

聚乙烯醇/天然橡胶共混物的结构和性能

陈 珂^{1,2},王 蕊^{1,2*}

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所,广东 湛江 524001;2. 农业部热带作物产品加工重点实验室,广东 湛江 524001)

摘要:采用环氧化天然胶乳作为界面改性剂,通过胶乳共混法制备聚乙烯醇(PVA)/天然橡胶(NR)共混物,并研究其微观结构、玻璃化温度(T_g)、物理性能和热稳定性能。结果表明:PVA 能较好地分散于 NR 中形成稳定而均匀的共混物,分散相粒径尺寸分布在 0.1~1.0 μm ,大部分粒径为 0.5~0.8 μm 。PVA 的加入明显增大 NR 的邵尔 A 型硬度和撕裂强度。当 PVA 的用量不超过 10 份时,共混物的拉伸强度与 NR 胶料相差不大。随着 PVA 用量的增大,共混物的 T_g 呈先升高后降低趋势。当 PVA 的用量超过 10 份时,共混物的拉伸强度明显减小,热稳定性能变差,起始分解温度逐渐下降。

关键词:天然橡胶;聚乙烯醇;共混物;结构;性能

中图分类号:TQ331.2;TQ335.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)07-0394-05

天然胶乳具有成膜性好、制品弹性大、拉断伸长率高等特点,是应用广泛的原材料之一。随着天然胶乳及其制品的应用范围逐渐扩大,性能要求越来越高,因此需对胶乳进行改性以拓展其应用范围^[1-3]。目前国内外对天然胶乳改性最普遍经济的方法为共混改性,即利用胶乳粒子分散于水介质中形成相对稳定的胶体分散体系,并与其他种类胶乳或水溶性聚合物在溶液状态下共混,从而形成均一稳定的材料^[4]。聚乙烯醇(PVA)是一种具有良好水溶性、成膜性的水溶性聚合物,并具有较好的物理性能^[5-6]。本工作采用环氧化天然胶乳作为界面改性剂,通过共混法制备 PVA/天然橡胶(NR)共混物,并对其形态结构和性能进行研究,以丰富天然胶乳改性方法,为研究天然胶乳共混提供更多的参考依据。

1 实验

1.1 主要原材料

新鲜天然胶乳(固形物质量分数为 0.60)和

基金项目:中国热带农业科学院橡胶研究所基本科研业务费专项资金资助项目(1630022013020)

作者简介:陈珂(1983—),男,山东肥城人,中国热带农业科学院农产品加工研究所助理研究员,硕士,主要从事天然橡胶加工研究工作。

* 通信联系人

环氧化天然胶乳(环氧化度为 25%,固形物质量分数为 0.30),中国热带农业科学院农产品加工研究所试验工厂提供;PVA,重均相对分子质量为 13 000~23 000,醇解度为 87%~89%,美国 Sigma-Aldrich 公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方							份
组 分	配方编号						
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	
新鲜天然胶乳	97	92	87	82	77	72	
环氧化天然胶乳	3	3	3	3	3	3	
PVA	0	5	10	15	20	25	

注:配方其余组分和用量为氧化锌 0.67,氢氧化钾 0.17,平平加 O 0.17,硫黄 1.67,促进剂 ZDC 0.83。

1.3 主要设备和仪器

UT-2080 型电子万能材料试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;STA449C 型热重(TG)分析仪和 DMA242C 型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将 PVA 溶解于水中配制成饱和溶液,在室温下与天然胶乳进行混合,加入环氧化天然胶乳作为界面改性剂,加入硫化体系,升温,在 60 ℃下

进行胶乳预硫化,在玻璃模具中进行铺膜成型,铺膜厚度为 1~2 mm,自然干燥后于 75 °C 下硫化 6 h,在标准测试环境下停放 16 h 后进行测试。

1.5 分析测试

1.5.1 SEM 分析

将试样在液氮中冷却,沿横截面进行淬断,观察断面的形态结构;然后再将断面置于沸腾的蒸馏水中刻蚀 3 min,刻蚀掉 PVA 分散相,在真空干燥箱中干燥后,将刻蚀后的断面进行真空喷金,观察共混物的形貌特征。

1.5.2 动态力学性能

动态力学性能采用 DMA 仪进行分析,试验条件为:频率 10 Hz,温度范围 -120~+100 °C,升温速率 5 °C·min⁻¹。

1.5.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能和撕裂强度分别按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速度为 500 mm·min⁻¹,撕裂试样为直角形。

1.5.4 热稳定性能

热稳定性能采用 TG 分析仪进行分析,试验条件:氮气气氛,温度范围 25~750 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

PVA/NR 共混物的 SEM 照片如图 1 所示。

从图 1 可以看出,PVA/NR 共混物为“海-岛”结构,PVA 以球形形态分散于 NR 基体相中。对共混物中 PVA 所形成的分散相进行粒径统计,被统计的分散相粒子不低于 100 个,尺寸不小于 0.09 μm,粒子的尺寸间隔范围为 0.02 μm。共混物中不同粒径的分散相粒子所占比例如图 2 所示。

从图 2 可以看出,分散相粒径尺寸分布在 0.1~1.0 μm,分布范围广,且大部分分散相粒径

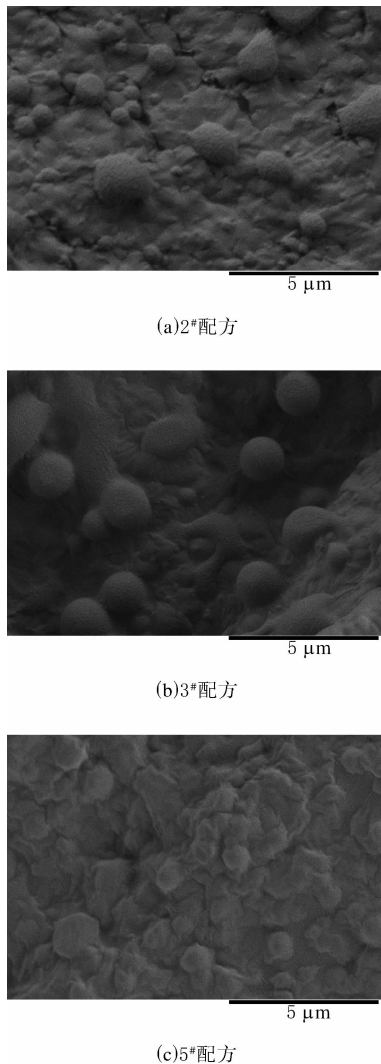


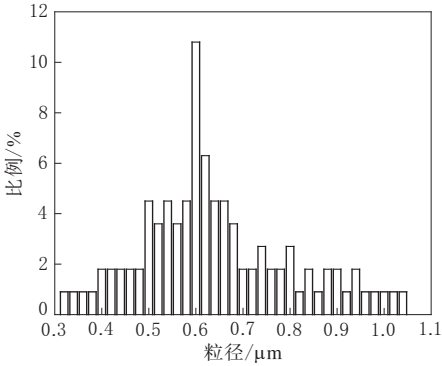
图 1 PVA/NR 共混物的 SEM 照片(放大 1 万倍)

为 0.5~0.8 μm。

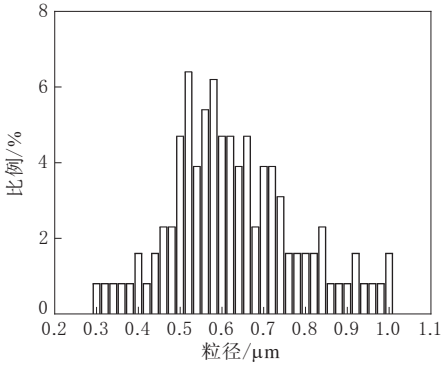
2.2 动态力学性能

PVA/NR 共混物的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图 3 所示。

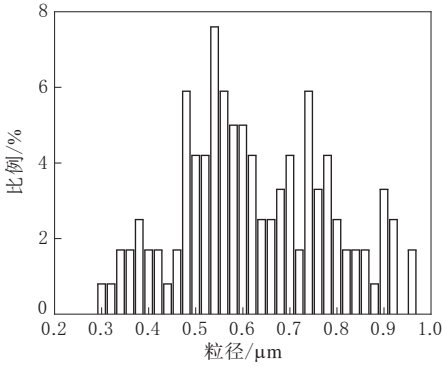
1#~6# 配方共混物和 PVA 的玻璃化温度(T_g)分别为-76,-70,-69,-71,-74,-74 和 10 °C。从图 3 可以看出,随着 PVA 用量的增大,共混物的 T_g 呈先升高后降低趋势。这是由于当 PVA 的用量较小时,其分子链与橡胶分子链缠结导致橡胶分子链段松弛困难,而 PVA 与环氧化天然胶乳存在相互作用,能够使体系的交联密度增大,限制橡胶分子链的运动,从而使 T_g 升高;但由于 PVA 的相对分子质量较小,PVA 的加入相当于对体系起到了增塑作用^[7],随着 PVA 用量的增大,显著增大了链段活动所需空间,从而使



(a)2#配方



(b)3#配方

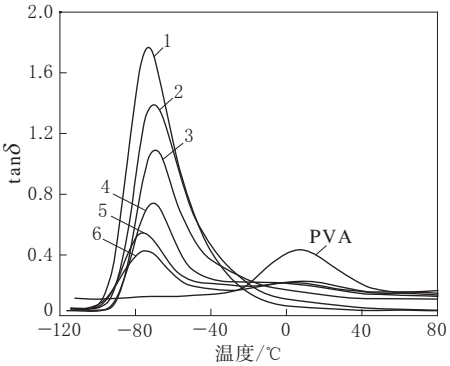


(c)5#配方

图 2 共混物中不同粒径的分散相粒子所占比例
 T_g 降低。随着 PVA 用量的增大,共混物在 0℃ 附近开始出现了转变,此为 PVA 的玻璃化转变过程,共混物在-70 和 10℃ 左右出现了 2 个损耗峰,分别对应共混物中两种聚合物的 T_g 。由此可知,PVA 和 NR 不相容。

2.3 物理性能

PVA/NR 共混物的物理性能如表 2 所示。
从表 2 可以看出,PVA/NR 共混物的邵尔 A 型硬度随着 PVA 用量的增大逐渐增大,这是由于 PVA 常温下抵抗硬物压入表面的能力比 NR



配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#;6—6#。

图 3 PVA/NR 共混物的 $\tan\delta$ -温度曲线

表 2 PVA/NR 共混物的物理性能

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔 A 型硬度/度	34	40	43	51	60	65
拉伸强度/MPa	24.10	23.81	23.21	16.92	10.20	9.23
拉断伸长率/%	1 847	1 435	1 473	1 283	891	773
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	34	50	55	62	61	58

强。随着 PVA 用量的增大,拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势,2# 和 3# 配方共混物的拉伸强度降幅较小,与 NR 胶料相差不大;当 PVA 的用量超过 15 份时,共混物的拉伸强度明显减小。这是由于 PVA 是一种水溶性聚合物,具有较强的极性和亲水性,同非极性的 NR 相容性差,当 PVA 用量较小时,环氧化天然胶乳作为界面改性剂同 PVA 进行相互作用,共混物的拉伸强度与 NR 胶料相差不大;随着 PVA 用量的增大,环氧化天然胶乳的加入难以使两者界面形成良好的结合和粘结,从而破坏了材料的整体性能,导致拉伸强度明显减小^[8]。随着 PVA 用量的增大,撕裂强度呈先增大后减小趋势,当 PVA 用量为 15 份时,共混物的撕裂强度最大。

2.4 热稳定性能

PVA/NR 共混物的 TG 和 DTG 曲线分别如图 4 和 5 所示。共混物的曲线只出现 1 个平台,可以认为是一步反应,而 PVA 曲线出现了 2 个平台,可以认为是两步反应^[9]。PVA/NR 共混物在热降解过程中的特征温度如表 3 所示,其中 T_0 为起始分解温度, T_p 为最大降解速率温度, T_f 为终止分解温度。

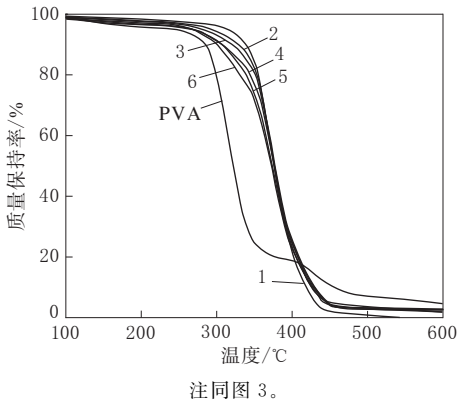


图 4 PVA/NR 共混物的 TG 曲线

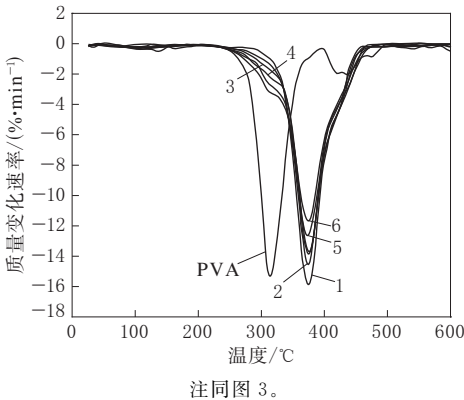


图 5 PVA/NR 共混物的 DTG 曲线

表 3 PVA/NR 共混物的热性能 ℃

项 目	配方编号						PVA
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	
T_0	347	345	344	343	337	337	293
T_p	374	375	376	375	375	375	315
T_f	407	409	412	411	410	411	347

从图 4 和表 3 可以看出:当 PVA 的用量不超过 10 份时,共混物的 3 种特征温度与 NR 胶料相差并不明显;当 PVA 的用量为 15 份时,共混物的 T_0 较 NR 胶料降低了 4℃;当 PVA 的用量为 25 份时,共混物的 T_0 较 NR 胶料降低了 10℃。这表明随着 PVA 用量的增大,共混物的氧化诱导期缩短,起始分解温度逐渐降低,热稳定性逐步减弱。

从图 5 可以看出,共混物的 T_p 无明显变化,这表明加入 PVA 后对达到最大热分解速率时的温度未产生显著影响,但最大热分解速率的逐步增大加快了热分解过程。

3 结论

通过胶乳共混法,PVA 能较好地分散于 NR 中形成稳定而均匀的共混材料,分散相粒径尺寸分布在 0.1~1.0 μm ,大部分粒径为 0.5~0.8 μm 。PVA 的加入使 NR 的 T_g 呈先升高后降低的趋势。PVA 的加入明显提高了 NR 的邵尔 A 型硬度和撕裂强度。当 PVA 的用量不超过 10 份时,共混物的拉伸强度与 NR 胶料相差不大;当 PVA 的用量超过 10 份时,共混物的拉伸强度明显减小。当 PVA 的用量不超过 10 份时,共混物的热稳定性能较 NR 胶料无显著变化;当 PVA 的用量超过 10 份时,共混物的热稳定性能开始变差,起始分解温度逐渐降低。综上可知,当 PVA 的用量不超过 10 份时,PVA 的加入能明显提高 NR 的硬度和撕裂强度,共混物的拉伸强度较 NR 胶料相差不大,热稳定性能无显著变化。

参考文献:

[1] Pukkate N,Kitai Toshiaki,Yamamoto Y,et al. Nano-matrix Structure Formed by Graft-copolymerization of Styrene onto Natural Rubber[J]. European Polymer Journal,2007,43(8): 3208-3214.

[2] Rippel M M,Costa C A R,Galembeck F. Natural Rubber Latex Modification by Sodium Polyphosphate;a SPM Study on the Improved Latex Adhension to Glass Sheet[J]. Polymer, 2004,45(10):3367-3375.

[3] 李付亚,傅和青,瞿金清,等. 改性天然胶乳研究进展[J]. 粘接,2007,28(2):34-38.

[4] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:123-125.

[5] Huang Z M,Zhang Y Z,Kotaki M,et al. A Review on Polymer Nanofibers by Elect Rospinning and their Applications in Nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2003,63(15):2223-2253.

[6] 张琳琳,邵丽,崔园园,等. PVA 复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料,2010,38(1):8-10.

[7] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2000:244-255.

[8] 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京:轻工业出版社, 1996:95-98.

[9] 江献财,董海亚,谢静思,等. 聚乙烯醇的热降解及热塑加工改性研究进展[J]. 高分子学报,2010(10):38-45.

Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol/Natural Rubber Blends

CHEN Ke^{1,2}, WANG Rui^{1,2}

(1. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China;

2. Key Laboratory of Tropical Crop Product Processing of Agriculture Ministry, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: By using epoxidized natural rubber latex as interfacial modifier, polyvinyl alcohol (PVA)/natural rubber (NR) blends were prepared by rubber-latex blend method, and the microstructure, glass-transition temperature (T_g), physical properties and thermal stability of PVA/NR blends were investigated. The results showed that, PVA could be well dispersed in NR phase, the particle size of dispersion phase was in the range of 0.1~1.0 μm , and most of the particle size was 0.5~0.8 μm . The Shore A hardness and tear strength of NR compound were significantly increased by adding PVA. As the addition level of PVA was less than 10 phr, the tensile strength of the blend was similar to that of NR compound. As the addition level of PVA increased, the T_g of the blend increased at first and then decreased. As the addition level of PVA was over than 10 phr, the tensile strength of the blend was significantly decreased, the thermal stability decreased, and the initial decomposition temperature gradually decreased.

Key words: natural rubber; polyvinyl alcohol; blend; structure; property

第五届中国(广饶)国际橡胶轮胎暨 汽车配件展览会在广饶举行

中图分类号:F273.7 文献标志码:D

由中国国际贸易促进委员会和山东省人民政府主办的第五届中国(广饶)国际橡胶轮胎暨汽车配件展览会于2014年5月15—17日在山东广饶国际博览中心举行,来自美国、德国、意大利、日本、印度等40多个国家和地区的600多家企业参展。

本届展览会共设7个展区,主要展出橡胶轮胎机械设备、轮胎翻新设备及原料、橡胶原材料、汽车配件等八大类展品,体现了橡胶轮胎以及上下游相关产业在生产技术、高科技研发、新工艺、新设备、绿色环保新型材料、新产品及测试等方面的新水平。

展会同期还举办了多场研讨会,其中由中国化工学会主办,中国国际商会山东橡胶轮胎分会、中国化工学会化工新材料专业委员会和北京工经联科技信息中心承办的“2014年中国(广饶)国际轮胎及橡胶新材料产业大会”成为一大亮点。该会议的主题是“绿色·合作·共赢”,来自轮胎及橡胶行业相关企业以及科研院所、媒体等单位的中外代表出席了会议。

中国化工学会专职副理事长兼秘书长杨元一做了“中国合成橡胶工业现状及轮胎用新产品开

发”的报告。报告称,根据世界合成橡胶生产者协会统计,2013年世界八大基本合成橡胶(SR)胶种的总生产能力为1 854.5万t,其中中国大陆499.5万t,位居世界第一。2013年我国SR总产量为297.6万t,同比增长5.3%;进口量为127.91万t,同比增长5.7%;出口量为16.31万t,同比减小约5%。他建议合理有序地进行新装置的建设,进一步完善常规产品技术的开发,加快卤化丁基橡胶、溶聚丁苯橡胶和稀土顺丁橡胶等绿色轮胎用胶种的技术开发,形成自主知识产权核心技术,根据市场需求结构的变化细分应用市场,制定与国际接轨的产品质量标准,积极开拓国际市场,实现出口国家和地区多元化,以缓解国内产能过剩的矛盾。

来自美国阿克隆大学和阿尔法科技有限公司、英国进口轮胎制造商协会、南非全国汽车零售工业协会、印度汽车轮胎制造商协会以及中国石油和化学工业规划院等的专家就高分子新技术材料的应用、轮胎商贸及再循环利用等议题进行了演讲。

通过此次展览会和研讨会,加强了企业与企业及企业与企业间的沟通,使企业更加了解橡胶轮胎行业的现状及发展方向,洞悉轮胎开发的前沿技术,达到了上下游产业之间交流沟通的目的。

(本刊编辑部 储民田军涛)