合物属于脆性或是准韧性, 是由聚合物链结构参数特征所确定。链结构参数——链缠结密度  $v_e$  或无扰链特征比  $C_\infty$  的大小确定了聚合物加载时产生银纹——脆性破坏或是剪切屈服——韧性破坏, 由此确定了聚合物韧性的尺寸, 同时也影响其增韧特性。准韧性聚合物的  $v_e > \sim 0.15 \text{ mmol} / \text{cm}^3$  或  $C_\infty < \sim 7.5$ <sup>[7]</sup>。对于非晶的聚氯乙烯(PVC), 其  $C_\infty = 7.6$ 、 $v_e = 0.252 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ <sup>[7]</sup>, 处在准韧性聚合物和脆性聚合物之间, 因此丁腈橡胶(NBR)改性 PVC 共混物的脆韧转变具有什么样的特征和规律是很值得研究的问题。

\* 1996-01-12 收稿; 1996-02-13 修回; 国家自然科学基金和香港 Research Grant Council 基金资助;

\*\* 太原市 13 号信箱, 邮编 030051

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

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

### 1.2 样品制备

在两辊机上将NBR18于室温分别塑炼0、15和30 min，得到NBR18a、NBR18b和NBR18c。将三种NBR分别与PVC（以及稳定剂、增塑剂和润滑剂）在两辊机上于160℃共混6 min，共混物片材经叠合、热压制成4 mm厚的板材，从上裁取冲击样条。

### 1.3 冲击强度测定

按ASTM-D256标准测量Izod缺口冲击强度。

### 1.4 形态观察

试样经液氮冷冻脆断后用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化液蚀刻NBR相。蚀刻后的断面镀金后用日立S530扫描电镜(SEM)观察。用计算机图像分析仪统计分散相粒径。每个样品粒子统计数目在400以上。

### 1.5 $T_g$ 测定

TMS-2型热分析仪测定NBR的玻璃化温度 $T_g$ ，升温速率为20℃/min。

### 1.6 分子量测定

NBR18a、b及c的数均分子量 $M_n$ 和重均分子量 $M_w$ 由美国产Waters 244型凝胶渗透色谱仪测取，求得分子量分布 $M_w/M_n$ ，用PS标样获得校正曲线。

### 1.7 粘度测定

用乌氏粘度计测定NBR甲苯溶液的流经时间，用于表征NBR的支化或交联程度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 PVC/NBR共混物的脆韧转变特性

为了增加橡胶粒径变化的范围，首先进行塑炼以得到不同分子量的NBR，然后共混获得PVC/NBR18a、b、c三种共混物。上述共混物试样的液氮冷冻断口蚀刻后用SEM观察，这三种NBR都以比较规则的球粒形式分散在PVC基体中。用计算机图像分析仪统计分散相粒径。图1给出PVC/NBR18共混物的粒径分布，在累计概率-粒径对数坐标中实验点的拟合线表明在累积概率10%至90%范围内为线性关系，表明分散相粒径符合对数正态分布。NBR平均粒径均在0.05 $\mu\text{m}$ 以上，符合增韧要求的粒径下限 $d_{\min} < 0.02 \mu\text{m}^{[8]}$ 的要求。这是由于本文中NBR的AN含量为18 wt%，与PVC具有适度的相容性，并且采用的共混工艺条件也比较匹配。统计结果并给出本文PVC/NBR18共混物分散相粒径的分散度 $\sigma$ 处在1.4~1.6的范围。

对于聚合物，塑炼过程可导致大分子产生力降解，即可能导致分子量及其分布减小，支化或交联度增大。力降解程度取决于大分子的结构及塑炼工艺过程。本文不同塑炼时间的NBR18的一些物理性能列于表1，其塑炼工艺基本不影响NBR18的力学性能。

由表1可见，塑炼后的NBR18b、c的 $T_g$ 值保持不变。由于Huggins方程常数 $k'$ 变

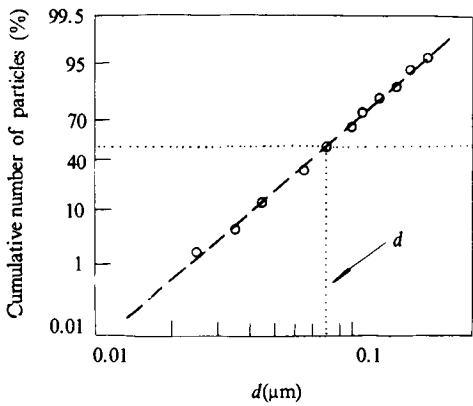


Fig.1 Log-normal distribution of NBR particle diameter for the PVC /NBR18 blend with  $\phi=0.18$ . Polydispersity ( $\sigma$ ) of rubber particle diameter =  $d$  (84%) /  $d$ (50%)

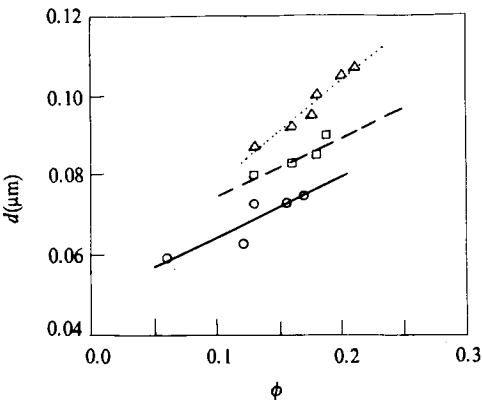


Fig.2 Rubber particle diameter ( $d$ ) vs. rubber volume fraction ( $\phi$ ) for PVC /NBR 18 blends  
○ PVC /NBR18a; □ PVC /NBR18b; Δ PVC /NBR18c

化很少，意味着支化程度基本没有变化。但是 NBR 的数均分子量  $M_n$  和分子量分布  $M_w / M_n$  均明显减小。图 2 为 PVC /NBR18a、b、c 共混体系分散相粒径  $d$  与体积分数  $\phi$  的关系。由图 2 可见在相同的共混条件下，在体积分数相等时，PVC /NBR18a 共混物的分散相平均粒径最小，PVC /NBR18c 共混物的最大，这是由于 NBR 的  $M_n$  和  $M_w / M_n$  均明显减小而引起共混物熔体两相的粘度比减小，从而进一步偏离得到最小粒径的等粘度条件所造成。由图也可见 NBR 粒径  $d$  都随分散相的  $\phi$  增大而增大，这表明  $\phi$  的增大使分散相的聚集趋势增强。

影响 PVC / 橡胶共混物韧性的因素是很多的，其中包括形态<sup>[1]</sup>、PVC 的分子量<sup>[8]</sup>相容性<sup>[9]</sup>，分散相的玻璃化转变温度  $T_g$ <sup>[10]</sup> 和力学性能<sup>[11]</sup> 等。本文的目的是考察形态参数对 PVC /NBR 共混物脆韧转变的影响规律。

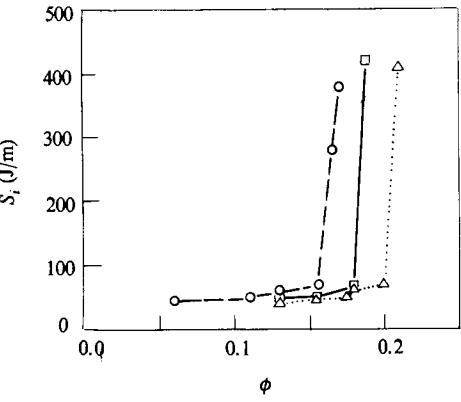


Fig.3 Notched izod impact strength ( $S_i$ ) vs. rubber volume fraction ( $\phi$ ) for PVC /NBR18 blends  
○ PVC /NBR18a; □ PVC /NBR18b; Δ PVC /NBR18c

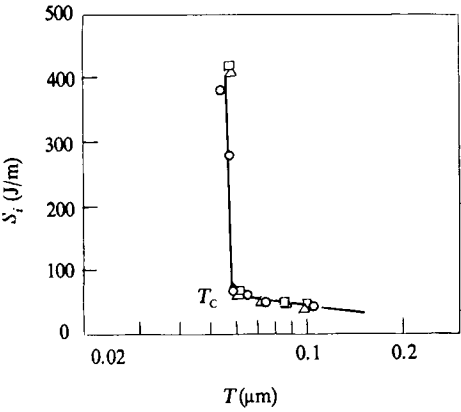


Fig.4  $S_i$  vs. matrix ligament thickness ( $T$ ) for PVC /NBR 18 blends  
○ PVC /NBR18a; □ PVC /NBR18b; Δ PVC /NBR18c

图3为共混物 Izod 缺口冲击强度  $S_I$  与分散相体积分数  $\varphi$  的关系。由图可见, 对应于 NBRa、b 及 c, 共混物在不同的临界值  $\varphi_c$  下发生脆韧转变, 当  $\varphi > \varphi_c$  时 PVC / NBR18 成为超韧聚合物合金。而  $\varphi_c$  值的增加和 NBR 分散相的粒径增加相应。

Tab.1 Effect of mill time on physical properties of NBR18

|                        | NBR18a             | NBR18b             | NBR18c             |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| mill time (min)        | 0                  | 15                 | 30                 |
| $T_g$ (K)              | 222                | 222                | 222                |
| Huggins constant, $k'$ | 0.49               | 0.47               | 0.46               |
| $M_n$                  | $1.81 \times 10^5$ | $1.31 \times 10^5$ | $1.25 \times 10^5$ |
| $M_w / M_n$            | 16.7               | 9.5                | 5.4                |

形态参数  $d$  和  $\varphi$  对共混物韧性的影响是相互关联的, 对 Nylon 6 / 橡胶共混物的脆韧转变的研究中, Wu 提出将冲击强度  $S_I$  对分散相粒间基体层厚度  $T$  作图, 可以得到脆韧转变主曲线<sup>[1,2]</sup>。这表明形态参数中只有  $T$  对脆韧转变的影响是独立的。即和  $d$ 、 $\varphi$  是无关的。由于直接测量  $T$  比较困难, 因此通常都通过  $d$ 、 $\varphi$  等的实验值来计算  $T$  值。但是 Wu 给出的由  $d$  和  $\varphi$  计算  $T$  的公式<sup>[1,2]</sup> 对于实际聚合物共混物有较大的偏差, 本文作者充分估计了分散相粒径分散度  $\sigma$  的影响, 给出了  $T = T(d, \sigma, \varphi)$  计算公式, 与实验测量值比较一致(见另文)。公式如下:

$$T(\sigma) = d \left[ \left( \frac{\pi}{6\varphi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] \quad (1)$$

对于粒径单分散体系的  $T$ , 有  $\sigma = 1$ , 由(1)式化简也可得 Wu 给出的关系式

$$T(1) = d \left[ \left( \frac{\pi}{6\varphi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (2)$$

用 PVC / NBR 共混物的  $d$ 、 $\sigma$ 、 $\varphi$  实验值由(1)式计算 PVC / NBR 共混物的  $T$  值, 再将冲击强度  $S_I$  对  $T$  作图, 图4表明分离的 PVC / NBR 共混物的  $S_I$ - $\varphi$  曲线在  $S_I$ - $T$  坐标系上重叠为一条曲线, 也可获得脆韧转变主曲线, 并且当  $T < T_c$  时, 共混物成为超高韧性。即临界基体层厚度  $T_c$  判据也适用于橡胶增韧 PVC 共混物。

由图4求出 PVC / NBR18 共混物的  $T_c = 0.059 \mu\text{m}$ 。若不计入  $\sigma$  的影响仅用  $d$ 、 $\varphi$  由(2)式计算 PVC / NBR18 共混物的  $T(1)$  值, 将冲击强度  $S_I$  对  $T(1)$  作图, 求得  $T_{c1} = 0.036 \mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>, 可见具有相当大的偏差。这表明在深入分析聚合物共混物增韧特性时, 必须计入  $\sigma$  的影响。

## 2.2 粒径分布对 PVC / NBR 共混物脆韧转变的影响规律

对于 Nylon 66 / 橡胶共混物, 以  $\varphi$  为参变量, 可以看到随着  $\varphi$  增大脆韧转变的临界值  $d_c$  增大<sup>[1]</sup>。对于 PP / EPDM 共混物, 以  $d$  为参变量, 可以看到随着  $d$  增大临界值  $\varphi_c$  增大<sup>[3]</sup>。但上述研究未给出  $\sigma$  对脆韧转变的影响规律。由本文作者给出的(1)式, 可得  $d_c$  与  $\sigma$  的关系为:

$$d_c = T_c / \left[ \left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] \quad (3)$$

对于 PVC / NBR18 共混物  $T_c = 0.059 \mu\text{m}$ , 应用(3)式, 以  $\phi$  为参变量, 将  $d_c$  对  $\sigma$  作图. 如图 5 所示, 理论曲线和实验值很好符合. 由图可见, 在给定的  $\phi$  值下  $d_c$  随着  $\sigma$  的减小而增大, 因此减小  $\sigma$  有利于脆韧转变的发生. 如当  $\phi = 0.16$  时,  $\sigma$  从 1.48 减小到 1, 则  $d_c$  从  $0.073 \mu\text{m}$  增至  $0.12 \mu\text{m}$ . 另外由图 5 可进一步看出,  $d_c$  增加的速率随着  $\phi$  的增大而增大. 如  $\phi = 0.205$  时,  $\sigma$  同样从 1.48 减小到 1 时,  $d_c$  即从  $0.092 \mu\text{m}$  增至  $0.16 \mu\text{m}$ . 这意味着  $\phi$  愈大,  $\sigma$  对脆韧转变的不利影响加大.

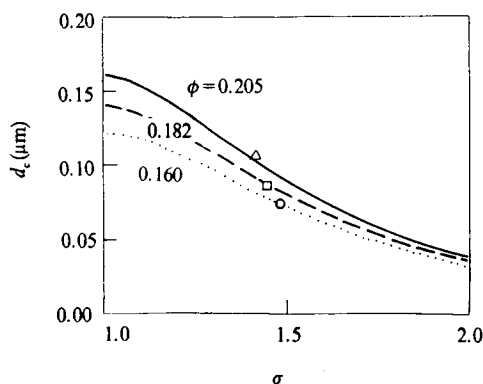


Fig.5 Critical particle diameter ( $d_c$ ) of rubber vs. polydispersity ( $\sigma$ ) of rubber particle diameter for B-D transition of PVC /NBR 18 blends

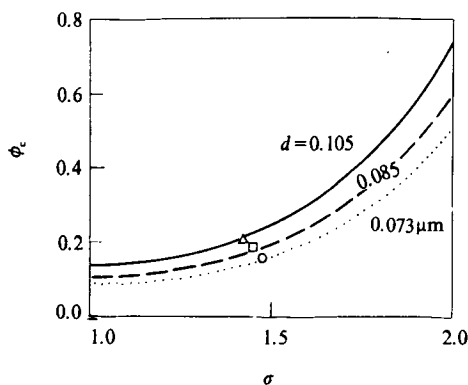


Fig.6 Critical volume fraction ( $\phi_c$ ) of rubber phase vs.  $\sigma$  for B-D transition of PVC /NBR 18 blends

由(1)式可得  $\phi_c$  与  $\sigma$  的关系为:

$$\phi_c = \frac{\pi}{6} \left[ \exp(1.5 \ln^2 \sigma) / \left( \frac{T_c}{d} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right) \right]^3 \quad (4)$$

对于 PVC / NBR 共混物, 应用(3)式, 以  $d$  为参变量将  $\phi_c$  对  $\sigma$  作图. 如图 6 所示, 理论曲线和实验值很好符合. 由图可见,  $\phi_c$  随着  $\sigma$  的减小而减小, 因此从  $\phi_c$  的变化来看, 减小  $\sigma$  也是有利于共混物的脆韧转变的. 如  $d = 0.073 \mu\text{m}$  时, 若  $\sigma$  从 1.48 减至 1, 则  $\phi_c$  可从 0.16 减至 0.089. 另外由图 6 可进一步看出,  $\phi_c$  减小的幅度随着  $d$  的增大而加大. 如  $d = 0.105 \mu\text{m}$ ,  $\sigma$  同样从 1.48 减小到 1 时,  $\phi_c$  即从 0.235 减至 0.137. 这也意味着  $d$  愈大,  $\sigma$  对脆韧转变的不利影响加大.

对于非极性 PP / EPDM 共混物, 当  $\phi = 0.243$ ,  $d = 0.52 \mu\text{m}$ . 在  $\sigma_1 = 2.0$  时, 共混物的  $S_I$  为  $590 \text{ J/m}$ ; 当  $\sigma_2 = 2.31$  时,  $S_I$  为  $450 \text{ J/m}$ . 它们的  $\phi$ ,  $d$  值相同, 但  $\sigma$  值大的共混物的冲击强度明显要比  $\sigma$  值小的低.

由此, 本文首次给出了增大  $\sigma$  不利于增韧的定量化关系, 并且表明随着  $d$  或  $\phi$  的增加,  $\sigma$  对脆韧转变的不利影响加大. 有关分析和实验结果符合. 因此减小  $\sigma$  有利于提高

共混物的韧性, 特别是可以降低共混物产生脆韧转变的阈值  $d_c$  和  $\varphi_c$ . 这些结果对于深入理解形态参数对共混物增韧规律的影响是很有帮助的, 对于聚合物共混改性设计和加工也具有指导意义.

## 参 考 文 献

- [1] Wu S, *Polymer*, 1985, **26**: 1855
- [2] Wu S, *J Appl Polym Sci*, 1988, **35**: 549
- [3] Wu Xuanzheng, Zhu Xiaoguang, Qi Zongneng, The 8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, London: 1991, 78 / 1
- [4] Jancar J, DiAnselmo A, DiBenedetto A T, *Polym Commun*, 1991, **32**: 367
- [5] Flexman E A, *Mod Plast*, 1985, Feb, 72
- [6] Fu Qiang, Wang Guiheng and Shen F S, *J Appl Polym Sci*, 1993, **49**: 673
- [7] Wu S, *Polym Eng Sci*, 1990, **30**: 753
- [8] Jr Lutz J T, *J Vinyl Technol*, 1993, **15**: 82
- [9] Liu Zhehui, Zhu Xiaoguang, Choy C L *et al.* First East-Asian Polymer Conference (EAPC-1), Shanghai China : Oct 1995, 80
- [10] Bucknall C B, *Toughened Plastics*. London: Applied Science Pub Ltd, Chapter 7, 1977
- [11] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, *Polymer*, 1989, **30**: 71
- [12] Liu Zhehui, Zhu Xiaoguang, Qi Zongneng *et al.* Preprints of the 4th SPSJ International Polymer Conference, Yokohama Japan: 1992, 107

BRITTLE-DUCTILE TRANSITION IN POLYMER BLENDS  
— EFFECTS OF MORPHOLOGICAL PARAMETERS  
ON BRITTLE-DUCTILE TRANSITION IN PVC /NBR BLENDS

LIU Zhehui, ZHU Xiaoguang, ZHANG Xuedong,  
QI Zongneng, WANG Fosong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

CHOY C L

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

**Abstract** The effects of morphological parameters, including the polydispersity of the particle size ( $\sigma$ ), on the brittle-ductile transition of amorphous polyvinyl chloride (PVC) / nitrile rubber (NBR) blends have been studied. The brittle-ductile transitions of PVC / NBR blends occur when the particle size ( $d$ ) is smaller than a critical value  $d_c$  or the particle volume fraction ( $\phi$ ) is larger than a critical value  $\phi_c$ . The higher the value of  $\sigma$ , the lower the value of  $d_c$ , and the higher the value of  $\phi_c$ . Therefore a high  $\sigma$  value is unfavorable for attaining high impact toughness in polymer blends. We have developed an expression relating the matrix ligament thickness  $T$  to  $d$ ,  $\phi$  and  $\sigma$ . The impact strength of PVC / NBR blends is found to depend on the single parameter  $T$ , and the blend becomes very tough when  $T$  is smaller than a critical value  $T_c$ . So the  $T_c$  criterion, which is valid for blends with a pseudo-ductile matrix, is also applicable to PVC / NBR blends whose matrix has the chain parameters intermediate between those of brittle and pseudo-ductile polymers.

**Key words** Polymer blends, Rubber toughened polyvinyl chloride, Brittle-ductile transition, Morphology, Particle size polydispersity