

# 聚氯乙烯/再生胶共混物形态分析

①5  
07-13

陈明凤

(重庆建筑大学材料科学与工程系 630045)

张隐西

(上海交通大学 200240)

TQ325.3

龚七一

(重庆建筑大学材料科学与工程系 630045)

**摘要** 用光学显微镜、扫描电镜、动态粘弹谱仪研究了共混物的形态结构。结果表明·第三组分PI存在与否,聚氯乙烯/再生胶的共混物均呈两相结构;第三组分PI促进了聚氯乙烯(PVC)粒子在再生胶中的分散,增强了PVC与再生胶的粘结。PVC粒子随其用量的增加而粒径减小,其自身并未发生化学交联,与再生胶界面粘结弱。根据抽提结果并结合形态分析,提出了三元共混物的结构模型。

**关键词** PVC/再生胶共混物, 第三组分PI, 形态分析, 表面活性剂

**中图分类号** TQ314

聚氯乙烯, 再生胶, 共混物

再生胶是一种价格低廉的橡胶材料。但自二次大战以来,废胶的回收利用一直呈下降的趋势<sup>[1]</sup>,这主要是由于再生胶或废胶粉与新的聚合物材料间只有弱的界面粘结,即使在生胶中掺用少量再生胶或废胶粉,共混物的力学性能也往往下降<sup>[2]</sup>。近几年来,由于废胶粉碎技术和再生技术的不断改进和发展,废胶的利用才越来越受到人们的重视<sup>[3~5]</sup>。PVC/再生胶共混物中,PVC是极性聚合物,再生胶(主要成分为NR和SBR)为非极性聚合物。要获得有满意物理机械性能的共混材料,必须加入适宜的第三组分并严格控制工艺条件,以保证PVC良好分散于再生胶中,且有足够强的界面粘结,因此形态结构的控制至关重要。本文用光学显微镜、扫描电镜和动态粘弹谱仪考察了共混物的形态结构和相容性。结合凝胶含量分析,提出了三元共混物的结构模型。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料及共混配比

一级胎面再生胶(其中天然橡胶和丁苯胶占45.3%,炭黑30.4%,油类17.5%,灰分6.8%),聚氯乙烯(PVC),第三组分PI(系一种高聚物),四氢呋喃(THF)等,均为市售。共混配比质量份:二元共混物:再生胶为100,PVC为30或60,第三组分PI为0;三元共混物:再生胶为90,PVC为30或60,第三组分PI为10,两种共混物中添加的硫化剂和稳定剂等助剂

收稿日期:1996-11-12

·陈明凤,男,1962年生,讲师

均为 4.8。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 试样制备

在高温炼胶机中,使含稳定剂的 PVC 熔融包辊后,按一定的配方加入橡胶,在一定的温度和转速下,混炼一定时间,制得共混料,取下胶料,于室温下在双辊炼胶机上,配合硫化体系,混炼均匀,制得未硫化胶料,放置一夜,返炼出片。

在平板硫化机上,根据性能测试对试片规格的要求,按一定条件进行硫化。

### 1.2.2 光学显微镜和扫描电镜观察

以甲基丙烯酸甲酯包埋样品,超薄切片,用光学显微镜直接观察。将硫化共混物样条浸入液氮,取出折断,在真空喷金后,用扫描电镜观察断面。

### 1.2.3 动态力学性能

在 DDV-Ⅱ-EA 型动态粘弹仪上,测定共混物的储能模量 ( $E'$ ),损耗模量 ( $E''$ ) 和损耗角正切 ( $\tan\delta$ ) 随温度的变化。测定频率 3.5 Hz,温度范围  $-150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速度为  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

### 1.2.4 共混物的凝胶含量及氯含量测定

#### 1.2.4.1 抽提实验

用分析天平准确称取  $G_1$  克剪碎试样,用抽提过的滤纸包好。在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温下用四氢呋喃 (THF) 进行选择性抽提 PVC。抽提至预定时间后,取出试样于红外灯下使溶剂蒸发,然后置于烘箱中干燥至恒重  $G_2$  克。

#### 1.2.4.2 氯含量测定

将抽提所得的恒重凝胶试样,用三角瓶充氧燃烧,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液滴定的方法<sup>[6]</sup>,测定氯含量 Cl%。PVC 结构单元分子量为 62.5,每一结构单元含一个氯原子,其原子量为 35.5,因此,Cl% 用理论计算出凝胶中 PVC 的百分含量  $\text{PVC}\% = \frac{62.5}{35.5} \times \text{Cl}\% = 1.76 \times \text{Cl}\%$ 。共混物中以再生胶或再生胶加 P1 为 100 计算的凝胶百分含量等于

$$\frac{G_2}{G_1 \times \frac{100}{104.8+X}} \times 100\% = \frac{G_2(104.8+X)}{G_1} \%$$

式中  $X$  为 100 份再生胶配加 PVC 的份数,104.8 中有 4.8 份为助剂。

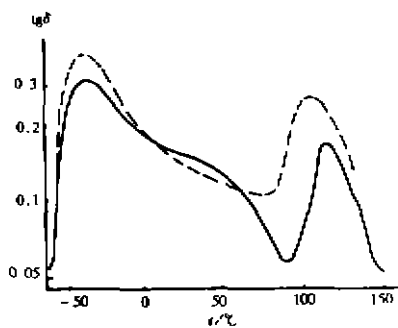
## 2 实验结果

### 2.1 形态分析

从光学显微镜和扫描电镜可观察到(照片从略):二元体系(PVC/再生胶)中 PVC 粒子界面都比较清晰,断面较平整,PVC 粒子粗大且分布不均;而三元体系(PVC/P1/再生胶)中 PVC 粒子细小,粒径分布均一,界面模糊不清,断面较二元体系更加凹凸不平、粗糙,PVC 粒子随其用量增加逐渐变得细小,粒径分布更加均匀,PVC 为 60 份时,PVC 以丝状形式与再生胶形成互穿网络结构。

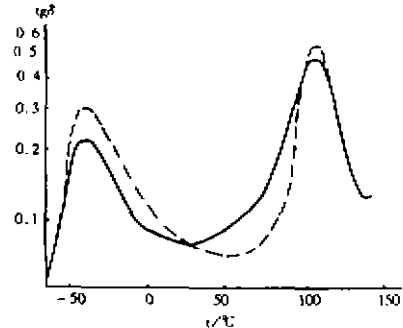
### 2.2 动态力学性能

图1、2分别为含有30和60份PVC的共混物粘弹谱。从图可看出,不论是否加入第三组分P1,共混体系均出现两个明显的 $tg\delta$ 峰,并且再生胶和PVC的 $tg\delta$ 峰温的位置不受第三组分P1的影响,再生胶峰温为 $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,PVC峰温为 $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见P1的加入并未能改变共混物



虚线 二元共混物 实线 三元共混物

图1 PVC为30份的共混物 $tg\delta$ -温度曲线



虚线 二元共混物 实线 三元共混物

图2 PVC为60份的共混物 $tg\delta$ -温度曲线

的两相结构,这与扫描电镜观察所得出的结论相符。PVC和再生胶的 $tg\delta$ 峰之间,均出现三元体系的 $tg\delta$ 曲线高于二元体系的情形(相对于曲线本身的两个 $T_g$ 而言)。不同的是PVC含量低时, $tg\delta$ 曲线高出部分靠近于再生胶的 $tg\delta$ 峰,即再生胶的 $T_g$ 峰变宽。PVC含量高时,则靠近PVC的 $tg\delta$ 峰,即PVC的 $T_g$ 峰变宽,这可能是因为在三元体系中,第三组分P1在再生胶和PVC间形成界面层,界面层还不足以形成单独的 $tg\delta$ 峰,只使得三元体系的两个 $tg\delta$ 峰之间的曲线相对高于二元体系。至于是PVC的 $T_g$ 峰还是再生胶的 $T_g$ 峰变宽,可能与第三组分P1进入哪一相的数量有关,当PVC含量高时,第三组分P1更多进入PVC相,相反PVC含量低时,P1更多地进入再生胶相。

### 2.3 共混物凝胶含量及组成的测定

为了确定PVC和橡胶在界面层中相互作用的性质,采用四氢呋喃抽提除去PVC的方法,以测定共混物的总凝胶量,并通过测定凝胶中的氯含量来确定是否生成PVC凝胶,以及橡胶和PVC是否发生化学结合。

抽提结果表明,纯PVC无凝胶,第三组分P1有些微凝胶,未硫化的纯再生胶凝胶含量达68%。硫化的纯再生胶的凝胶量为82%,这与再生胶成分分析中除17.5%的油类外所得的数据相符,说明硫化后的纯再生胶主要是油类被抽出,再生胶中加第三组分P1后,凝胶量略有增大,可能是体系中总橡胶量增多所致。附表为PVC用量为60份的二元和三元共混物中PVC凝胶量与抽提时间的关系。可见共混物经抽提10小时后,PVC凝胶量基本不变且量少,约在1~4%内,总凝胶中交联的橡胶及填料占主要部分。PVC凝胶量少,说明PVC本身未发生化学交联,少量的PVC凝胶是由橡胶包裹或在界面层中发生PVC与橡胶的少量接枝。

图3是共混物中PVC含量与凝胶量的关系,抽提

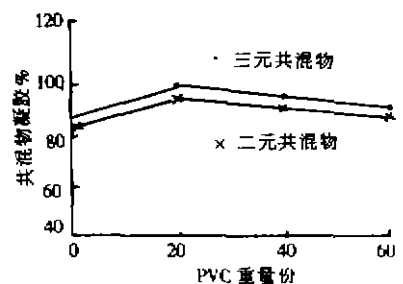


图3 PVC含量对共混物凝胶的影响

时间为 20 小时。随 PVC 含量增大至 60 份,总凝胶量无显著变化,而接近未加 PVC 时的凝胶量,这也说明 PVC 未发生交联。

### 3 结果讨论

对共混物的结构分析,可以进一步说明第三组分 P1 的增容作用。光学和电子显微镜对共混物的形态分析表明,当 PVC 从 30 份增加到 60 份时(100 份再生胶 NR 和 SBR 约为 45 份),共混物形态明显地从海岛结构转变为互穿结构,动态粘态谱则表现出两个  $T_g$  峰。这说明,两组分和三组分共混物都是明显的两相

附表 PVC 凝胶含量与抽提时间的关系

体系	抽提时间/h			
	0	10	20	30
二元共混物	55.09%	2.08%	1.35%	1.30%
三元共混物	55.98%	3.58%	3.97%	3.18%

结构,即再生胶相和 PVC 相。当 PVC 为 30 份时,PVC 以岛相形式分布于再生胶海相中,从显微分析和动态粘弹谱可看到两组分和三组分共混物的明显区别。加第三组分 P1 的三组分共混物,PVC 粒子明显细小,尺寸约在  $1\mu\text{m}$  左右,而两组分共混物明显地有许多大于  $1\mu\text{m}$  的粗大 PVC 颗粒。在加有第三组分 P1 共混物的动态粘弹谱中可明显看到再生胶  $T_g$  峰和聚氯乙烯  $T_g$  峰变宽的现象,这说明第三组分既能进入 PVC 相,也能进入再生胶相,由于加入量很少,它的作用可能是一种界面现象。凝胶量及组成分析表明,硫化时 NR 和 SBR 与第三组分 P1 发生共交联,PVC 本身不发生化学交联,未被抽出的少量 PVC 可能是机械缠结在橡胶相中。从以上分析可提出下列结构模型,即第三组分 P1 以表面活性剂形式分布于 PVC 与再生胶的界面处,一部分链段进入 PVC 粒子,另一部分进入再生胶,并与之交联化学结合。因此第三组分 P1 的作用,一方面使 PVC 粒子变细,另一方面加强了 PVC 与再生胶的界面粘结,从而使 PVC 起一定增强作用。

### 4 结 论

1) 不论有无第三组分 P1,PVC/再生胶共混体系均呈两相结构。在 PVC/P1/再生胶体系中,P1 起增加相容性的作用,促进 PVC 粒子在再生胶中的分散,增强 PVC 与再生胶两相间的粘结。

2) PVC 与橡胶相未发生化学交联。

3) 由电镜观察,动态粘弹谱分析,PVC 凝胶含量测定提出了 PVC/P1/再生胶三元体系的结构模型,即 P1 以表面活性剂形式分布于 PVC 与再生胶界面处,一部分链段进入 PVC,另一部分进入再生胶,并与之交联化学结合。

### 参 考 文 献

- 1 山下晋三.日本ゴム协会志,1981,54(6):357~372
- 2 A A Phadke et al. Rubber chemistry and Technology, 1984, 57(1): 19
- 3 Fred J Stark and John Nikles, Rubber chemistry and Technology, 1990, 63(1): 283~284

- 4 R A Swor et al. Rubber chemistry and Technology, 1993, 66(5): 1215  
 5 M P Tolo et al. Rubber chemistry and Technology, 1995, 68(4): 961  
 6 西北橡胶工业制品研究所, 橡胶工业原材料技术条件及试验方法. 北京: 石油化学工业出版社, 1973: 19~21

## PVC - Reclaimed Rubber Blend Morphology

*Cheng Mingfeng*

(Department of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 630045)

*Zhang Yinxi*

(Shanghai Traffic University, Shanghai, 200240)

*Gong Qiyi*

(Department of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 630045)

**Abstract** The morphology of PVC - reclaimed rubber blend is studied by means of an optical microscope, a scanning electron microscope, a dynamic visco - elastic spectrum and a gel content test. The results show that the third component p1 make PVC to disperse in reclaimed rubber and strengthen interfacial adhesion between PVC and reclaimed rubber. p1 acts as a surface active agent. The structural model of the resulting blend is presented.

**Key Words** PVC - reclaimed rubber blend, the third component p1, morphology analyses, surface active agent

(编辑:袁江)

\*\*\*\*\*

科研成果

重庆建筑大学

U 46-X

④

### CTTZ - 100 型汽油、天然气双燃料汽车用压缩天然气装置

内容简介及技术水平:

该成果在研究国外技术的基础上根据国产汽车发动机特点, 研制开发了适合国产汽车特点的 CYTZ - 100 型压缩天然气装置。该成果具有设计新颖、结构简单、体积小、重量轻、安装和使用维护简便、工作可靠等优点, 处于国内领先水平。